



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER SATURADO		
TIPO	LIGAÇÃO QUÍMICA CARACTERÍSTICA	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO
POLIÉSTER	$\begin{array}{c} -C- \\ \\ O \end{array}$	$HO-R-OH + HOOC-R'-COOH \longrightarrow$ $HO(-R-OCO-R'-COO)_nH + H_2O$



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER SATURADO

**COMPARAÇÃO
ENTRE
ÁCIDOS GRAXOS
E
ÓLEOS
NA
PREPARAÇÃO
DE
RESINAS
ALQUÍDICAS**

OS ACIDOS GRAXOS APRESENTAM AS SEGUINTE VANTAGENS:

- ✓ Menor tempo de processamento.
- ✓ Eliminação de reações secundárias que ocorrem durante a alcoólise.
- ✓ Possibilidade de obter polímeros com maior peso molecular médio, associado à uma distribuição mais estreita.

OS ACIDOS GRAXOS APRESENTAM AS SEGUINTE DESVANTAGENS:

- ✓ Custo mais elevado.
- ✓ Estocagem mais crítica
 - ✓ Mais corrosivos
 - ✓ Tendência ao escurecimento.
- ✓ Menor disponibilidade.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

**FORMULAÇÃO DE
RESINAS
ALQUÍDICAS E POLIÉSTERES
USANDO
A PLANILHA DE CÁLCULO**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

- Base para as lacas acrílicas
- Devido às suas excelentes propriedades:
 - Pintura para substratos plásticos
 - Repintura automotiva.
 - Demarcação rodoviária
- Formam filmes através de evaporação do solvente
- Não existe mudança de natureza química durante a secagem.
- Homopolímero poli (metacrilato de metila).

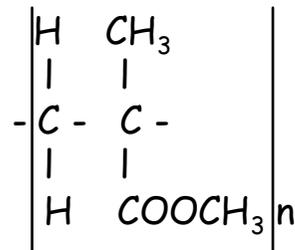


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS



- Polímero caracterizado por alta alta dureza.
- Excelente resistência à intempérie
- Necessita ser plastificado externamente e/ ou internamente
 - Flexibilidade à laca
 - Evitar trincamento
 - Melhorar a aderência sobre a tinta de fundo
- Ftalato de butila
- Butil-acrilato → **(Copolímero)**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

- Condições de polimerização do poli (metacrilato de metila):
 - Iniciador: peróxido de benzoila.
 - Temperatura: 90 a 110°C.
 - Solvente: mistura de tolueno /cetonas.

- Polímero com alto peso molecular (em torno de 90.000)
 - Concentrações baixas de iniciador (0,2% a 1,0% do peso do iniciador).



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

- Distribuição de peso molecular o mais estreito
 - Maximizar as propriedades do polímero.
 - Todo o monômero
 - Todo o solvente
 - Maior parte do iniciador
 - São adicionados e aquecidos juntos.
- Polimerização feita à temperatura de ebulição do solvente
- Baixo teor de sólidos (30 - 40%)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS

Demarcação Rodoviária, Verniz para Pedra, Tintas para Botijão de Gás

COMPOSIÇÃO	% EM PESO
Tolueno	33,00
BA	12,00
ESTIRENO	47,00
AA	1,40
Peróxido Benzoila	0,56
Tolueno	2,30
Peróxido Benzoila	0,07
Tolueno	2,30
Peróxido Benzoila	0,07
Tolueno	1,30
Total	100,000

ESPECIFICAÇÃO	VALORES
% Sólidos	60
Volátil	Tolueno
Viscosidade	Z5 - Z6
Índice de Acidez	Máximo 13
Maior solubilidade em solventes alifáticos	

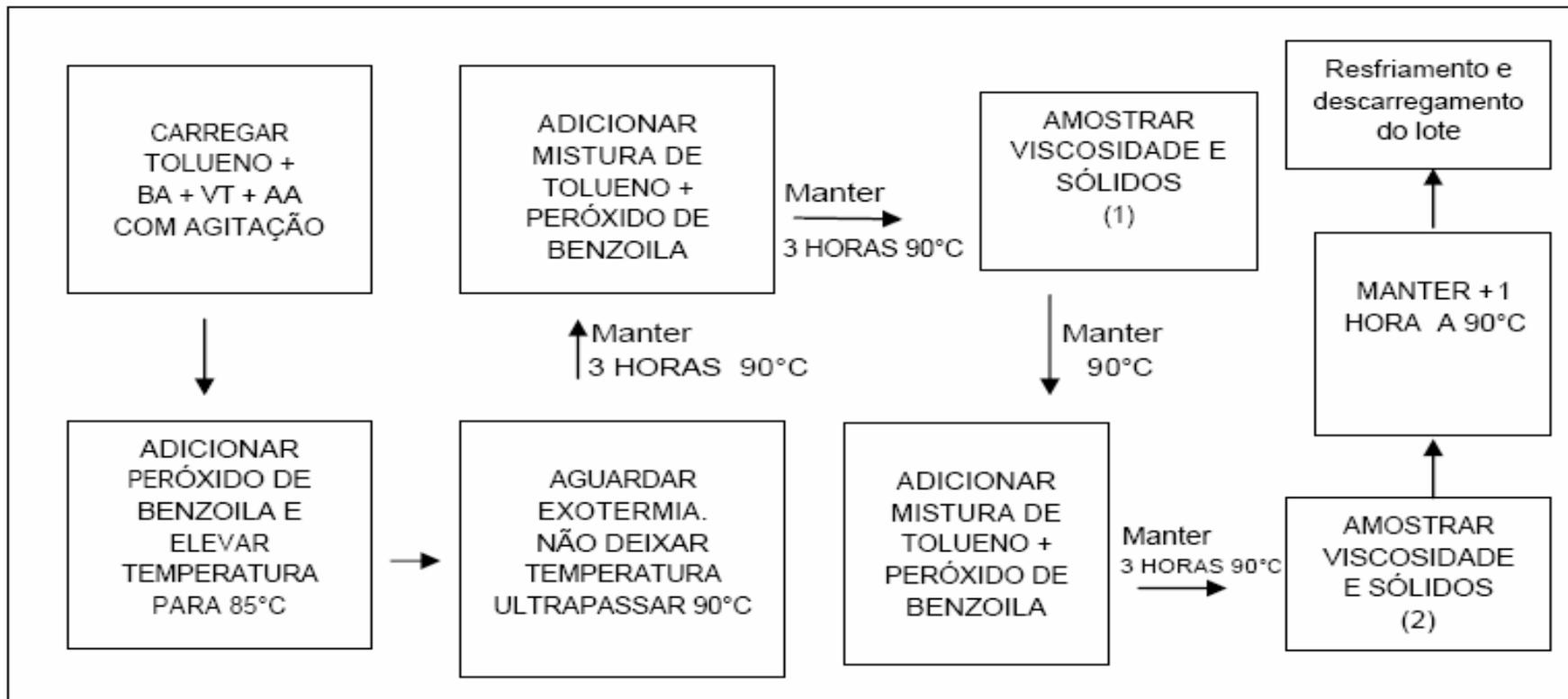


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOPLÁSTICAS

Processo de Resina Acrílica Termoplástica





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS:

1. Maiores sólidos de aplicação quando comparadas com as lacas.
2. Solventes mais baratos que aqueles usados em lacas.
3. Excelente aspecto do revestimento curado.
4. Excelente resistência química a solventes.
5. Grande variedade de monômeros acrílicos disponíveis,
 - Diferentes composições monoméricas
 - Associadas à disponibilidade de diferentes agentes reticulantes
 - Esmaltes com propriedades e características de amplo espectro de uso



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

EFEITO DOS MONÔMEROS NAS PROPRIEDADES DOS REVESTIMENTOS

PROPRIEDADE	MONÔMERO
■ Durabilidade nas intempéries	✓ Acrilatos e metacrilatos
■ Dureza	✓ Metacrilato de metila
	✓ Estireno
	✓ Vinil Tolueno
	✓ Acrilamida e metacrilamida
	✓ Ácidos acrílico e metacrílico.
■ Brilho	✓ Estireno
	✓ Vinil Tolueno
	✓ Outros radicais aromáticos.
■ Retenção de cor	✓ Acrilatos e metacrilatos
■ Flexibilidade	✓ Acrilato de etila
	✓ Acrilato de butila
	✓ Acrilato de 2-etil-hexila
■ Resistência a solvente	✓ Acrilonitrila
	✓ Acrilamida e metacrilamida.
■ Resistência à água.	✓ Estireno
	✓ Vinil Tolueno
	✓ Metacrilato de metila
■ Resistência a detergentes e névoa salina	✓ Estireno
	✓ Vinil Tolueno
■ Resistência a amarelecimento	✓ Acrilatos e metacrilatos de cadeia curta.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS:

6. Cura revestimento entre o polímero acrílico e o agente reticulante
7. Temperaturas ao redor de 150°C e tempos de 30 minutos.
8. Monocomponente:
 - Resina e o reticulante estão juntos na mesma embalagem
 - Temperatura ambiente não existe reação entre eles.
9. Bicomponente:
 - Estrutura tridimensional à temperatura ambiente ou a baixa temperatura:
 - Resina acrílica hidroxilada + isocianato polifuncional ;
 - Resina e o reticulante estão separados por embalagens diferentes.

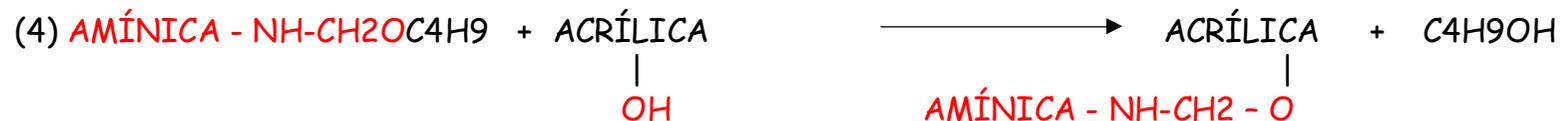


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

ACRÍLICO TERMOCURÁVEL - CURA DE UM SISTEMA MONOCOMPONENTE





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

REAÇÕES COM ISOCIANATOS

1. Reações do grupos carboxila e hidroxila presentes na resina acrílica.
2. Os grupos isocianatos podem ser:
 - Aromáticos (diisocianato detolileno TDI)
 - Alifática (hexileno diisocianato, diisocianato de isoforona HDI IPDI)
 - Alifático (CYCLO ALIPHATIC DIISOCYANATE - Desmodur W).
3. Aromáticos não podem ser usados nas tintas onde a resistência à intempérie e a estabilidade da cor sejam propriedades desejadas.



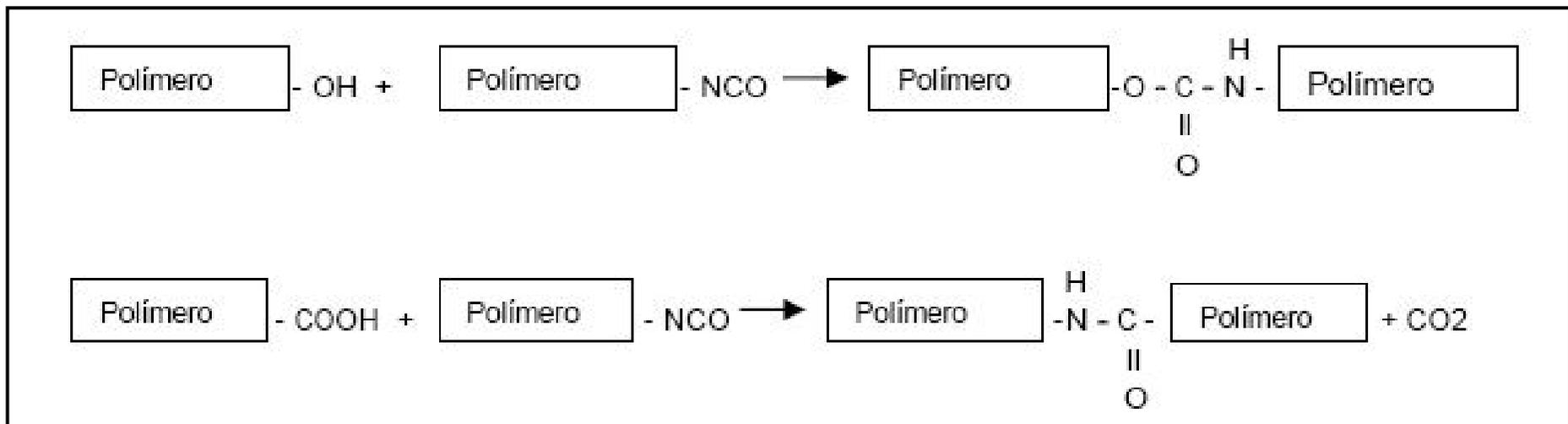
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

REAÇÕES COM ISOCIANATOS

- Os sistemas acrílico-uretânicos promovem revestimentos de excelentes características com cura à temperatura ambiente ou a baixa temperatura.
- São sistemas de dois componentes e apresentam a seguinte reação de cura:





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS REAÇÕES COM ISOCIANATOS

6. As quantidades dos dois componentes são determinadas de forma estequiométrica;
7. A relação NCO: OH pode variar entre 1: 1,25.
8. O componente uretânico é uma solução do aduto em solventes adequados e isentos de umidade.
9. Os dois componentes são misturados antes da aplicação
10. Pot life da mistura pode variar de 6 a 24 horas.
11. A cura é feita à temperatura ambiente ou através de um forneio a baixa temperatura.
12. O revestimento apresenta excelente aderência sobre uma variedade de substratos:
 - Metais, plásticos, madeira, concreto.

COMMERCIAL NAME	ISOCYANATE	TYPE	CLASS	SUPPLY FORM
DESMODUR N75	1,6 HEXNANODIOL DIISOCYANATE	HDI-Biuret	ALIPHATIC	75% MPA/X
DESMODUR L75	TOLUENE DIISOCYANATE	TDI Adduct	AROMATIC	75% EA



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS TERMOCURÁVEIS

Repintura Automotiva - 2 Componentes - Isocianato Alifático

COMPOSIÇÃO	% EM PESO
Xileno	50,00
BA	4,9
ESTIRENO	9,8
AA	0,98
HEMA	2,45
MMA	30,87
Peróxido Benzoila	1,0
Total	100,000

ESPECIFICAÇÃO	VALORES
% Sólidos	50
Volátil	Xileno
Viscosidade	W - Y
Índice de Acidez	Máximo 15
% OH sobre solução resina	0,32
Maior DOI e melhor FLOW	



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMULAÇÃO DE RESINAS ACRÍLICAS USANDO A PLANILHA DE CÁLCULO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR RADIÇÃO ULTRAVIOLETA



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

DEFINIÇÕES

- Entende-se por cura UV a conversão instantânea de um líquido reativo em um filme sólido com uso de radiação UV
- Materiais curáveis por radiação: acrilatos (UV e EB) e metacrilatos (melhor com EB).
- Solventes reagem (acrilados)
- Fotoiniciadores: 250 - 400 nm



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

VANTAGENS DA CURA UV

- Baixo Aquecimento
- Opções variadas de formulações para UV
- Velocidade de cura
- Tamanho compacto da linha de pintura
- Qualidade de cura

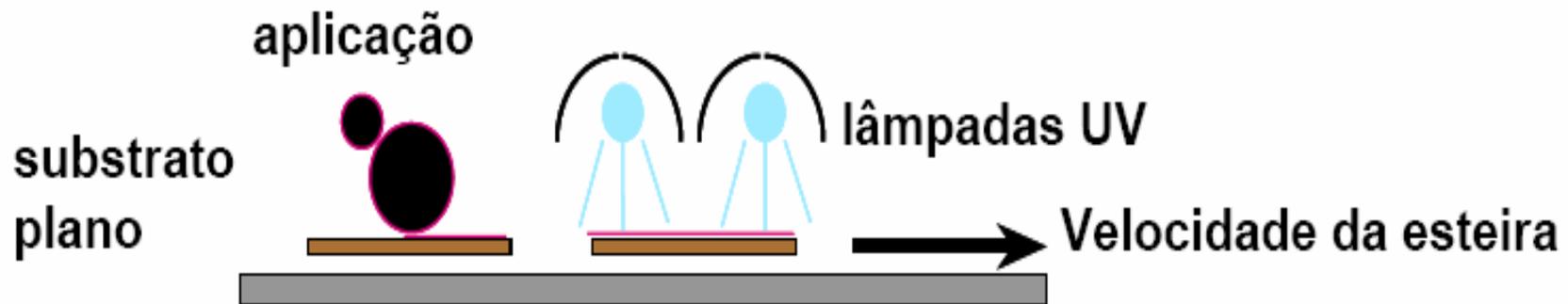


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMO DE CURA POR UV

VANTAGENS DA CURA UV



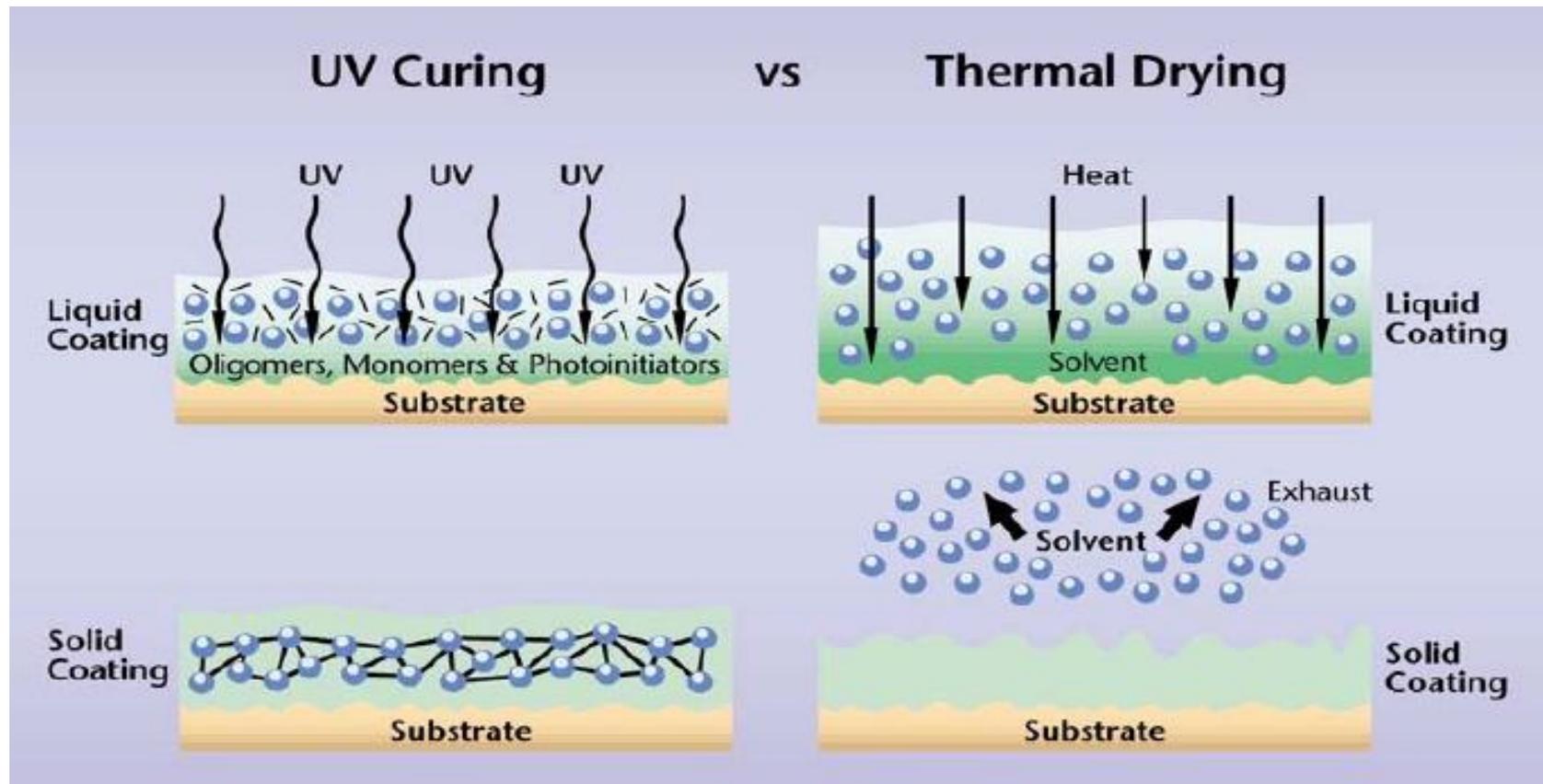
Polimerização em segundos!!



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

VANTAGENS DA CURA UV





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

DESVANTAGENS DA CURA UV

- Toxidez dos componentes da lâmpada (Hg)
- Exposição à radiação
- Manuseio das matérias-primas (proteção especial para olhos e pele - EPI's)
- PINTURA DE PAINÉIS PLANOS





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

TIPOS DE ACABAMENTOS UV

1. Epoxi acrilado
2. Uretano acrilado
3. Poliéster acrilado
4. Poliéster insaturado



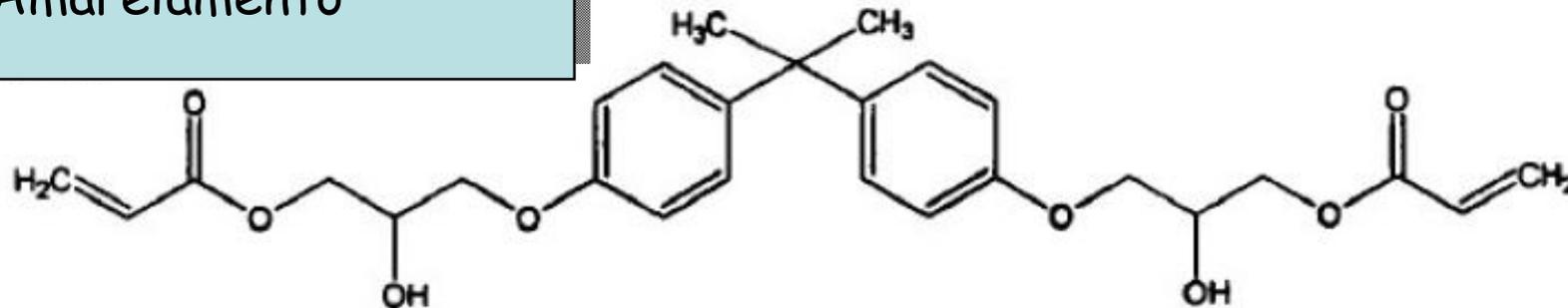
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMO DE CURA POR UV

EPÓXI ACRILADO AROMÁTICO DIFUNCIONAL

1. Alta reatividade
2. Brilho elevado
3. Alta viscosidade
4. Flexibilidade limitada
5. Amarelamento





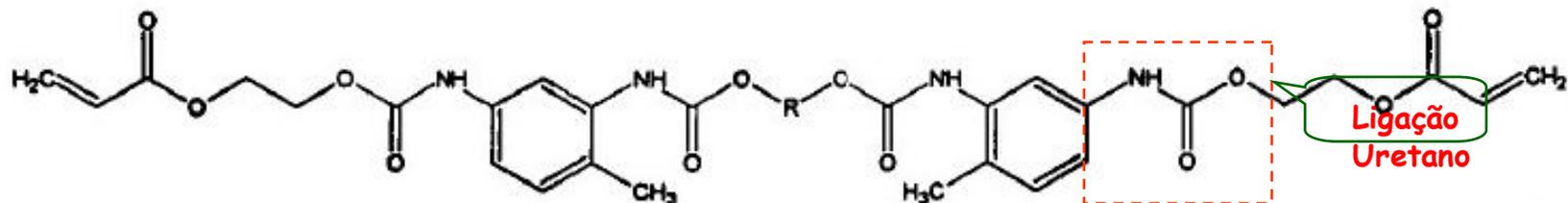
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMO DE CURA POR UV

URETANO ACRILADO

1. Funcionalidade de 1 a 6.
2. Maior funcionalidade, maior reatividade
3. Menor funcionalidade, menor reatividade



R = polioli



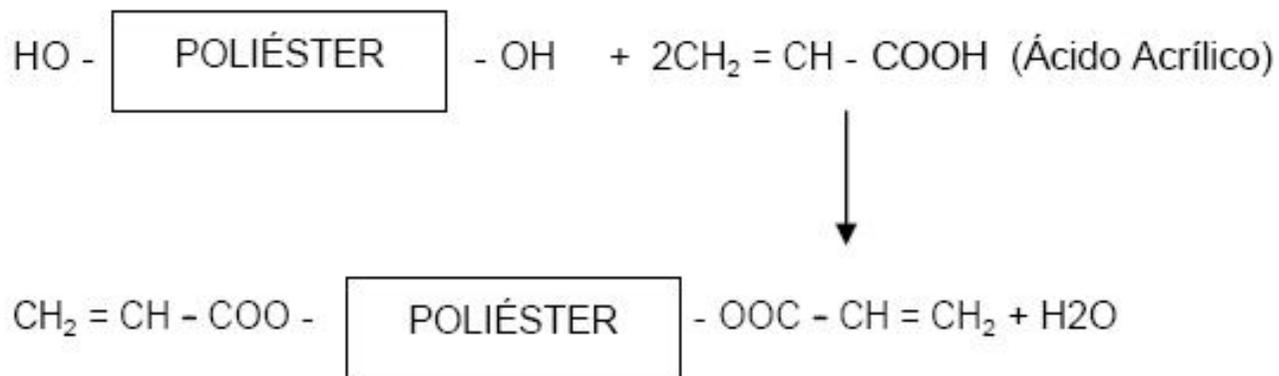
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER ACRILADO PERFIL DO POLÍMERO

- ❑ A introdução da insaturação é feita pela reação dos ácidos acrílico ou metacrílico com grupos hidroxila do poliéster saturado.
- ❑ As resinas poliésteres saturadas são produtos de reação de diácidos e poliálcoois, sendo a esterificação a reação básica.

Preparação do Poliéster Acrilado:





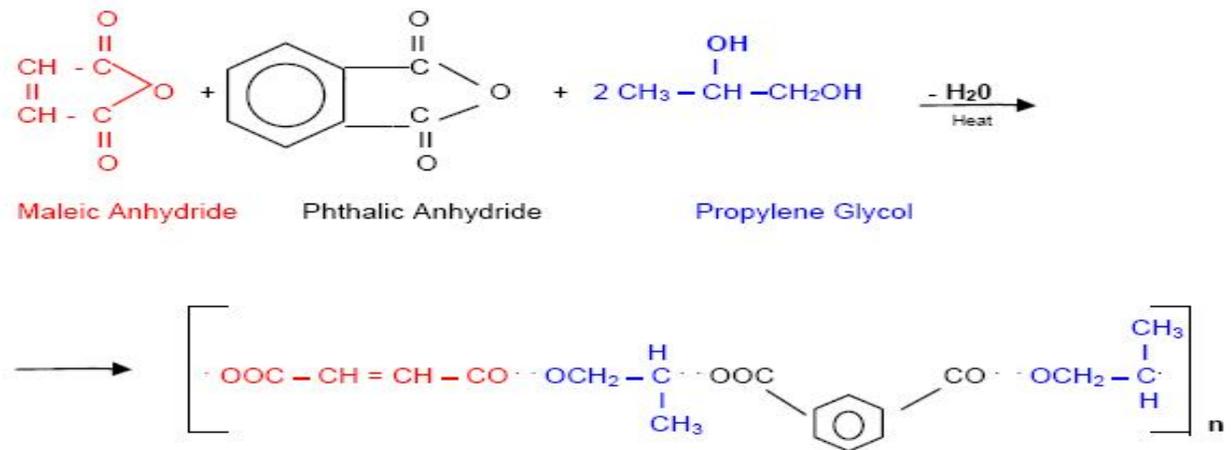
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

- O maior uso dos poliésteres insaturados curados por UV
 - Revestimento de madeira
 - Massas e acabamentos.

- Propiciam revestimentos:
 - Duros
 - Resistentes a riscos e a solventes.
 - Deficientes em resistência química.
 - Aspecto é excelente.

**POLIÉSTER
INSATURADO**





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

FUNDAMENTOS DE UM REVESTIMENTO DE CURA POR UV:

1. Ocorrência de reações químicas entre o polímero da tinta e o solvente da mesma **através da ação da energia radiante.**
2. O polímero e o solvente reagem entre si através de **insaturações do tipo $C = C$.**
3. A reação ocorre após a **aplicação da tinta** e sob a ação de **energia radiante.**
4. O solvente fica, portanto, **incorporado ao revestimento** tornando-se um polímero com estrutura tridimensional insolúvel e termofixo.
5. **Aproveitamento de 95% da tinta durante a cura por UV** enquanto que na maioria das tintas líquidas, seja de secagem ao ar ou estufa, o solvente é perdido por evaporação.
6. Sistema bastante similar a qualquer tinta líquida: **veículo (resina), pigmentos, cargas e solvente (no caso, monômero).**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

FUNDAMENTOS DE UM REVESTIMENTO DE CURA POR UV:

7. Necessidade de adicionar à composição da tinta uma substância sensível a radiação UV: o chamado **fotoiniciador**.
8. O fotoiniciador é transformado em **radicais livres** através da ação da luz UV.
9. Estes radicais livres **iniciam a polimerização** através das insaturações do solvente (monômero) e da resina por um mecanismo denominado **adição das duplas ligações**.
10. A luz ultravioleta deve penetrar no revestimento para transformar o **fotoiniciador em radicais livres**.
11. Para que isto ocorra, há necessidade de duas condições:
 1. **A luz ultravioleta deve ter energia suficiente**
 2. **O revestimento não deve ser opaco.**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

FUNDAMENTOS DE UM REVESTIMENTO DE CURA POR UV:

12. **A velocidade de cura por UV depende**
 1. Da velocidade de geração de radicais livres
 2. Das características da fonte de radiação (lâmpada UV)
 3. Sistema de foto-iniciador escolhido.

13. **A inibição pelo oxigênio do ar pode ser diminuída através do uso de aminas terciárias alifáticas.**

14. **A cura de revestimentos espessos e/ou pigmentados é bastante difícil.**
 - O uso de lâmpadas de alta intensidade, também denominadas de alta pressão
 - Em associação com uma mistura adequada de iniciadores
 - Podem minimizar o problema.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMO DE CURA = SUCESSÃO DE ETAPAS:

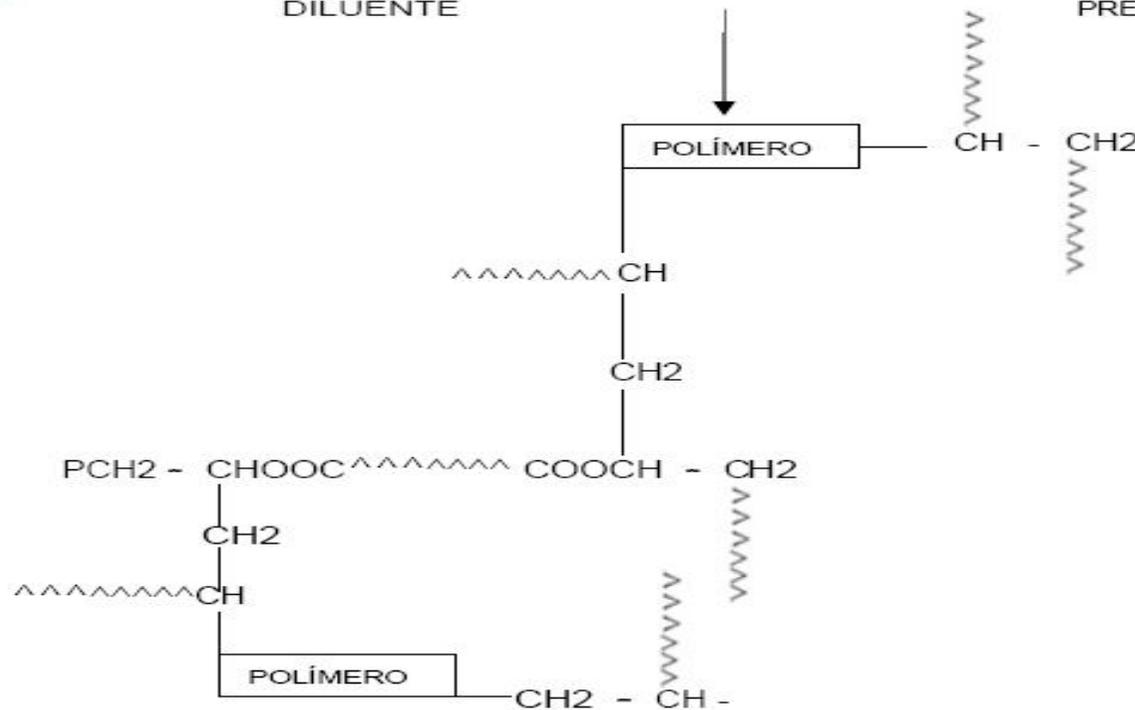
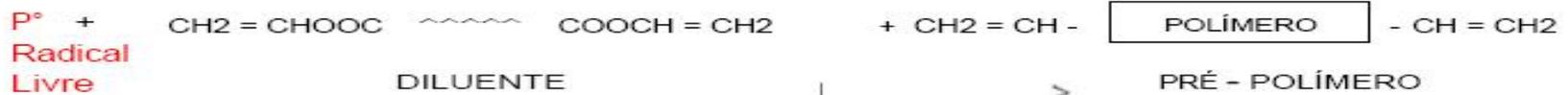
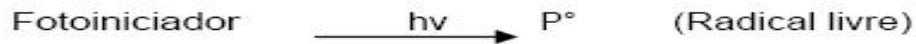
1. Formação de radicais livres através da decomposição do fotoiniciador quando exposto a radiação UV (radiação com comprimento de onda entre 200 e 400 nanômetros).
2. Os radicais livres reagem com as duplas ligações da resina e do solvente, formando espécies propagadoras.
3. As espécies propagadoras dão origem à polimerização e, como consequência, à cura através da formação de ligações cruzadas.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMO DE CURA = SUCESSÃO DE ETAPAS:





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS

1. **POLÍMEROS INSATURADOS.**
2. **Através das insaturações** que haverá a reação com o solvente reativo (também insaturado).
3. Forma mais comum de se **introduzir insaturações nos polímeros**
 1. **Através de uma reação controlada com monômeros acrílicos**
4. Polímero reativo -> **risco de GELIFICAÇÃO**
 - INIBIDORES** - fundamental para se evitar GELIFICAÇÃO.
 - Os inibidores mais comuns são;**
 - Hidroquinona
 - Metoxi-metil hidroquinona
 - P-Benzoquinona
 - Mono-t-butil hidroquinona
 - P-t-Butil catecol



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

CARACTERÍSTICAS FUNDAMENTAIS

5. Utiliza fonte artificial de radiação UV
6. A Indústria Moveleira é a maior consumidora dessa tecnologia, com cerca de 60% de consumo da produção de produtos UV.
7. Utilização em peças planas e painéis
8. Indústria Gráfica em segundo lugar com 25%.



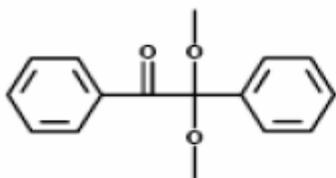
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

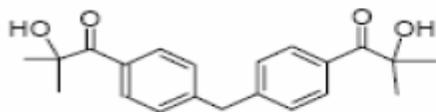
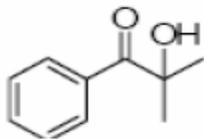
POLÍMEROS DE CURA POR UV

PRINCIPAIS FOTO-INICIADORES

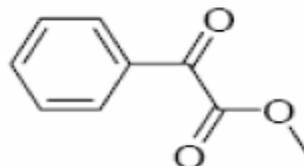
Benzildimethylketal (BDK)



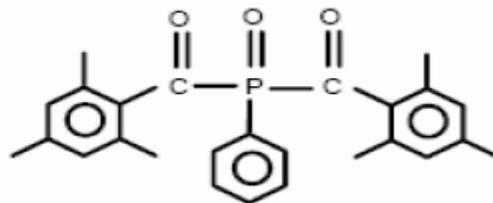
α -Hydroxyketone



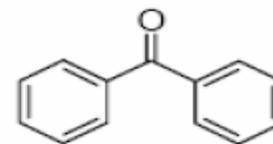
Phenylglyoxylate



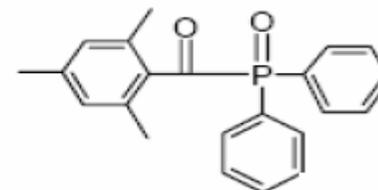
Bisacylphosphineoxide (BAPO)



Benzophenon



Monoacylphosphineoxide (MAPO)



...



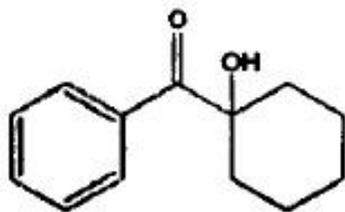
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

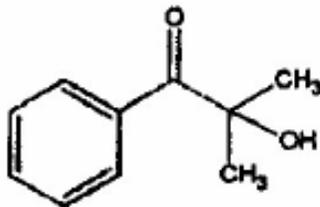
POLÍMEROS DE CURA POR UV

PRINCIPAIS FOTO-INICIADORES

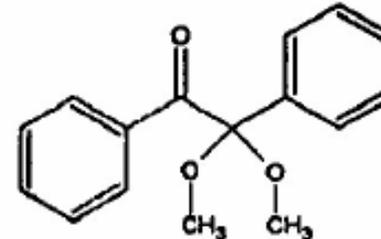
- ☐ 250 - 400 nm
- ☐ Clivam diretamente



Irgacure 184
Esacure KS 300



Darocur 1173
Esacure KL 200



Irgacure 651
Esacure KB1



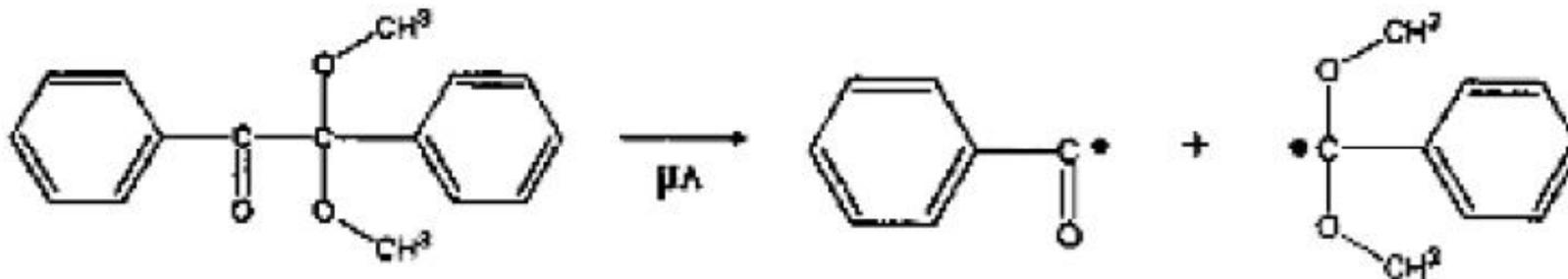
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

PRINCIPAIS FOTO-INICIADORES

- 250 - 400 nm
- Clivam diretamente





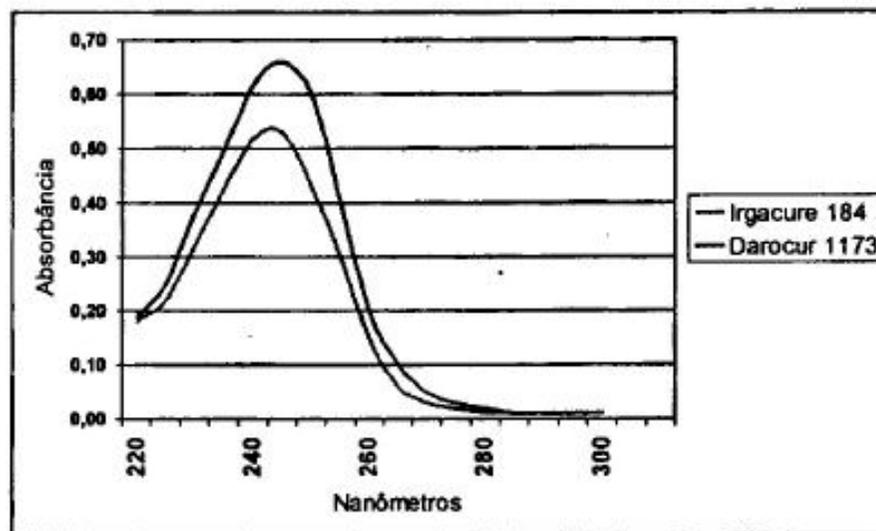
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

PRINCIPAIS FOTO-INICIADORES

- ☐ 250 - 400 nm
- ☐ Curva de absorbância para Foto-iniciadores





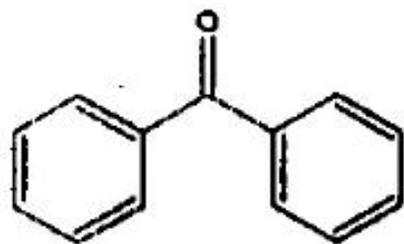
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

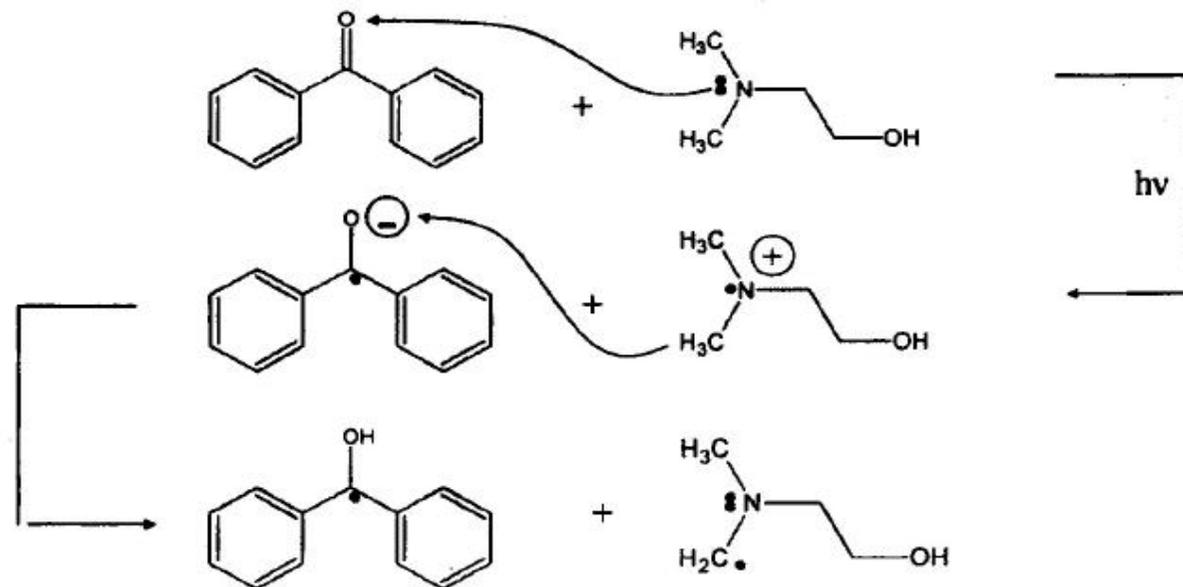
POLÍMEROS DE CURA POR UV

PRINCIPAIS FOTO-INICIADORES

- 250 - 400 nm
- Não clivam diretamente



benzofenona



- Benzofenona na presença de uma amina (DMEA)



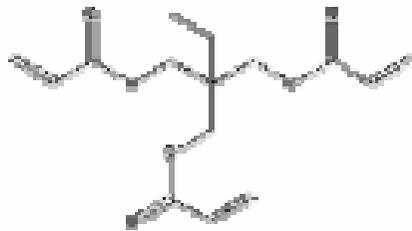
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

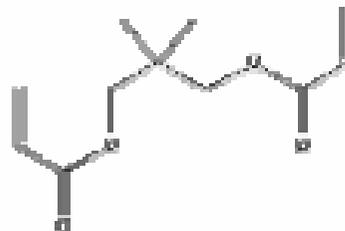
POLÍMEROS DE CURA POR UV

PRINCIPAIS DILUENTES DOS POLÍMEROS DE CURA POR UV

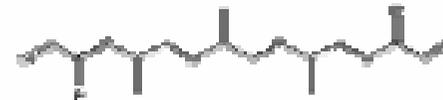
- Principais Diluentes Reativos (monômeros insaturados)



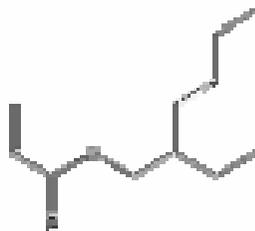
Trimetilpropano triacrilado (TMPTA)



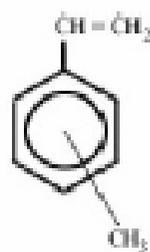
Neopentilglicol diacrilado (NPGDA)



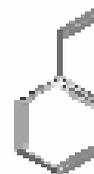
Tripropilenoglicol diacrilado (TPGDA)



Acrilato de 2 etilhexila



Vinil Tolueno (VT)



Estreno (STY)



Hexanediol diacrilado (HDODA)

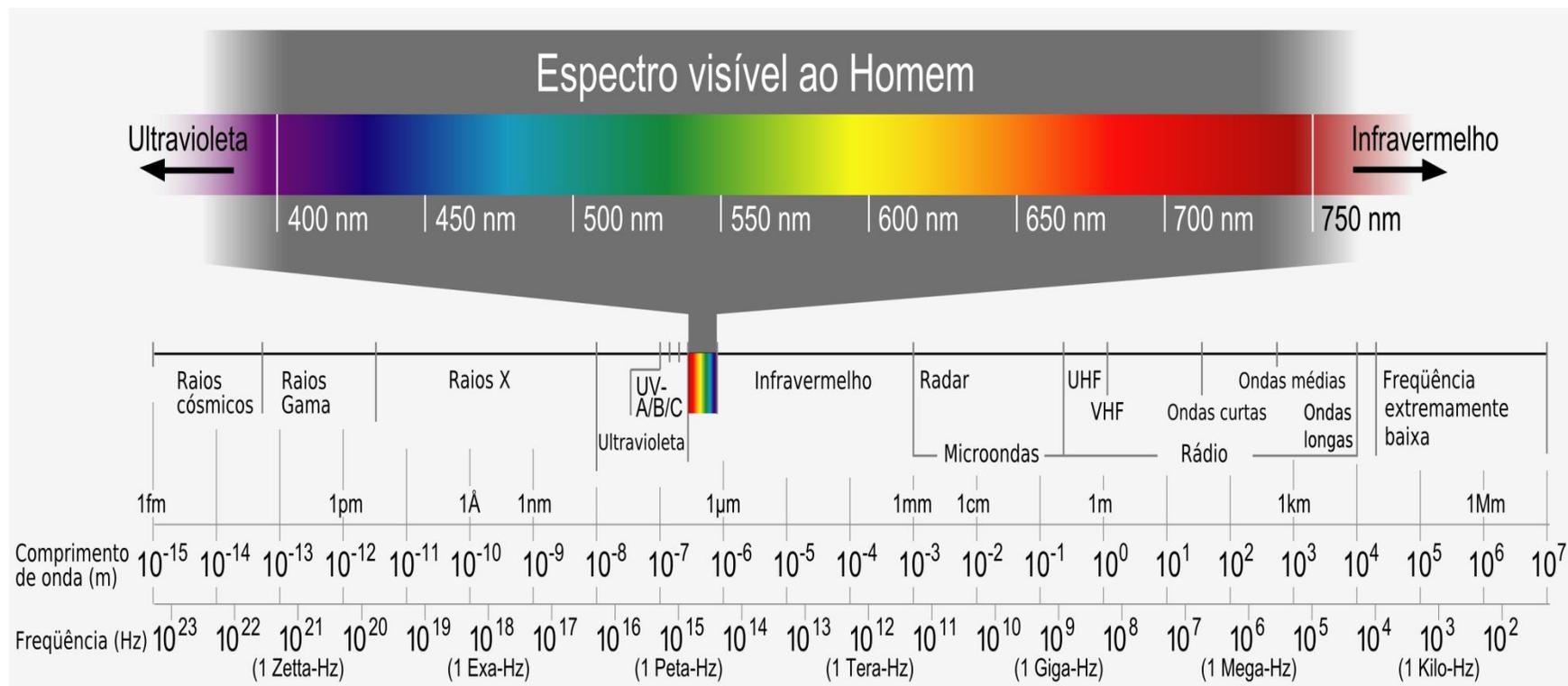


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

O ESPECTRO ELETROMAGNÉTICO



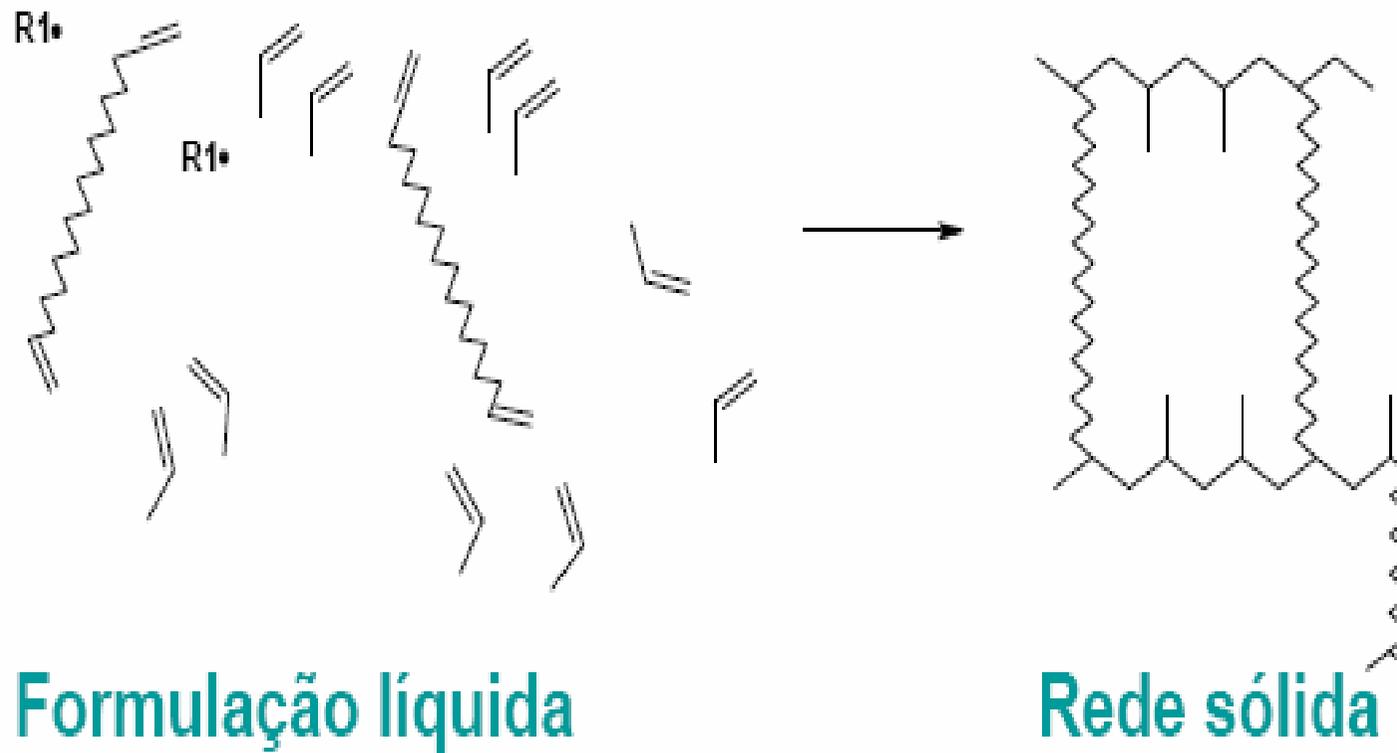


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLÍMEROS DE CURA POR UV

CURA POR UV

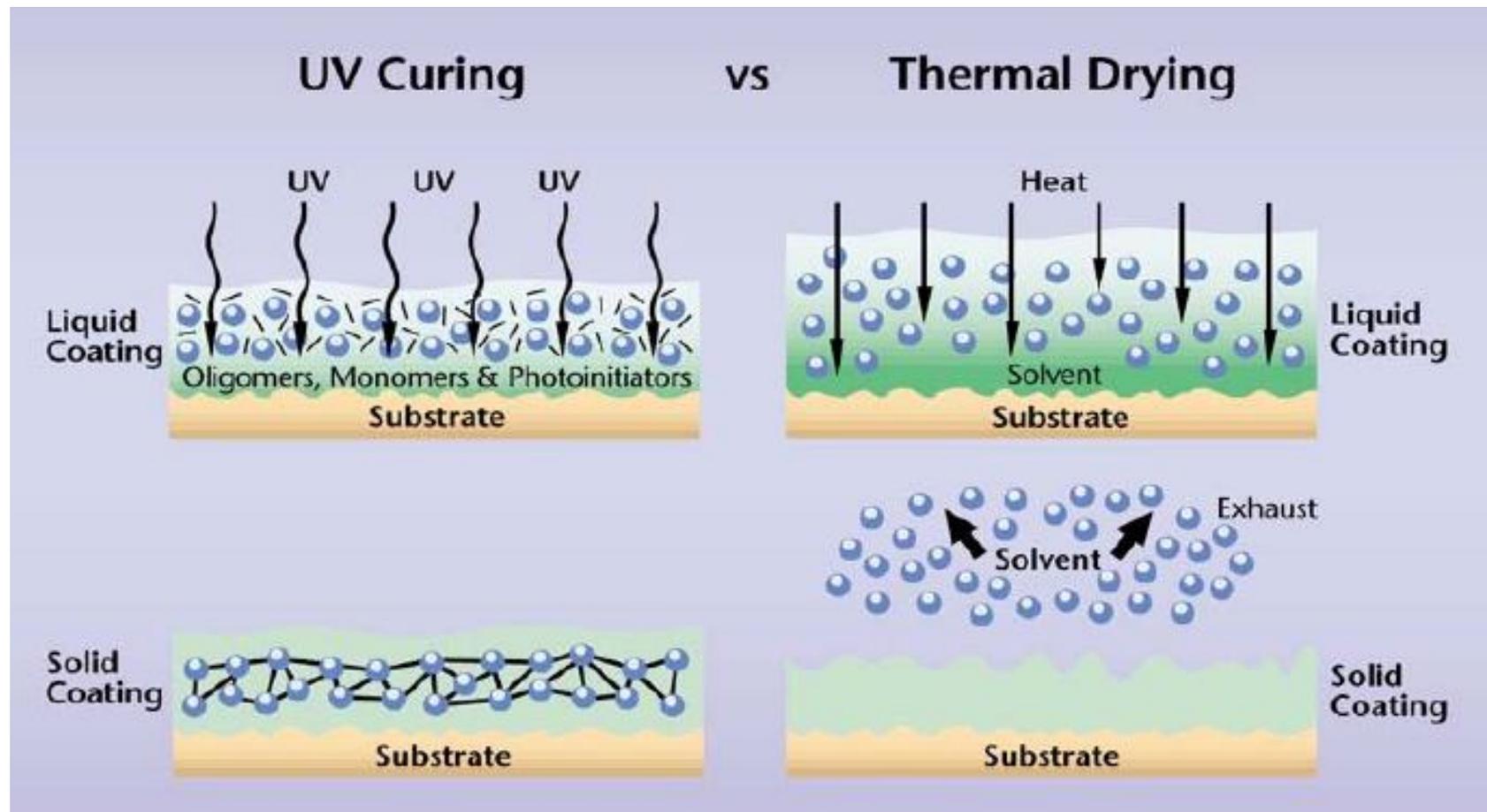




MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

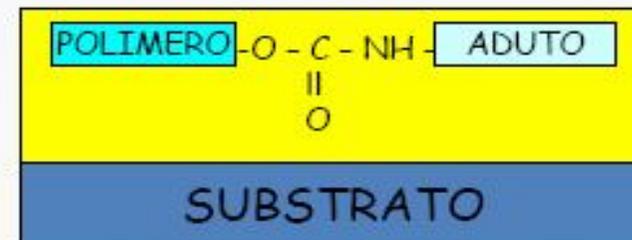
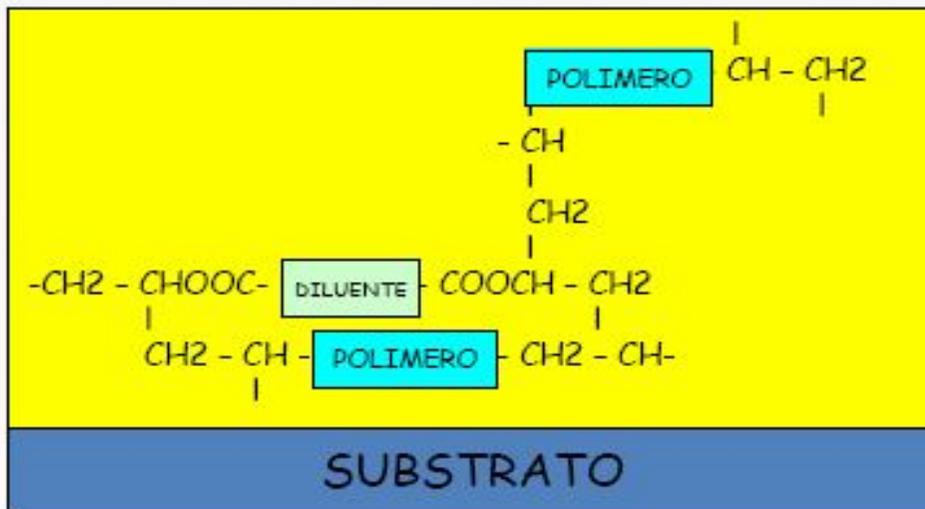
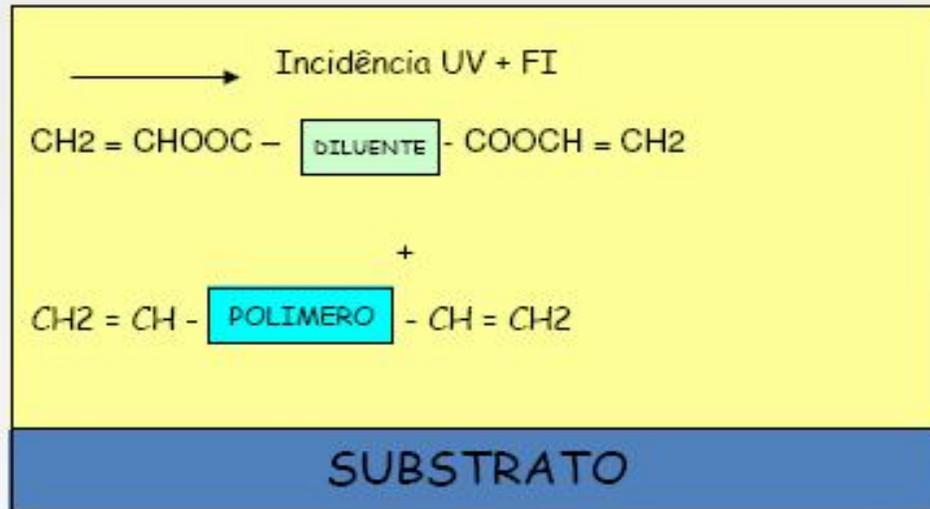
MECANISMO DE CURA POR UV



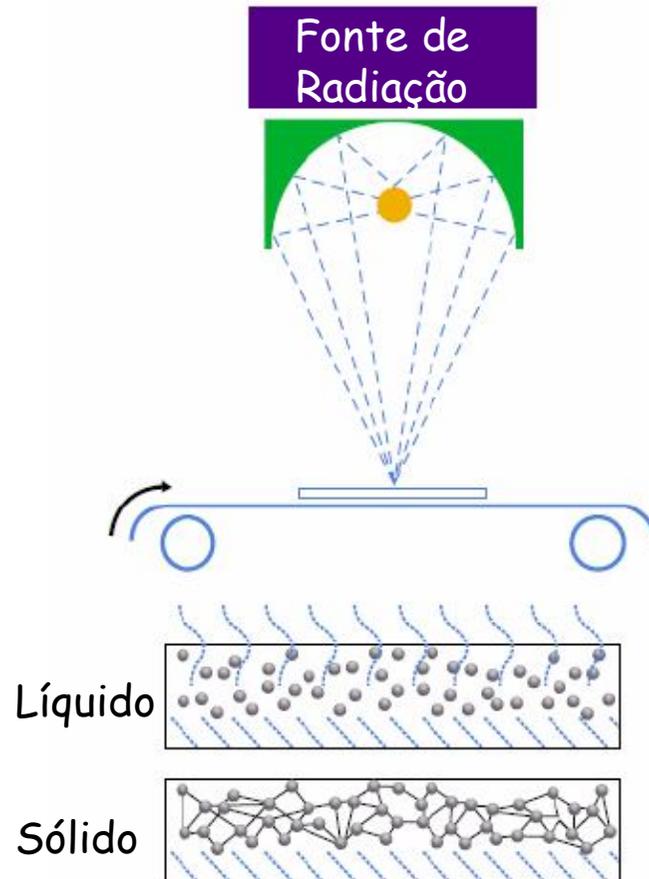


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS



ESCOLHA DO FOTOINICIADOR



MECANISMO	<ul style="list-style-type: none"> • Radical livre • Catiônico
ESTADO FÍSICO	<ul style="list-style-type: none"> • Líquido • Sólido
APLICAÇÃO	<ul style="list-style-type: none"> • Transparente • Pigmentado
PROFUNDIDADE DE CURA	<ul style="list-style-type: none"> • Camada espessa • Camada delgada



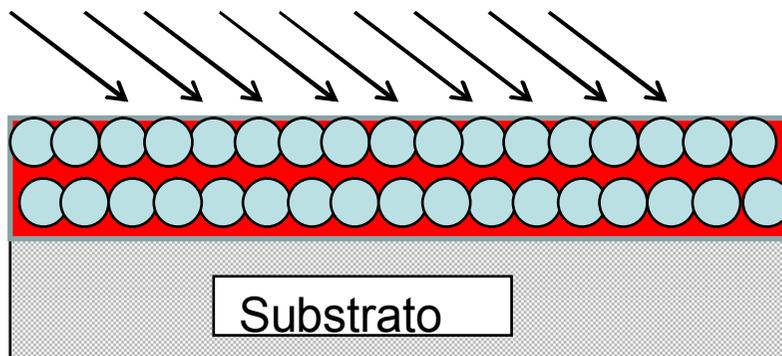
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

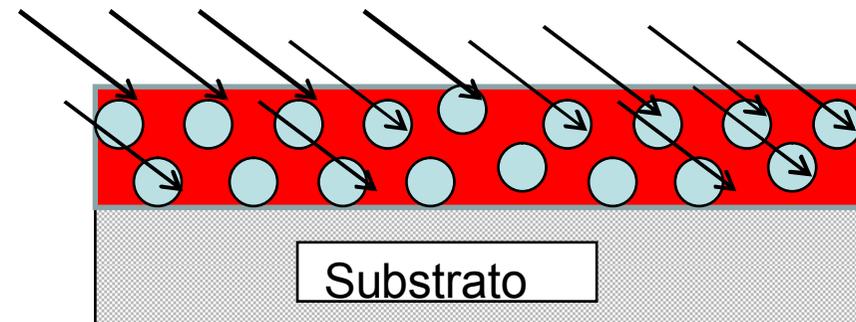
FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

- Teor de fotoiniciador em função da espessura do filme

Alta espessura com
muito fotoiniciador



Conciliar espessura elevada
com menos fotoiniciador





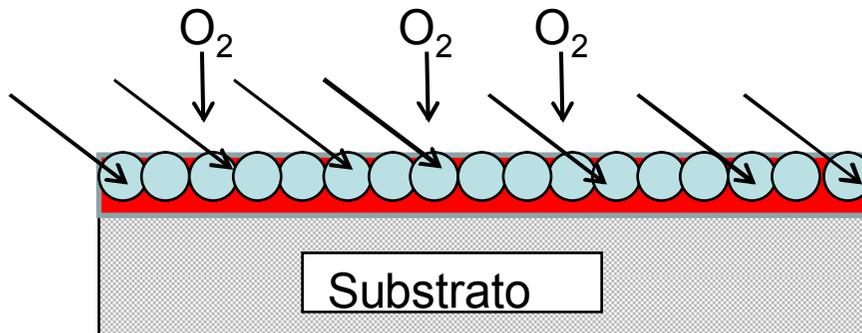
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

- ❑ Inibição de cura através da influência da molécula de oxigênio
 - ❑ Uso de benzofenona / amina para minimizar a atuação do O_2

Relação 2:1 entre benzofenona e a amina.



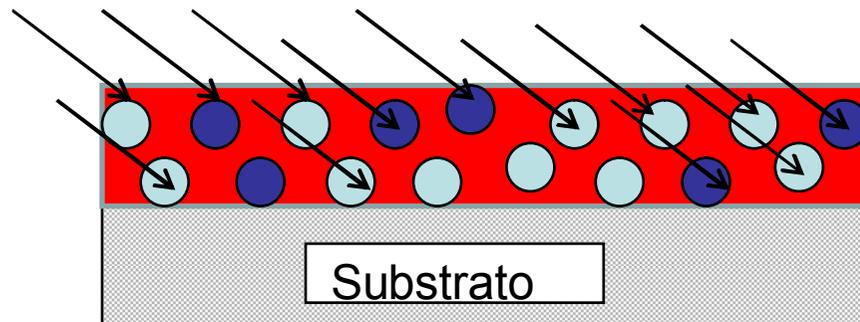


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

- Presença de pigmentos, cargas e aditivos opacos à radiação UV
- Pigmentos e Cargas
 - TiO_2 / Carbon Black
 - Silica / Barita
- Absorvedores de UV





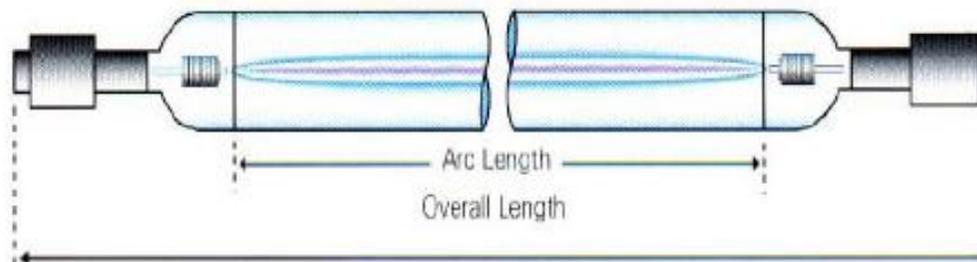
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

□ Potência da Lâmpada

- Define o fluxo de radiação para o processo de cura (w/cm ou w/polegada)
- Lâmpada mais usada: 80 w/cm.





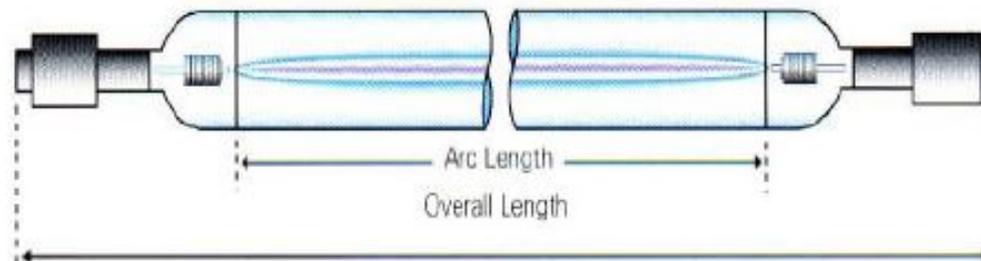
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

☐ Detalhes da lâmpada

- ☐ Arco de mercúrio de média pressão
- ☐ Corpo em quartzo
- ☐ Tamanhos:
 - ☐ 35 mm de arco - 1200 W até 2,3 m de arco - 24000 W
- ☐ Temperaturas 600°C - 900°C





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

•Faixas de UV geradas



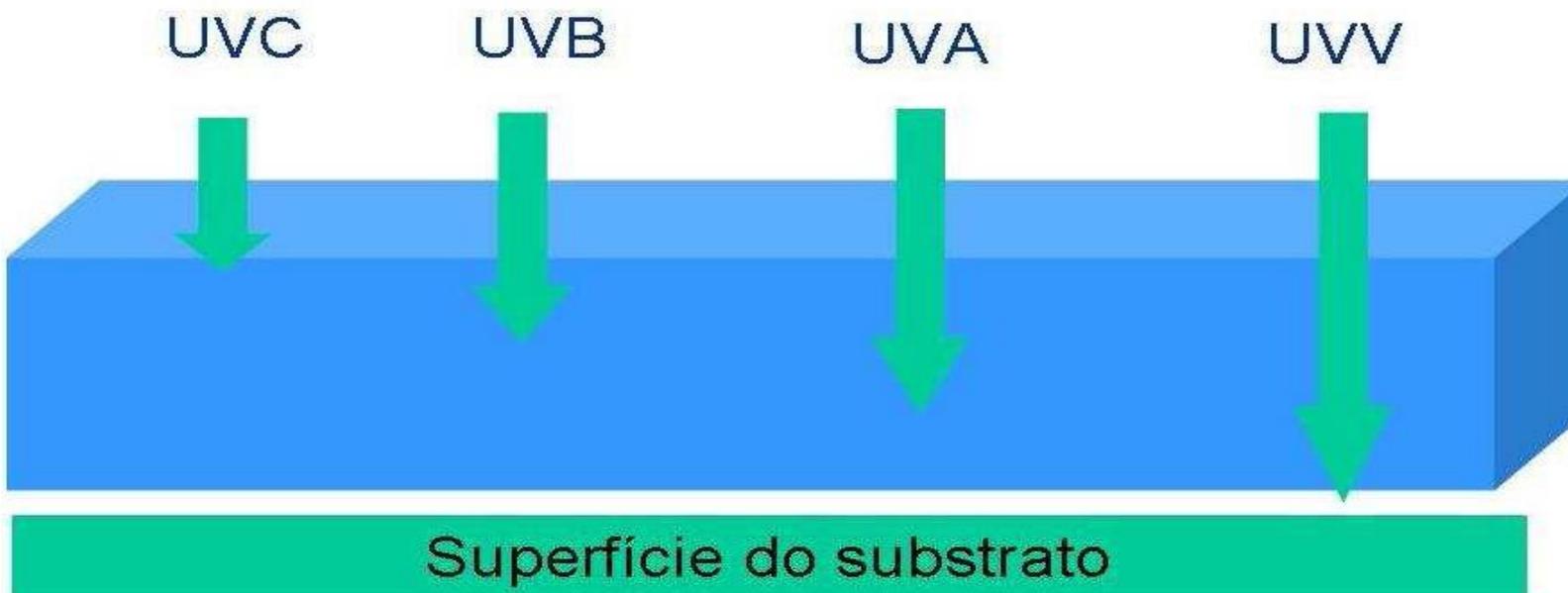


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE INFLUENCIAM NA CURA POR UV

☐ Poder de Penetração das faixas de UV



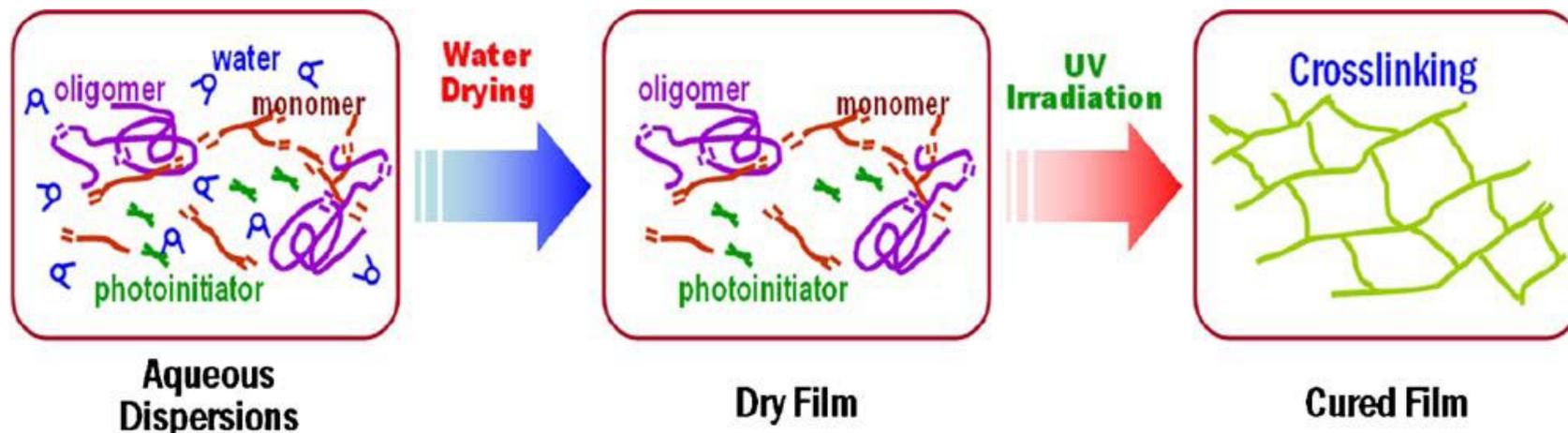


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

Processo de cura em WB UV

-Sistema UV base d'água





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

Ultravioleta e os 5 E's

e⁵

efficient
enabling
economical
energy savings
environmentally friendly





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI - ACRILADO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI ACRILADO - PERFIL DO POLÍMERO

1. Reação de **resinas epóxi com ácido acrílico** ou metacrílico.
2. Resinas epóxi obtidas a partir do **Bisfenol A - DER331** (equivalente epóxi = 182 - 192).
3. Reação entre o **grupo glicidila da resina epóxi** e o **grupo carboxílico do ácido acrílico** ou metacrílico.
4. Reação entre os **grupos hidroxila do epóxi** e **carboxila do ácido acrílico** deve ser evitada.
5. Uso de catalisadores que favorecem a reação através do grupo glicidila
 1. **Origem aniônica (aminas terciárias)**
 2. **Origem catiônica (octoato de zircônio).**
6. A quantidade de catalisador varia entre **1 e 2% do peso dos reagentes.**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI ACRILADO COMPONENTES TÍPICOS PARA OBTENÇÃO DO POLÍMERO

1. Resina epóxi Bisfenol A - DER331 (equivalente epóxi = 182 - 192): 1 mol.
2. Acido Acrílico: 0,88 moles.
3. Inibidor: 0,01 a 0,1% em peso (sobre formula).
4. Catalisador: 0,1 a 2% em peso (sobre reagentes).
5. Temperatura de reação: variando entre 90 e 130°C.





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI ACRILADO - PRINCIPAIS USOS

- ❑ Revestimentos que necessitem, principalmente, resistência química.
- ❑ Papel, madeira, plásticos, circuitos eletrônicos e tintas de impressão.
- ❑ TMPA, HDODA e TRPGDA são os monômeros mais utilizados na diluição destas resinas.

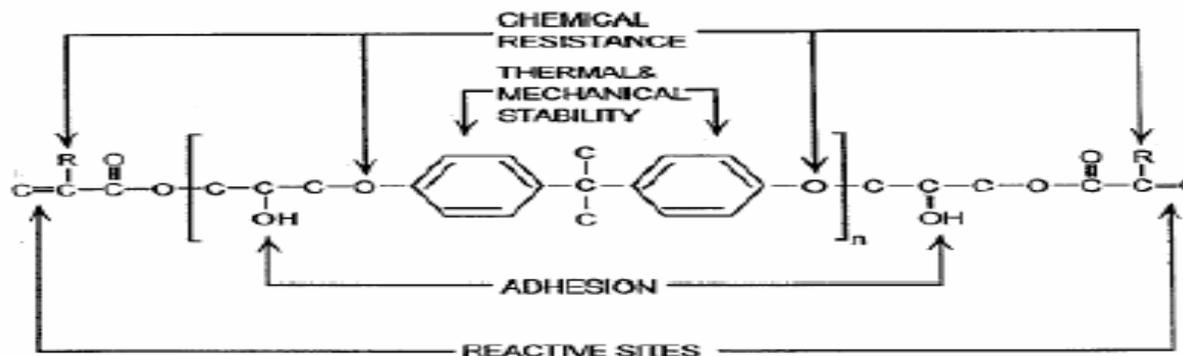


Figura 1.1 – Estrutura Molecular da Resina Epóxi-Acrilica (Young, 1976)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI ACRILADO

OLIGÔMERO ECONÔMICO EPÓXI/VT/ACRILADO

Composição	% em peso
✓ Resina epóxi (equivalente epóxi 182 – 192)	61,177
✓ Ácido acrílico	23,072
✓ Solução inibidora (10% de Hidroquinona em Alcool Etilico)	0,380
✓ Octoato de Zircônio	0,797
✓ Solução inibidora (10% de Hidroquinona em Alcool Etilico)	0,380
✓ Vinil Tolueno	14,194
✓ TOTAL	100,000

Processo básico de obtenção do oligômero epóxi-acrílico:

- ✓ A resina epóxi, o ácido acrílico, a primeira parte da solução inibidora e o iniciador são carregados no reator e aquecidos a 100 – 115°C.
- ✓ A reação é completada quando o Índice de Acidez menor ou igual a 7 é atingido.
- ✓ O produto é então diluído no Vinil Tolueno acrescido de uma quantidade adequada de agente inibidor.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER - ACRILADO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER ACRILADO **COMPONENTES TÍPICOS PARA OBTENÇÃO DO POLÍMERO**

- ❑ Exemplo de uma formulação de **POLIÉSTER SATURADO**:
 - Anidrido Ftálico: 2,0 mols
 - Ácido Adípico: 3,0 mols
 - Neo Pentil Glicol: 0,8 mols
 - TMP: 4,2 mols
 - Catalisador: 0,08% - 0,1% em peso (dibutil dilaureato estanho)
 - O número de hidroxilas é de 200

- ❑ A **ACRILAÇÃO** é feita da seguinte forma:
 - Poliéster: 1,0 equivalente - grama em hidroxila.
 - Ácido acrílico: 1,25 equivalente - grama em carboxila.
 - Catalisador: 0,5 a 1,0% em peso (reagentes).
 - Inibidor: 0,01 - 0,1% em peso (sobre formula).

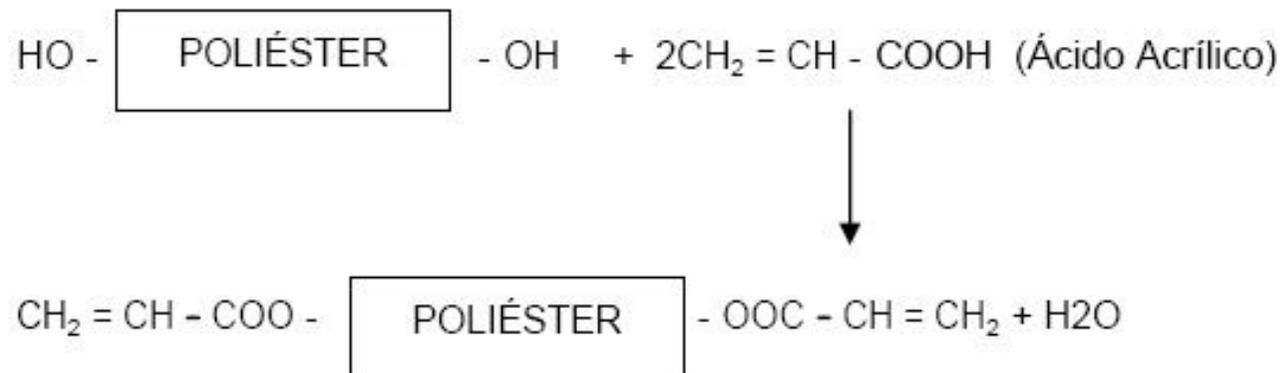


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

REAÇÃO DE ACRILAÇÃO DO POLIÉSTER ACRILADO

Preparação do Poliéster Acrilado:





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER ACRILADO - OBSERVAÇÕES FINAIS

- 1. Excesso de ácido acrílico para facilitar a esterificação;**
- 2. Excesso removido ao final do processo por vácuo.**
- 3. Viscosidade do poliéster acrilado muito alta, usa-se até 20% de solvente.**
- 4. Catalisador de esterificação - Octoato de Zircônio.**
- 5. Inibidor de polimerização por adição - Hidroquinona.**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER ACRILADO - OBSERVAÇÕES FINAIS

6. **TMPA, HDODA e TRPGDA** são os monômeros de diluição destas resinas.
7. **Poliésteres acrilados** são mais baratos que os **epoxi-acrilados**.
8. Indicados em revestimentos para **madeira, plásticos e tintas de impressão**.
9. **HHPA (anidrido hexa cloro tetra hidro ftálico)** ou **THPA (anidrido tetra cloro hidro ftálico)** em substituição a anidrido ftálico = excelentes polímeros para uso sobre **Plásticos e Vidros**.
10. **Reatores vitrificados** são recomendados para a fabricação destes polímeros devido à força corrosiva destes anidridos.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER - INSATURADO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

1. Os poliésteres insaturados **SEM DILUIÇÃO** ou **DISSOLVIDOS** em TMPA, HDODA, TRPGDA ou qualquer outro monômero insaturado com reatividade adequada, **representam uma das resinas mais importantes de cura por radiação dada a sua versatilidade e baixo custo.**
2. A escolha adequada dos **di-ácidos e dos poliálcoois** é fundamental para se atingir as propriedades requeridas.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

3. **Composição típica** de um poliéster insaturado:

- 1,2 - propilenoglicol: 2,1 mols
- Anidrido Ftálico: 1,0 mol
- Anidrido Maleico: 1,0 mol
- Inibidor: 0,01 - 0,1% em peso sobre formula.
- Catalisador: Liocat 119 0,05 - 0,1% em peso sobre reagentes

4. O **processo de preparação** é similar ao usado para obter poliésteres saturados. Atingindo o **índice de acidez e viscosidade** requeridos, a resina é resfriada a 90°C - 100°C e diluída com monômero a uma concentração de sólidos variando entre 65 e 75%.

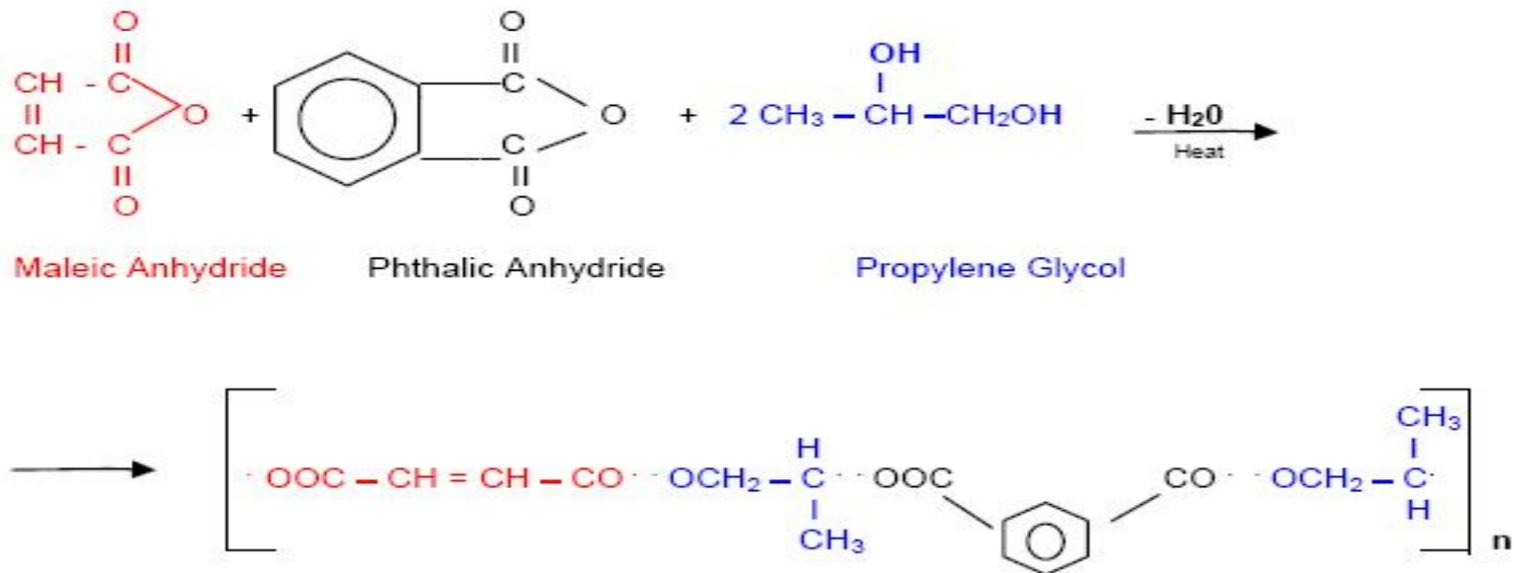


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO DE UM POLIÉSTER INSATURADO:





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

PRINCIPAIS COMPONENTES DE UM POLIÉSTER INSATURADO:

- Ácidos insaturados ou anidridos:



Anidrido Maleico



Ácido Fumárico

- Ácidos aromáticos saturados ou anidridos



Ácido Ftálico



Ácido Benzóico



Ácido Isoftálico



Anidrido Ftálico

- Álcoois (Glicóis)



Propileno Glicol



Dietileno Glicol



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

ESQUEMA DE PRODUÇÃO DE UM POLIÉSTER INSATURADO PARA UV:





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

OBSERVAÇÕES FINAIS

1. **Insaturação do poliéster** = anidrido maleico ou ácido fumárico.
2. Propileno glicol e dietileno glicol **são os principais poliálcoois.**
3. Uma grande variedade de propriedades pode ser obtida alterando:
 - A relação do anidrido maleico e outros ácidos.
 - A relação dos poliálcoois difuncionais com os trifuncionais.
 - Glicóis com **distanciamento dos grupos OH** afetam a flexibilidade do polímero.
 - Idem para os diácidos no que se refere ao **distanciamento dos grupos carboxila.**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIÉSTER INSATURADO

OBSERVAÇÕES FINAIS

4. **Cura superficial é inibida pelo oxigênio do ar**
 - Adição de **parafina** ao poliéster (0,2% a 2%).
 - No processo de aplicação, flash-off e cura**, esta parafina vem para a superfície formando uma barreira protetora contra o oxigênio do ar.
 - Após a cura, a parafina é **retirada por lixamento**.

5. **O maior uso dos poliésteres insaturados curados por UV**
 - Revestimento de madeira
 - Massas e acabamentos.

6. **Propiciam revestimentos:**
 - Duros
 - Resistentes a riscos e a solventes.
 - Deficientes em resistência química.
 - Aspecto é excelente.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

AMÍNICAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

❑ RESINAS AMÍNICAS

- ❑ URÉIA-FORMOLDEÍDO (UREÍCA; URÉIA)
- ❑ MELAMINA-FORMOLDEÍDO (MELAMÍNICA, MELAMINA)

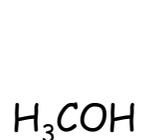


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

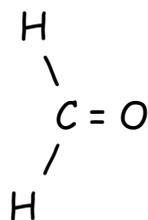
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

AMÍNICAS

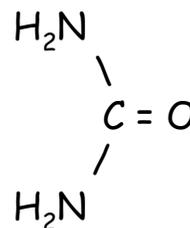
ESTRUTURA DAS MATÉRIAS PRIMAS MAIS USADAS



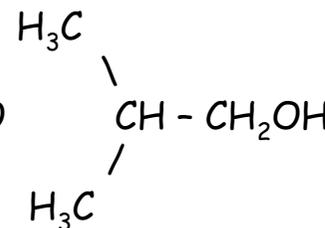
Metanol



Formol



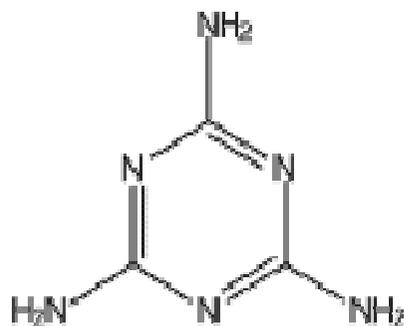
Uréia



Isobutanol



Butanol



Melamina

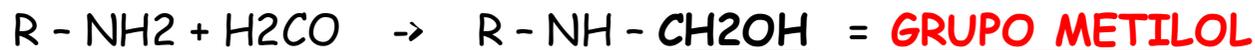


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PREPARAÇÃO - PRINCIPAIS ETAPAS DO PROCESSO

- ❑ O processo de obtenção envolve **3 etapas**:
 1. **Hidroxi - metilação**:
 - ❑ Compostos capazes de polimerizar.
 - ❑ Favorecida com o aumento do pH (trabalhar com pH básico).



2. **Condensação**:
 - ❑ Polimerização
 - ❑ Favorecida com o aumento da temperatura.
3. **Esterificação**:
 - ❑ Alquilação
 - ❑ De parte dos grupos metilol com álcoois adequados.
 - ❑ Favorecida pelo pH ácido e baixa temperatura.
 - ❑ **Esterificação do grupo metilol é feita para:**
 - ❑ Melhorar solubilidade em solventes usuais
 - ❑ Melhorar compatibilidade c/outras resinas na cura.
 - ❑ Butanol e isobutanol - álcoois mais comuns usados na esterificação

AMÍNICAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MELAMINA FORMOL

ITEM	MATÉRIA PRIMA	PESO
A	FORMOL	1162,250
B	TRIETILAMINA	1,000
C	MELAMINA	278,000
D	ISOBUTANOL	967,775
E	ACIDO FOSFÓRICO	0,100
E	ISOBUTANOL	0,100
F	TOLUOL	90,250
G	TOLUOL TRIETILAMINA	0,790
TOTAL		2500,00
RENDIMENTO		1300,00 (52%)
ÁGUA		760,000
ISOBUTANOL A SER RECUPERADO		350,000
NÃO VOLÁTEIS		60%
VISCOSIDADE		Z2
INDICE ACIDEZ		MAX 1
COR		MAX 1

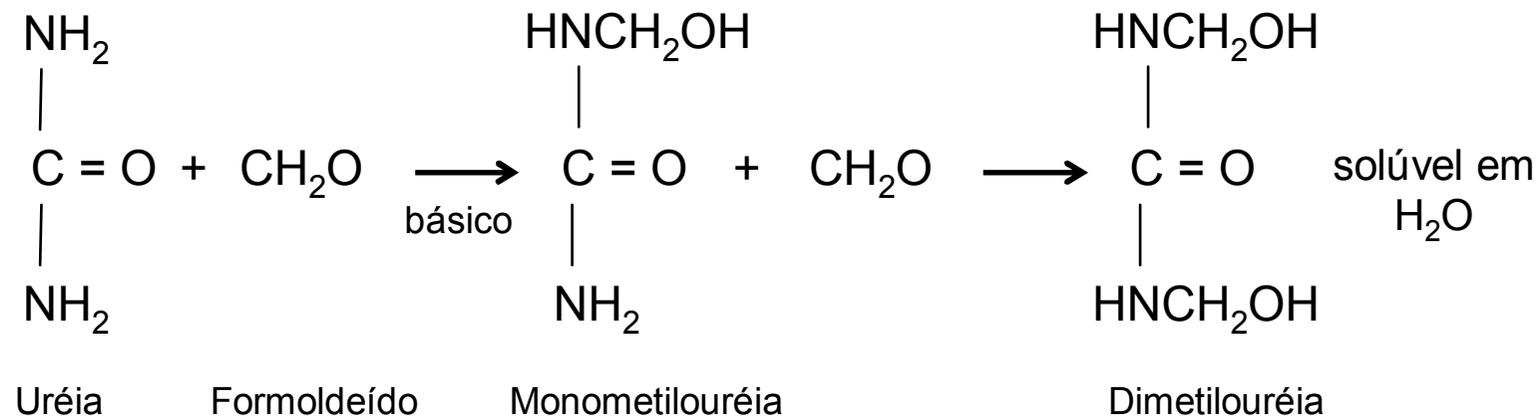
TA - CARREGAR (A). ACERTAR PH PARA 7,7 COM(B).
TA - ADICIONAR (C) RAPIDAMENTE. AQUECER PARA 85°C
85°C ADICIONAR (D) O MAIS RÁPIDO POSSÍVEL MANTENDO TEMPERATURA 85°C.
85°C ACERTAR PH 5,5 - 5,7 COM (E)
85°C ADICIONAR (F) E REFLUXAR POR 1 HORA.
85°C DEPOIS, DESTILAR ÁGUA ATÉ TOLERÂNCIA 1:3 EM ÁGUARRAS.
85°C QUANDO OK, DESTILAR ÁLCOOL ATÉ VISCOSIDADE FINAL. ADICIONAR (G).



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PREPARAÇÃO DE UMA RESINA URÉIA FORMOLDEIDO - URÉICA



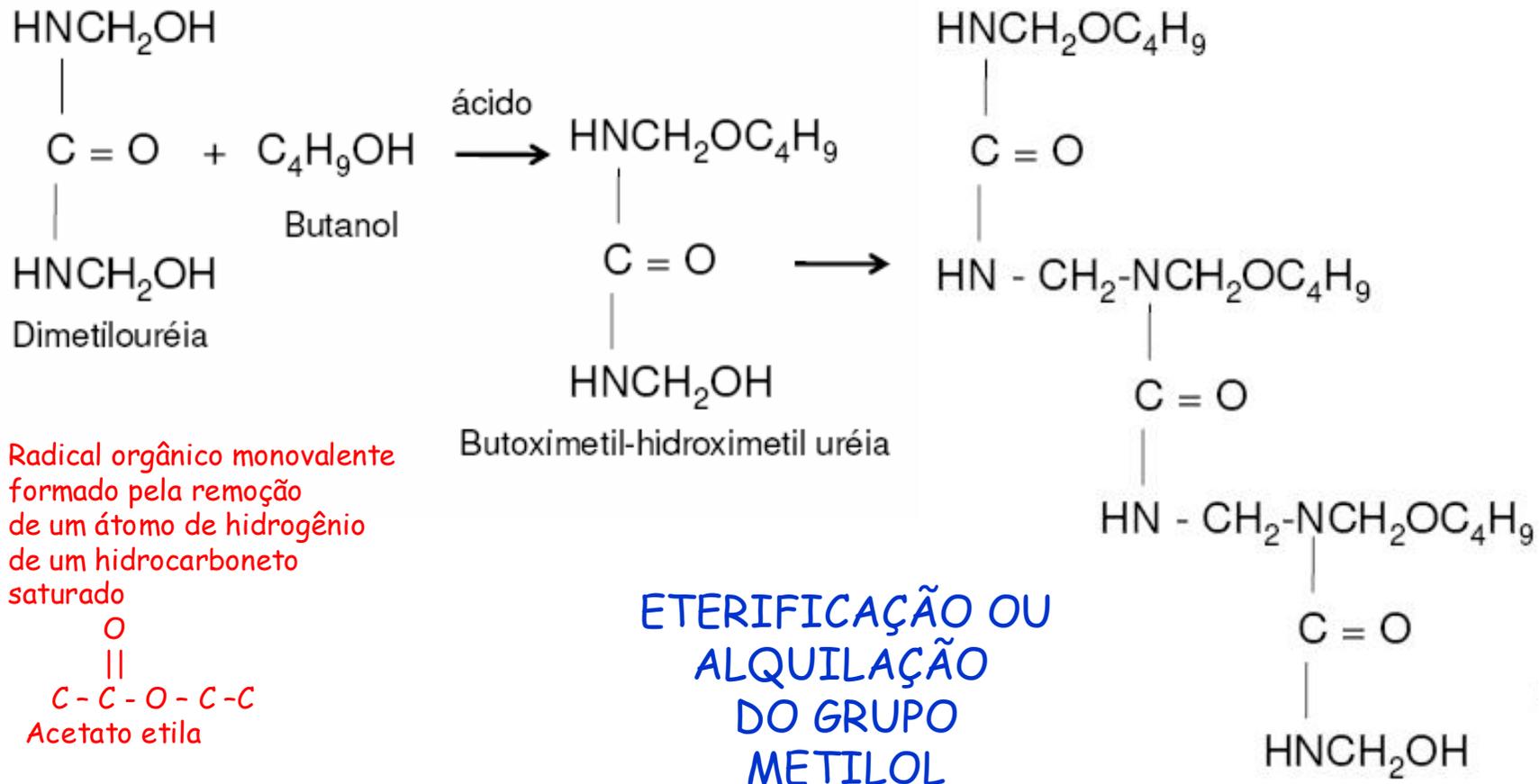
**Hidroxi - metilação
ou formação de
GRUPOS METILOIS**



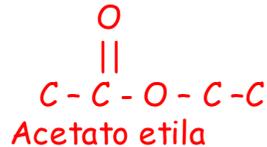
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PREPARAÇÃO DE UMA RESINA URÉICA



Radical orgânico monovalente formado pela remoção de um átomo de hidrogênio de um hidrocarboneto saturado



R - O - R' (éter)

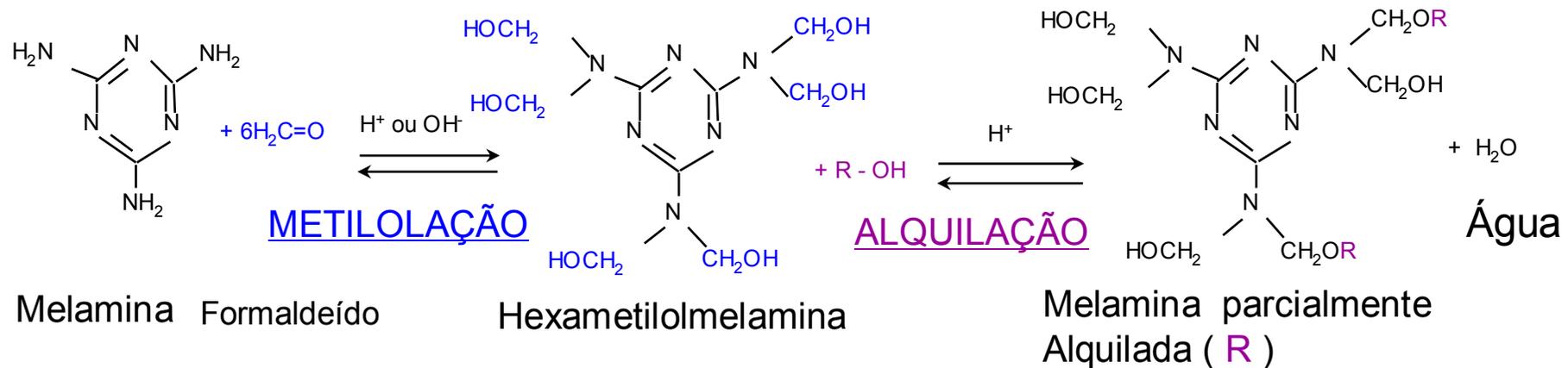
ETERIFICAÇÃO OU ALQUILAÇÃO DO GRUPO METILOL



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PREPARAÇÃO DE UMA RESINA MELAMINA



R = Butanol, Isobutanol, Metanol, etc...



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS DAS RESINAS UREÍCAS E MELAMÍNICAS

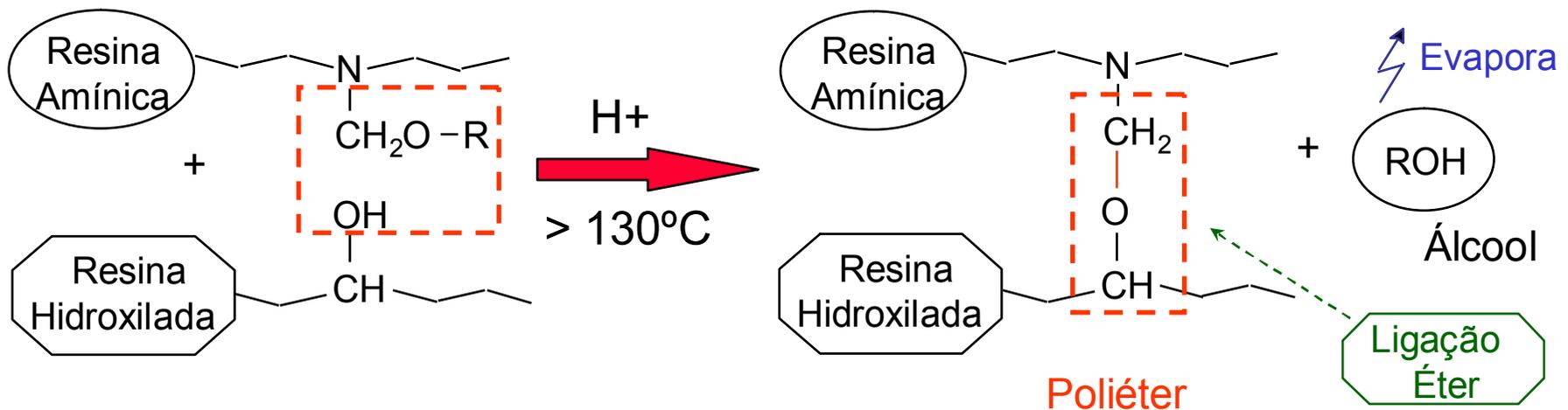
Propriedade	Ureíca	Melamínica
Temperatura Cura	120 – 150°C	90 – 180°C
Tempo de Cura	maior que a MF	25 – 40% < UF
Resist.risco	similar a MF na mesma dureza	similar a UF na mesma dureza
Adesão direto metal	ruim	ruim
Adesão no fosfato	boa	boa
Cor e retenção de cor	similar a MF quando >150°C	boa @ > 150°C UF
Resistência química	menor	maior
Durabilidade externa	menor	maior



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

REAÇÃO GERAL DE CROSSLINK DE RESINAS AMÍNICAS



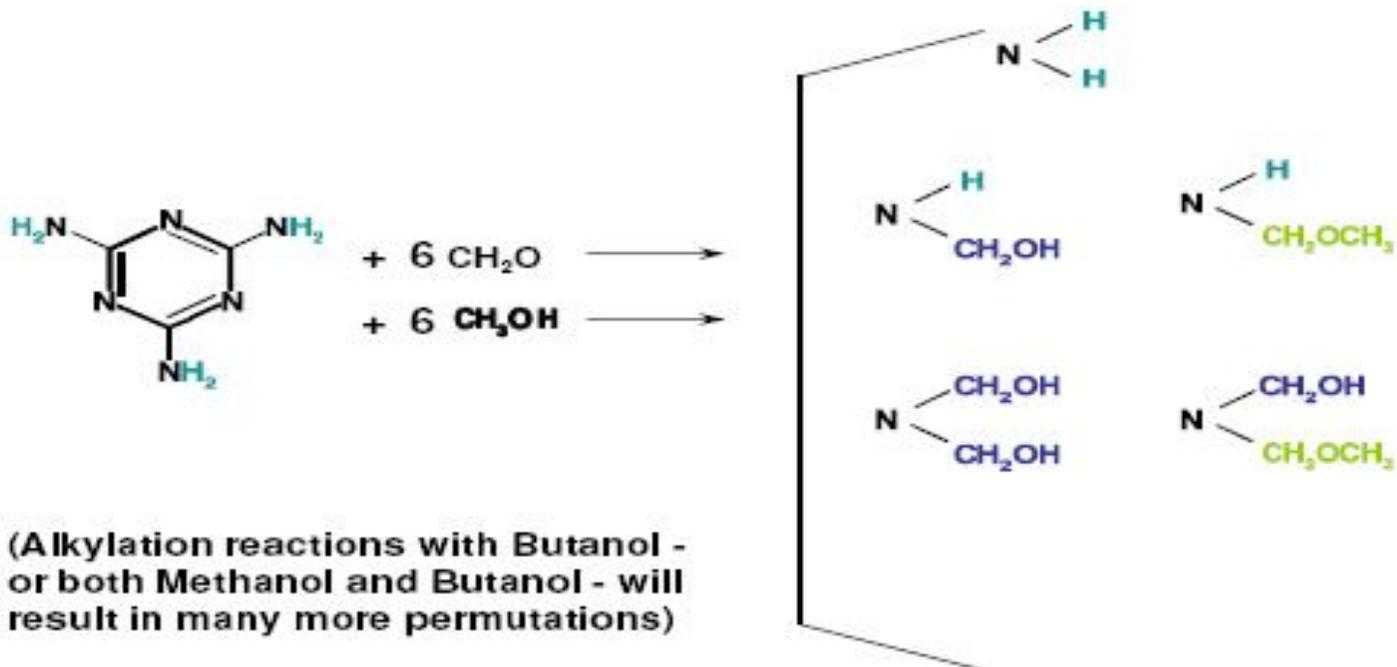


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

CURA DE RESINAS AMÍNICAS

FUNCTIONAL GROUPS PRESENT IN AMINO RESINS





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

CURA DE RESINAS AMÍNICAS

1. Reação da resina amínica com grupos hidroxila, carboxila, glicídila, entre outros.
2. Estrutura tridimensional de alta performance.
3. Cura ao redor de 150°C durante 20 a 40 minutos.
4. Classificadas em dois grupos:
 - Cura rápida
 - Cura lenta
5. Cura rápida -> auto-condensação.
 - Grupo metilol reagindo entre si numa velocidade mais rápida que o grupo metilol -hidroxila do polímero base.
6. Cura lenta
 - Reação predominante com o polímero base.
 - Melhores propriedades do revestimento
 - Melhor performance em intemperismo.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ACRÍLICAS EM EMULSÃO



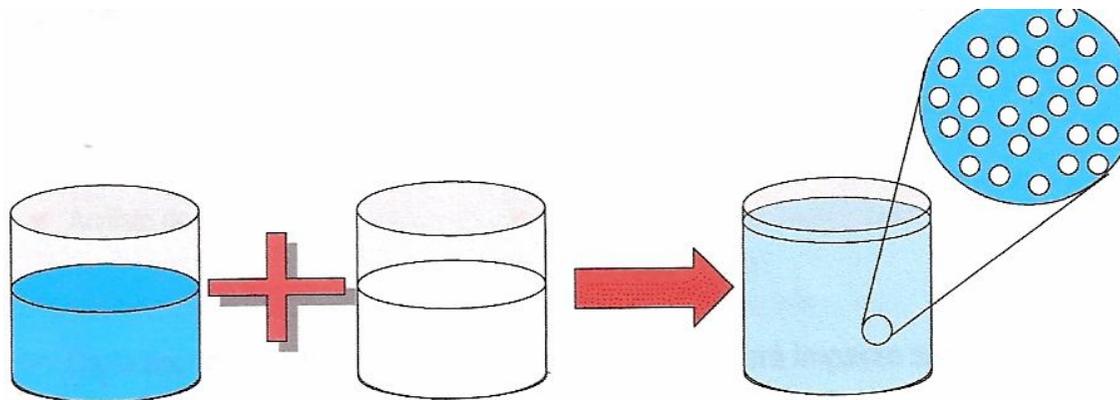
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EMULSÃO

Definição de Emulsão

Duas fases líquidas, imiscíveis entre si, finamente distribuídas uma dentro da outra através de um emulsificante.

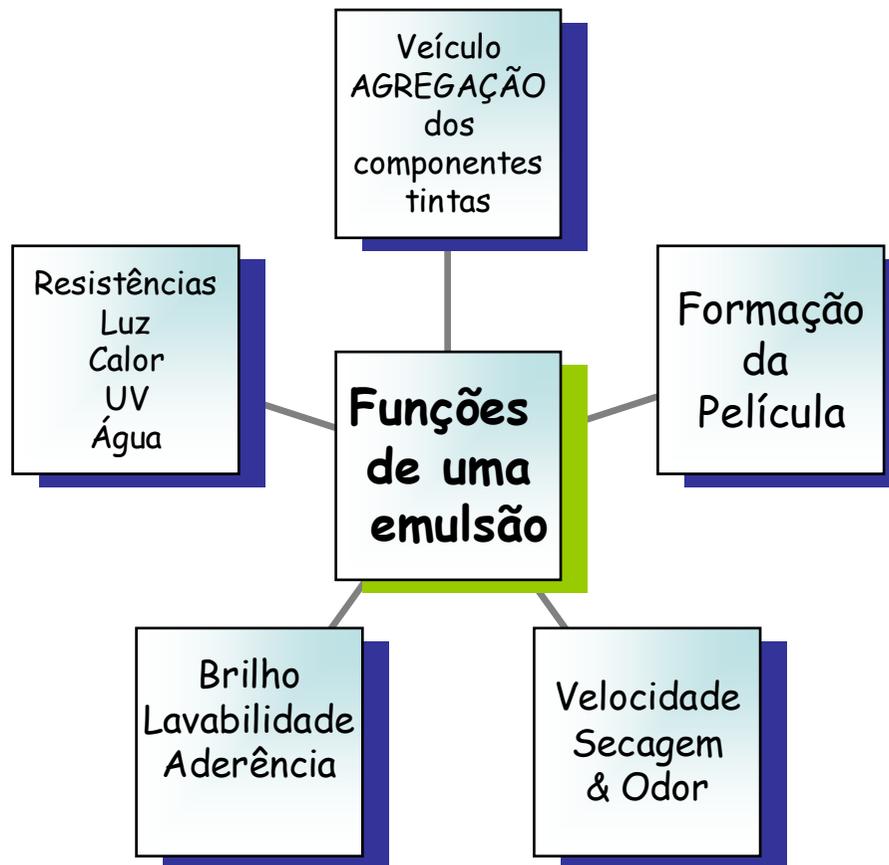




MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EMULSÃO

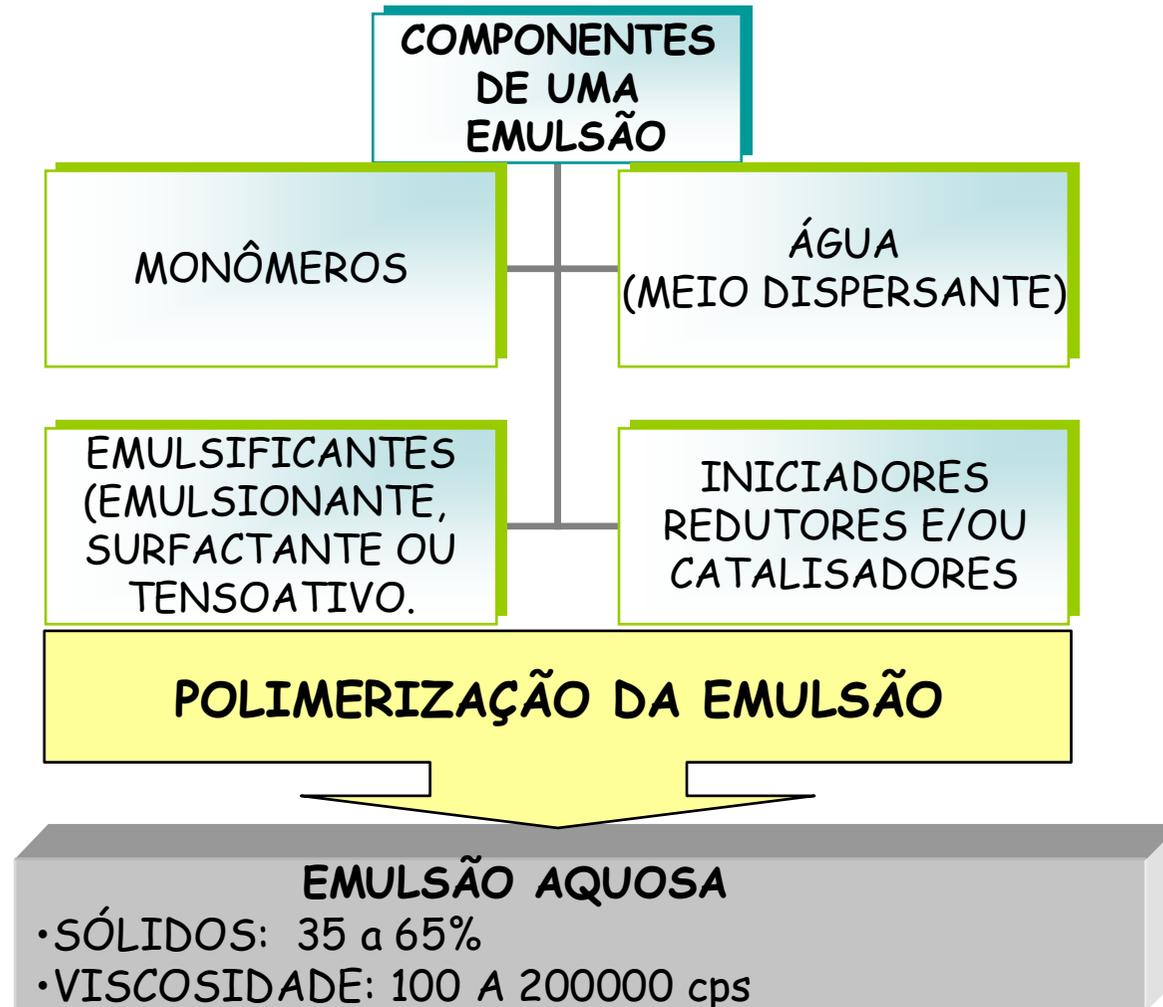




MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EMULSÃO





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MONÔMEROS

É todo composto de pequena massa molecular cujas moléculas podem unir-se umas as outras, formando dímeros, trímeros, polímeros.

Exemplos:

- Acetato de Vinila
- Estireno
- Ácido Acrílico
- 2-Etil Exil Acrilato
- Acrilato de Butila
- Acrilato de Etila
- Veova (Versati Acid Vinyl Ester)
- Metil Metacrilato



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MONÔMEROS

Temperatura de Transição Vítreia - T_g

É a temperatura onde o polímero passa do estado vítreo ou quebradiço para o estado físico similar ao da borracha.

Exemplos de polímeros e suas respectivas temperaturas de transição vítreia:

- Poliestireno: 100 °C;
- Poliácrlato de etila: -22°C;
- Poliácetato de vinila: 30°C.

Temperatura acima da T_g : estado elástico ou amorfo;
Temperatura abaixo da T_g : estado cristalino.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MONÔMEROS





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MONÔMEROS

Monômeros Duros	Monômeros Moles	Monômeros Estabilizantes	Monômeros Crosslinking
Estireno Vinila Metil-Metacrilato Acrilonitrila	Etila Butila Veova 2EHA	Ácido Acrílico Ácido Metacrílico Ácido Maleico Anidrido Maleico	N-Metilol

- Monômeros Duros : $T_g > T_{\text{ambiente}}$ = Duro
- Monômeros Moles : $T_g < T_{\text{ambiente}}$ = Mole
- Monômeros Estabilizantes : Tem a maior compatibilidade com a água, criando estabilidade na emulsão;
- Monômero de Crosslinking : Reagem ligando cadeias de polímeros, criando uma emulsão mais dura.
- Cada Monômero transfere suas propriedades para o polímero.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MONÔMEROS

PROPRIEADES DESEJADAS	MONÔMEROS QUE CONTRIBUEM	MONÔMEROS QUE PREJUDICAM
ESTABILIDADE A LUZ, INTEMPERISMO, DURABILIDADE E RETENÇÃO À COR	ACRILATOS E METACRILATOS	ALFA METIL ESTIRENO
IMPERMEABILIDADE E RESISTÊNCIA A ÁGUA	ESTIRENO E MMA	ÁCIDO ACRÍLICO E METACRÍLICO
RESISTÊNCIA A SOLVENTES	METACRILATOS E ACRILAMIDA	ESTIRENO E VT EM SOLVENTES NÃO POLARES
RESISTÊNCIA A ÁCIDOS E ALCALIS	ESTIRENO E ACRILONITRILA	ACRILATOS E ACETATOS VINILICOS
RESISTÊNCIAS A DETERGENTES E SALT SRAY	ESTIRENO	ALCOOL VINÍLICO, ÁCIDO ACRÍLICO E METACRILICO
RESISTÊNCIA MANCHAMENTO	METACRILAMIDA E ACRILONITRILA	ACRILATOS E METACRILATOS
FLEXIBILIDADE	ACRILATOS E METACRILATOS	MMA, ESTIRENO E VT
DUREZA	MMA, ESTIRENO, ÁCIDOS ACRÍLICOS E METACRÍLICOS	ETILENO, MALEATO BUTILICO, BUTADIENO
BRILHO	ESTIRENO	BUTADIENO, CLORADO VINÍLICO E CLORADO VINILIDENO