



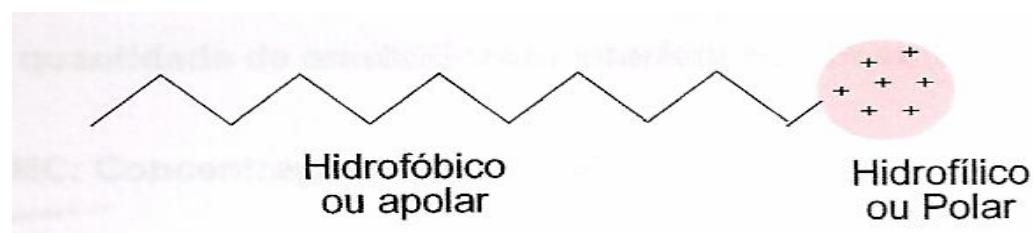
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EMULSIFICANTES OU SURFACTANTES

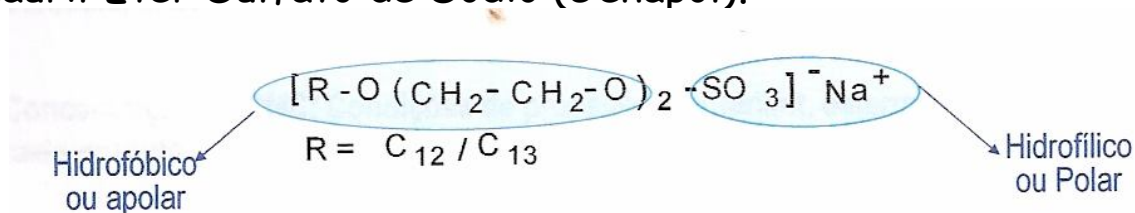
Os agentes **emulsificantes** (ou surfactantes) são substâncias adicionadas às emulsões para aumentar a sua estabilidade tornando-as razoavelmente estáveis e homogêneas.

São fundamentais para o processo de polimerização em emulsão.



A molécula de um emulsificante possui uma parte polar (compatível com a água) e outra apolar (compatível com o polímero).

Exemplo: Lauril Éter Sulfato de Sódio (Genapol).

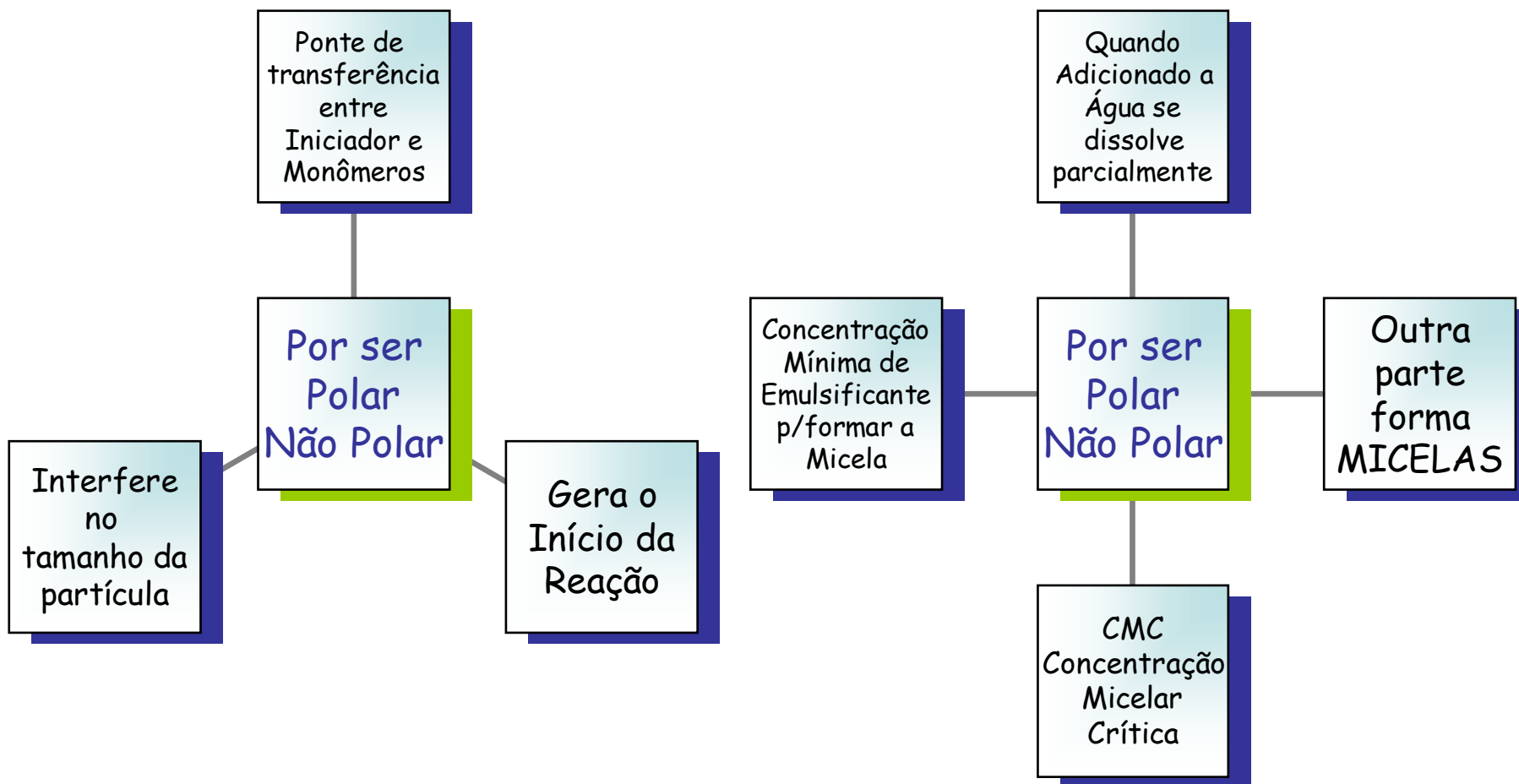




MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EMULSIFICANTES OU SURFACTANTES





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EMULSIFICANTES OU SURFACTANTES

❑ Um emulsificante, quando adicionado à água, se dissolve parcialmente, enquanto a outra parte forma as chamadas micelas.

❑ A Concentração Micelar Crítica (CMC), é a concentração mínima do emulsificante necessária para formar a micela;

❑ A CMC é uma característica importante de um determinado emulsionante.

EMULSIFICANTE	CMC (g/litro)
Álcool Laurílico + 6 OE	0,040
Nonil-fenol + 10 OE	0,026
Nonil-fenol + 15 OE	0,041
Nonil-fenol + 30 OE	0,12
Lauril-sulfato de sódio	2,2
Álcool laurílico + 2 OE sulfato de sódio	1,1
Álcool laurílico + 4 OE sulfato de sódio	0,56
Dodecil-benzeno-sulfonato de sódio	0,40
Diocetil-sulfossuccionato de sódio	0,19

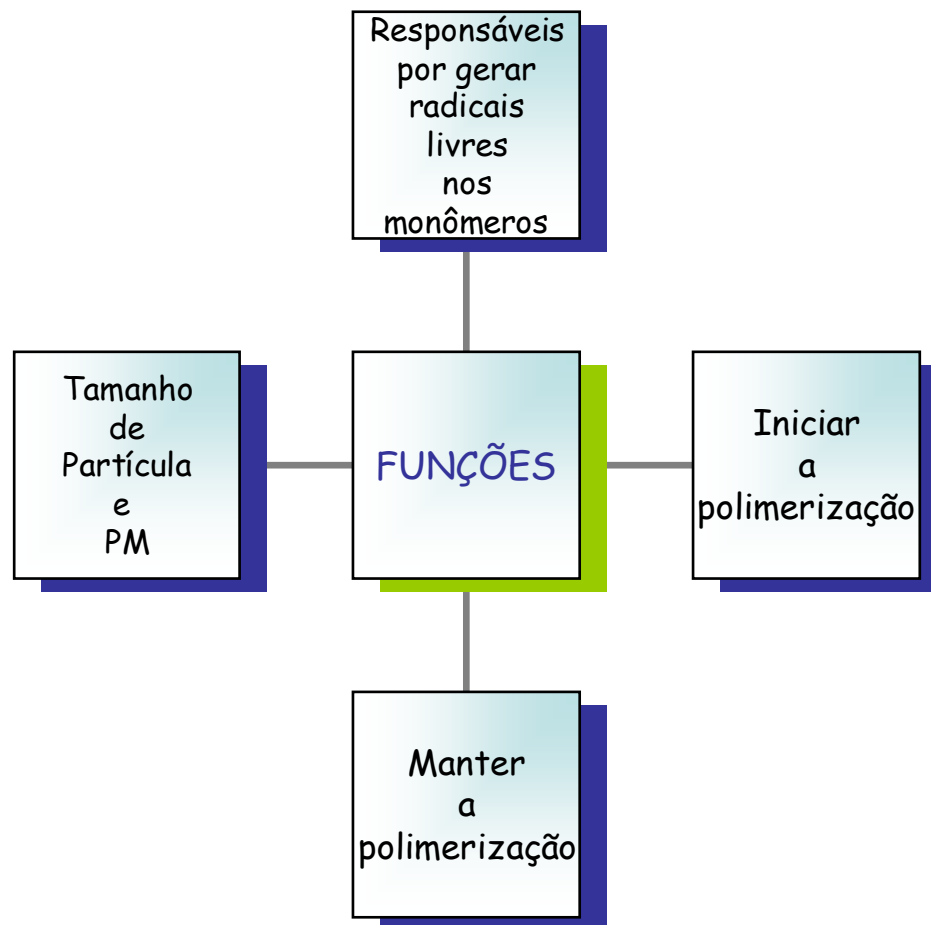
Reação de um álcool ou fenol com óxido de etileno, obtendo-se os nonil-fenois com n mols de óxido de etileno (OE)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

INICIADORES



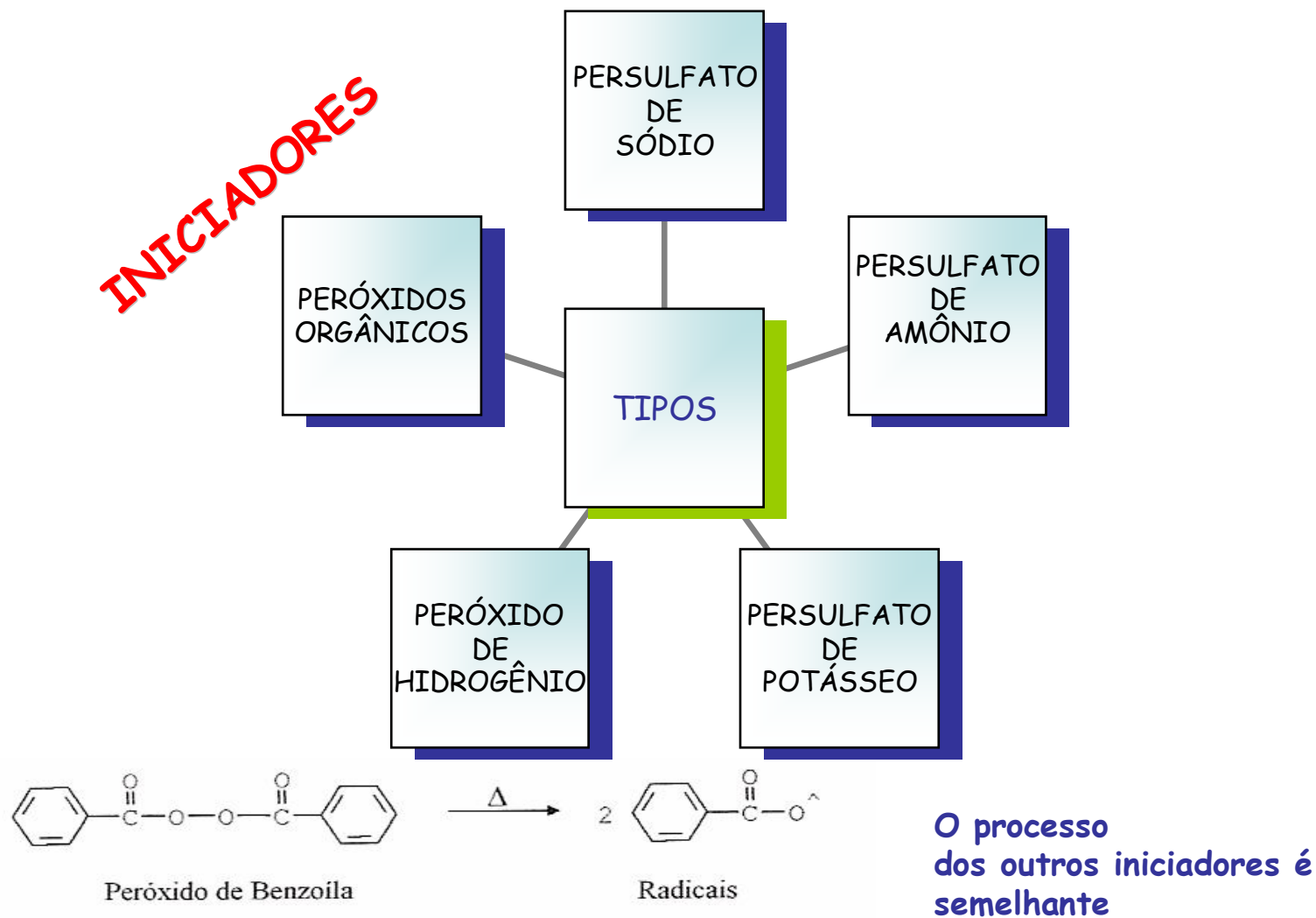
Atenção: dosagem rápida pode gerar grumos



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

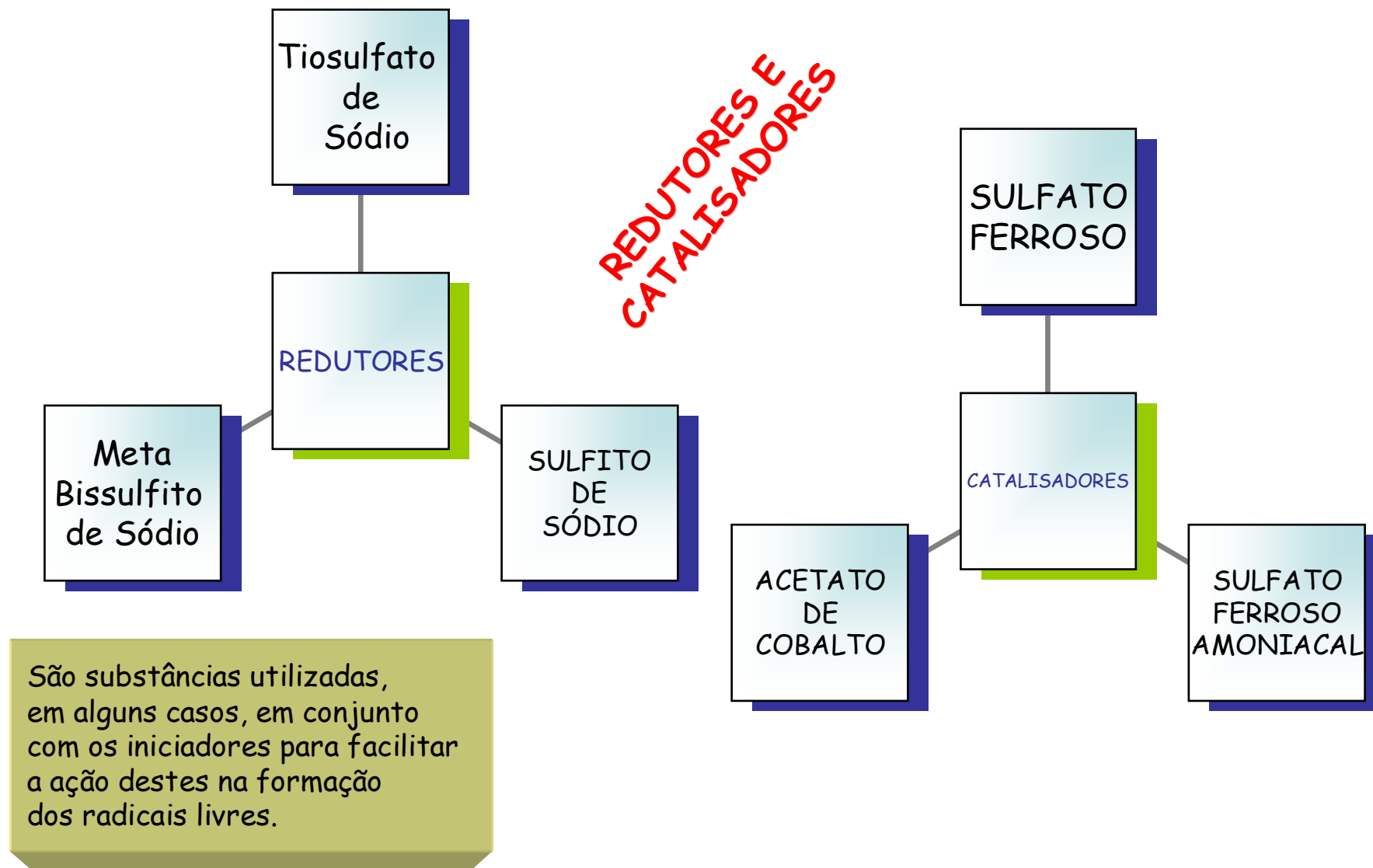
INICIADORES





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PERFIL DO PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO

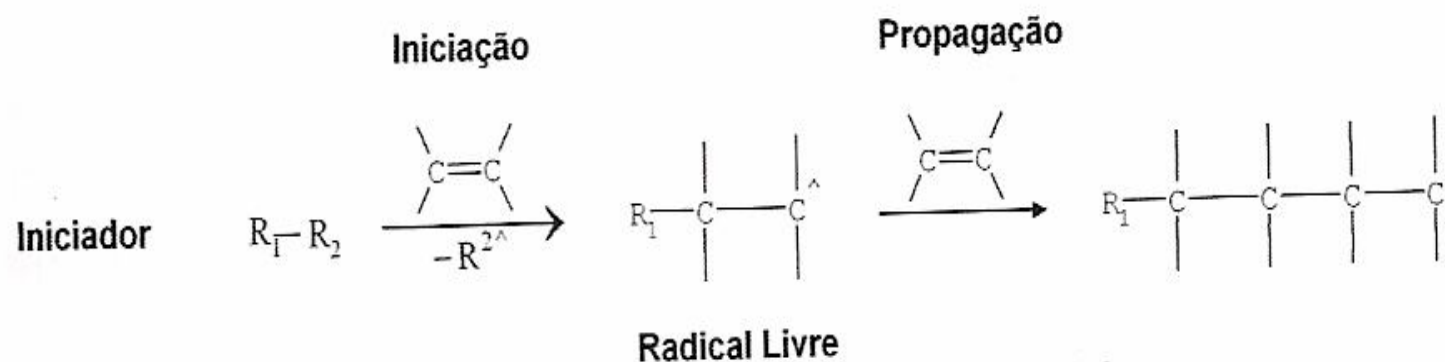
1. O processo é de fácil controle;
2. A emulsão em si pode ser usada diretamente sem que haja necessidade de operações posteriores à polimerização;
3. A viscosidade da emulsão é relativamente baixa e independe do peso molecular do polímero;
4. É impossível obter altos pesos moleculares sem que seja necessário diminuir a velocidade da polimerização.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO



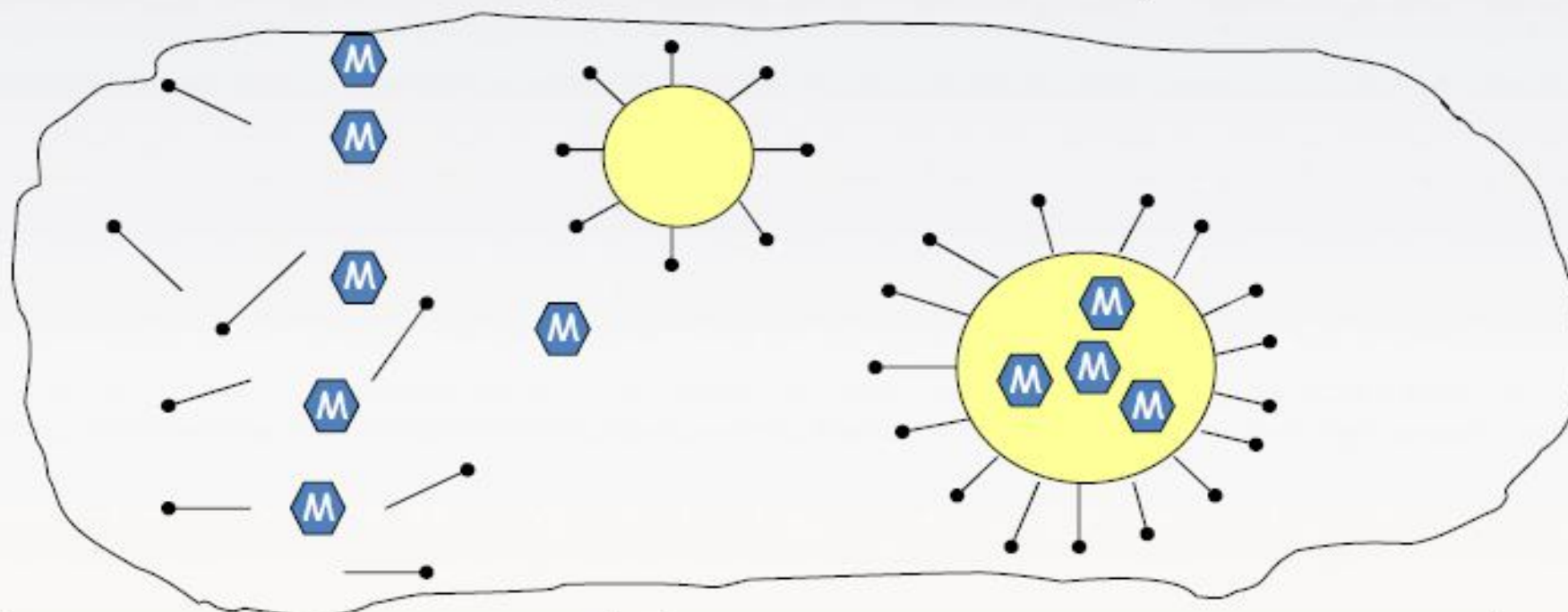


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ONDE OCORRE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO E DE QUE FORMA

(A) INÍCIO DO PROCESSO



GOTAS DE MONÔMERO:

☐ NO MEIO

☐ DISSOLVIDO NAS MICELAS

EMULSIONANTE:

☐ DISSOLVIDO NO MEIO

☐ AGENTE FORMADOR DAS MICELAS

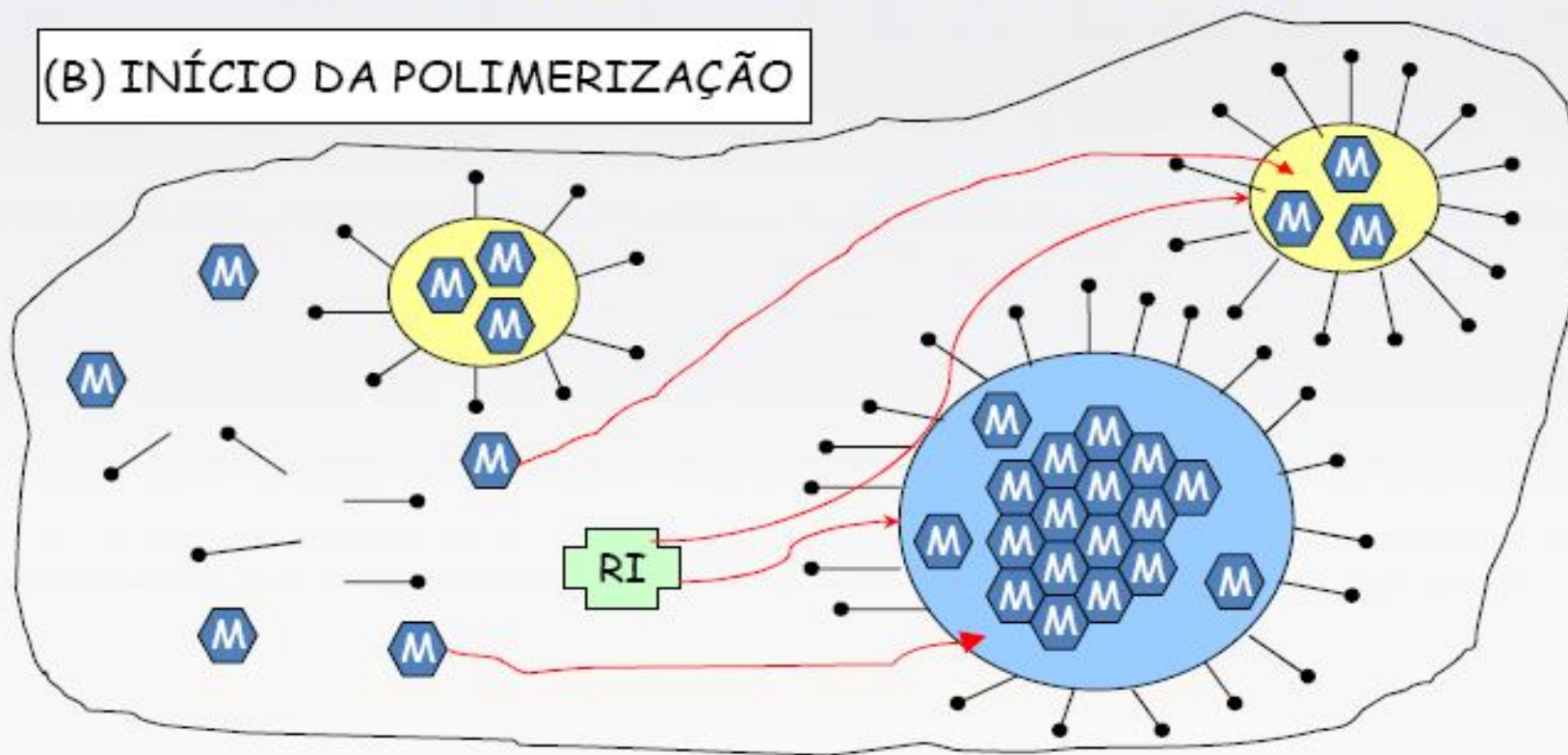


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ONDE OCORRE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO E DE QUE FORMA

(B) INÍCIO DA POLIMERIZAÇÃO



- PRESENÇA DE MICELAS ATIVAS
- TRANSFORMAÇÃO DE MICELAS ATIVAS EM PARTÍCULAS POLIMÉRICAS EM CRESCIMENTO
- RADICAIS LIVRES DA DECOMPOSIÇÃO DO INICIADOR (RI)
- DIFUSÃO DOS RADICAIS PARA AS MICELAS ATIVAS E PARA AS PARTÍCULAS POLIMÉRICAS EM CRESCIMENTO.
- NO FINAL DESTA FASE, 10 A 20% DO MONÔMERO FOI CONVERTIDO EM POLÍMERO.

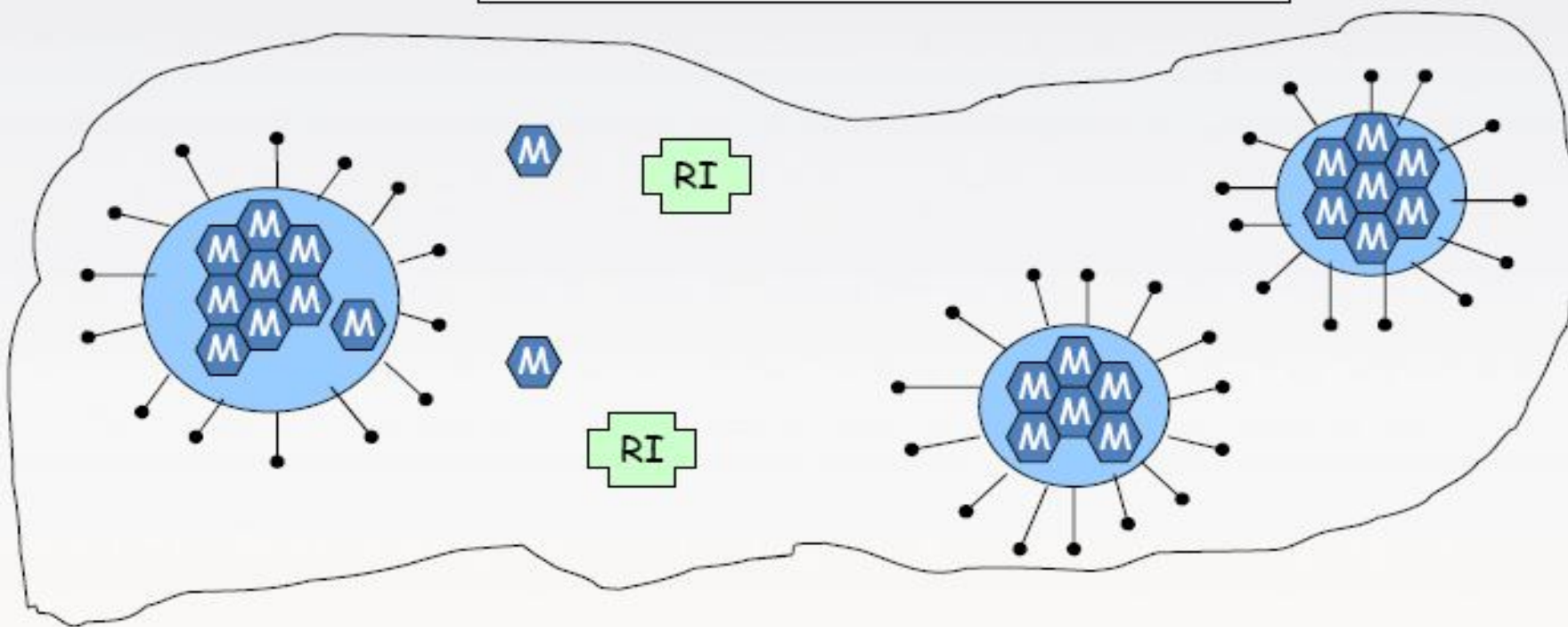


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ONDE OCORRE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO E DE QUE FORMA

(C) CRESCIMENTO DAS PARTÍCULAS



☐ NÃO EXISTEM MAIS MICELAS ATIVAS

☐ O NÚMERO DE PARTÍCULAS PERMANENCE CONSTANTE DURANTE O RESTO DA POLIMERIZAÇÃO

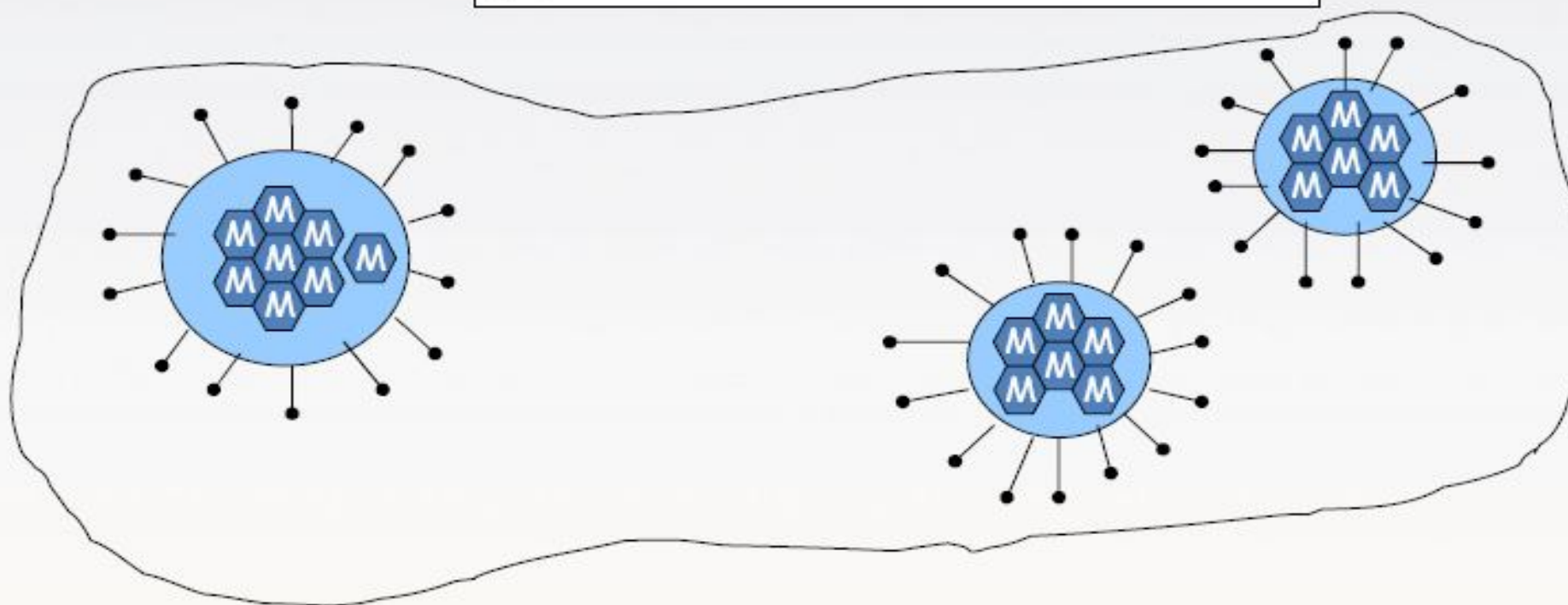


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ONDE OCORRE A POLIMERIZAÇÃO EM EMULSÃO E DE QUE FORMA

(D) FINALIZAÇÃO DA POLIMERIZAÇÃO



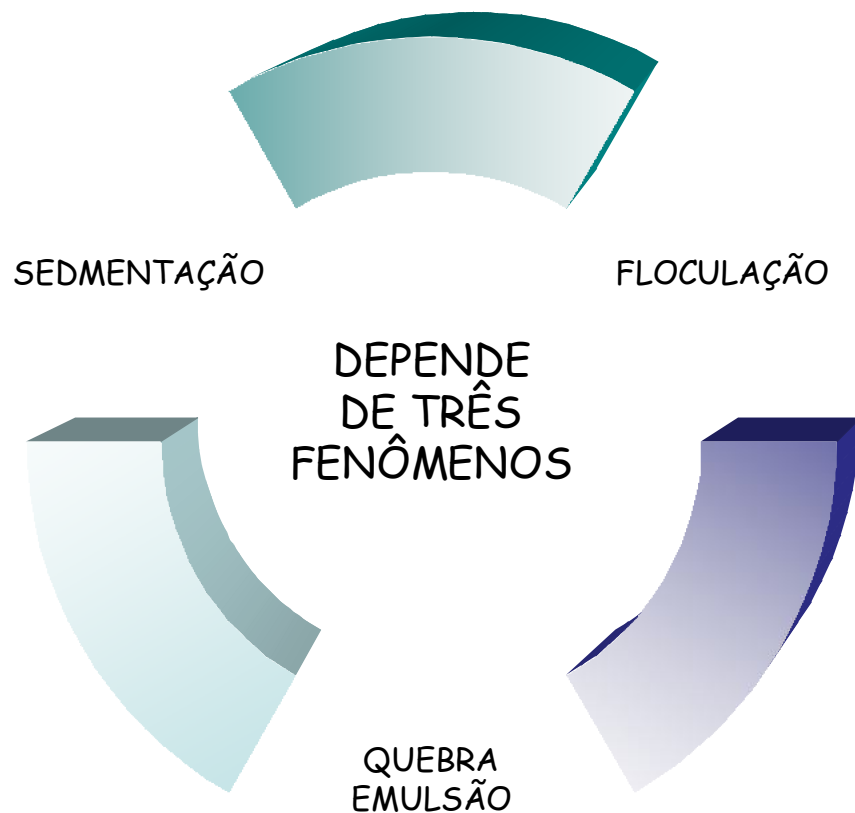
- DESAPARECIMENTO DE TODAS AS GOTAS DO MONÔMERO E INICIADOR
- POLIMERIZAÇÃO PROSSEGUE NO INTERIOR DAS PARTÍCULAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ESTABILIDADE DE UMA EMULSÃO





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FATORES QUE FAVORECEM A ESTABILIDADE DE UMA EMULSÃO

1. **Partículas pequenas:** partículas grandes são menos estáveis devido a sua menor razão de área/volume;
2. **Viscosidade alta:** diminui as colisões retardando a floculação e sedimentação.
3. **A quantidade de emulsificante interfere no tamanho de partícula**
 - ☐ CMC: Concentração Crítica de Micelas
 - ☐ Concentração abaixo do CMC
 - ☐ Formação de grandes micelas
 - ☐ Maior tamanho de partícula
 - ☐ Maior peso molecular
 - ☐ Emulsão heterogênea.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ETAPAS DA FORMAÇÃO DO FILME OU DA PELÍCULA

1. A formação da película ocorre através da **coalescência**
 - ☐ Fenômeno físico, não envolve alteração da natureza química.
2. É diferente da secagem das lacas:
 - ☐ Nas lacas, o polímero está dissolvido em solventes adequados.
 - ☐ Nas emulsões, as partículas poliméricas estão dispersas no meio aquoso.
3. Esta **dispersão é estável** devido:
 - ☐ Presença de emulsionantes na superfície das partículas.
 - ☐ Presença de colóides em alguns casos.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ETAPAS DA FORMAÇÃO DO FILME OU DA PELÍCULA

4. Na **formação do filme**, a água é eliminada pelo sistema através:
- ☐ Evaporação(fenômeno da superfície),
 - ☐ Absorção pelo substrato que está sendo revestido



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ETAPAS DA FORMAÇÃO DO FILME OU DA PELÍCULA

5. Quando a **maior parte da água tiver deixado o sistema**, a emulsão irá adquirir uma estrutura de gel:
 - ☐ Partículas muito próximas umas das outras e imóveis.
6. A partir deste ponto a **modificação é irreversível**, isto é, o sistema não pode ser reemulsionado com a adição de água.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ETAPAS DA FORMAÇÃO DO FILME OU DA PELÍCULA

7. Começa então a **coalescência** propriamente dita.
 - ☐ A velocidade da saída do restante da água diminui sensivelmente
 - ☐ Ocorre também a **saída da água que está dentro das partículas poliméricas**.
8. É importante notar que o filme uma vez formado, **não pode ser emulsionado novamente**.
 - ☐ Isto significa que durante a formação do filme há um instante a partir do qual o processo é irreversível.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ETAPAS DA FORMAÇÃO DO FILME OU DA PELÍCULA

9. A presença de certas substâncias que atuam como **agentes coalescentes** são fundamentais para a boa formação da película.
 - ❑ Exemplos: glicóis, éteres do etileno-glicol, etc..
10. Os **coalescentes** não são retidos pela película embora demorem um pouco para sair.

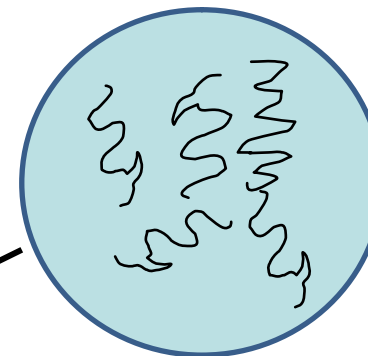


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

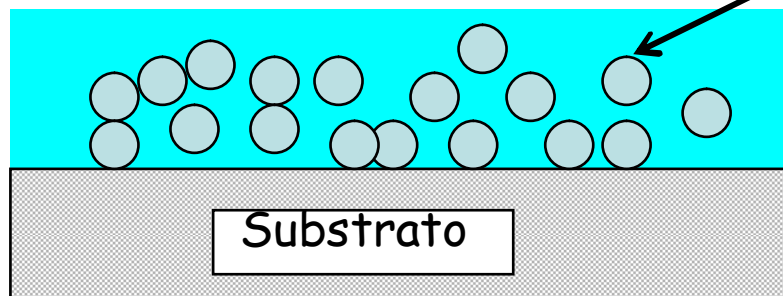
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMO DE FORMAÇÃO DE FILME

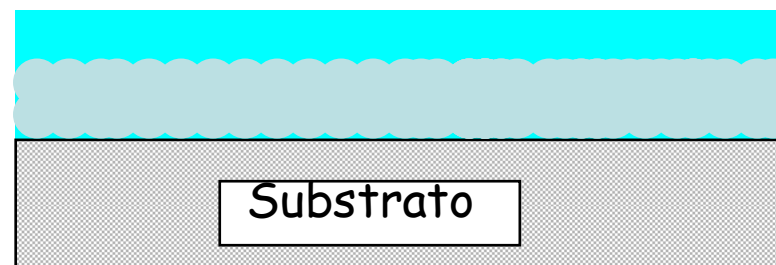
-Dispersíveis em água (emulsões)



Aproximação das cadeias poliméricas



EVAPORAÇÃO DA ÁGUA E SOLVENTES, COM
A APROXIMAÇÃO
DAS PARTÍCULAS DE RESINA



COALESCÊNCIA ("FUSÃO") DAS PARTÍCULAS
DE RESINA FORMANDO O FILME FINAL



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

DISPERSÍVEIS EM ÁGUA (LATEX)

Vantagens:

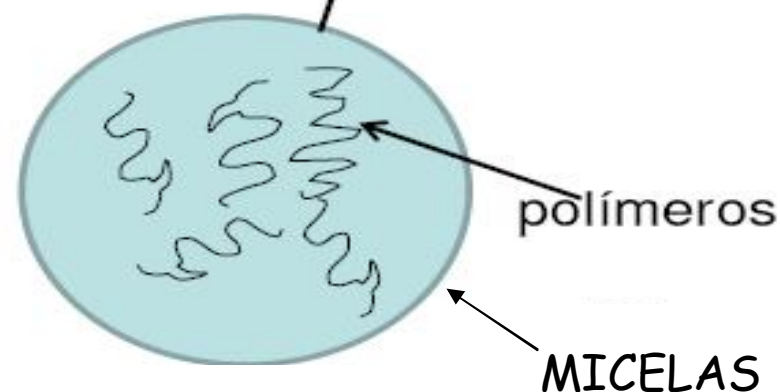
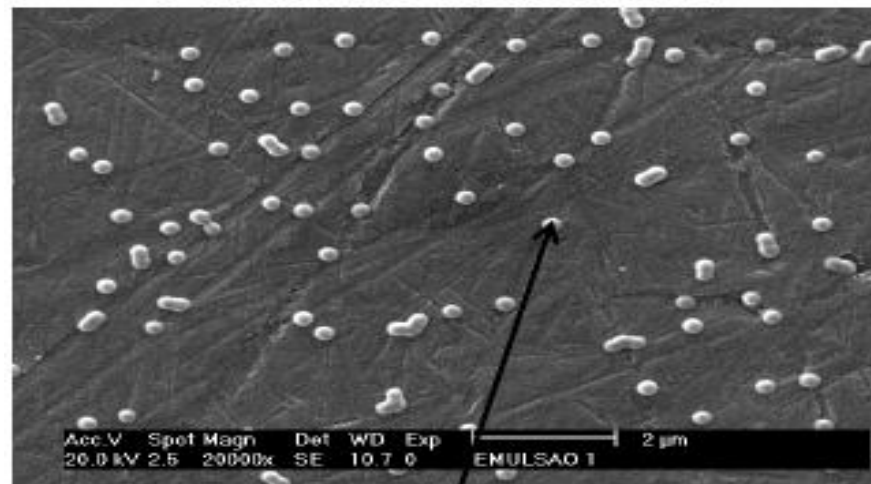
- (1) Elevado peso molecular
- (2) Secagem ao ar
- (3) Boa compatibilidade com diversos substratos

Limitações:

- (1) Formulação complicada
- (2) Manufatura especial
- (3) Estabilidade mais s
- (4) Brilho menor

FORMAÇÃO
DO FILME

Partículas de emulsão





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PROCESSO DE POLIMERIZAÇÃO POR ADIÇÃO

1. Todo o monômero é adicionado ao reator no início da carga.
2. A reação se inicia após aquecimento e dosagem dos iniciadores.
3. Normalmente se utiliza um retardador de reação (orto-nitro toluol).
4. Reação deve ser acompanhada para não sair de controle.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMULA EMULSÃO VINIL ACRÍLICA

MATÉRIAS PRIMAS & ESPECIFICAÇÃO	% em peso
(1) Álcool Polivinílico (EMULSIFICANTE)	1,290
(2) Água	44,050
(3) Nonil Fenol (EMULSIFICANTE)	0,640
(4) Acetato de Amônia (INICIADOR)	0,063
(5) Persulfato de Amônia (INICIADOR)	0,107
(6) Acetato de Vinila	42,980
(7) Acrilato de 2-etil-hexila	10,740
(8) Dodecil benzenossulfonato de sódio (EMULSIFICANTE)	0,130
TOTAL	100,000
Características Finais	Resultados
pH	4,4
Sólidos	55,50%
Viscosidade	9000 cps (25o.C)
Tamanho da partícula	0,65 micrômetros

PROCESSO

- ☐ Adicionar a um balão de vidro de 2 litros, provido com agitação e condensador vertical 12 gramas de (1) e 370 gramas de (2).
- ☐ Aquecer com agitação a 80°C e manter em agitação durante 60 minutos.
- ☐ Resfriar a 40°C.
- ☐ Adicionar 6 gramas de (3), 0,5 gramas de (4), 0,5 gramas de (5) e 20 gramas de (6).
- ☐ Aquecer o refluxo (+- 78°C).
- ☐ Adicionar de forma contínua durante 4 horas a mistura dos monômeros 100 gramas de (7) e 380 gramas de (6).
- ☐ Simultaneamente, adicionar a mistura de 0,5 gramas de (5), 12 gramas de (8) e 40 gramas de (2). Esta mistura deve ser Adicionada em 4 horas.
- ☐ Manter a temperatura em 80°C durante 30 minutos após terminada a adição da mistura Monomérica.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMULA EMULSÃO DE POLIACETATO DE VINILA -PVA

MATÉRIAS PRIMAS & ESPECIFICAÇÃO	% em peso
(1) Água	43,49
(2) Nonil-fenol +35 OE	2,07
(3) Nonil Fenol + 9,5 OE	1,03
(4) Acetato de Sódio (INICIADOR)	0,04
(5) Hidroxietil celulose	1,55
(6) Acetato de vinila	51,76
(7) Persulfato de amônia	0,06
TOTAL	100,000
Características Finais	Resultados
pH	4,7
Sólidos	54+-1%
Viscosidade	1500 cps (25o.C)
Tamanho da partícula	0,45 micrômetros

PROCESSO

- ❑ 400 g de (1), 20g de (2), 10g de (3) e 0,4 g de (4) são misturados num balão de vidro dotado de agitador e condensador vertical.
- ❑ Agitar até obter mistura completa.
- ❑ 15 g de (5) são adicionados vagarosamente no balão e dissolvidos por agitação.
- ❑ Adicionar 75g de (6) e 0,4g de (7)
- ❑ Aquecer em banho-maria até 75°C.
- ❑ Atingida a temperatura de 75°C, adicionar 425 g (6) de forma contínua e durante 3 horas.
- ❑ Simultaneamente, adicionar 0,2 g de (7) dissolvido em 20 g de (1).
- ❑ Após o término da adição do monômero, subir temperatura para 80°C e manter durante 30 minutos.
- ❑ Esfriar e descarregar.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

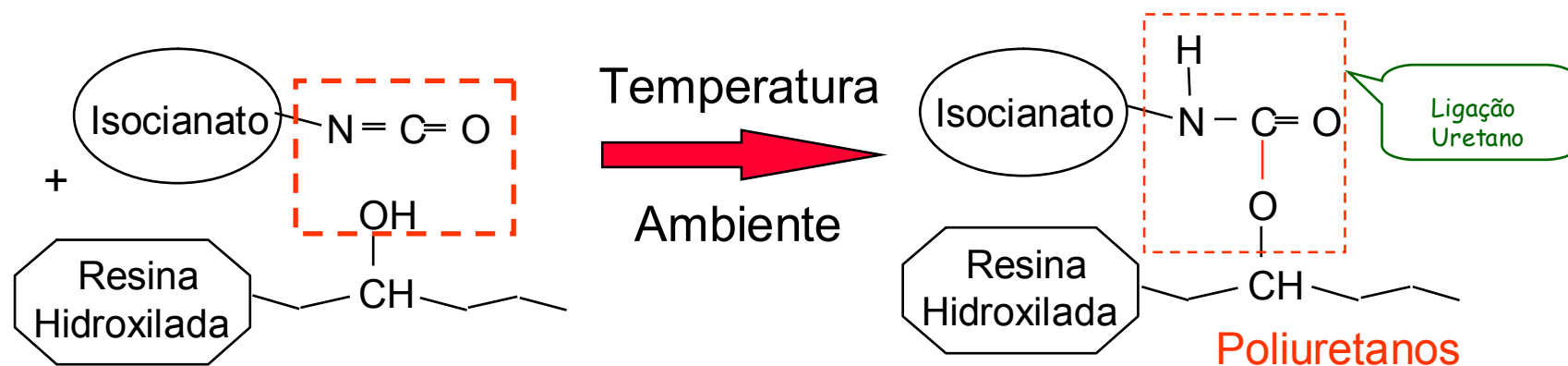
RESINAS POLIURETÂNICAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

AGENTES DE CROSSLINKING - RETICULAÇÃO

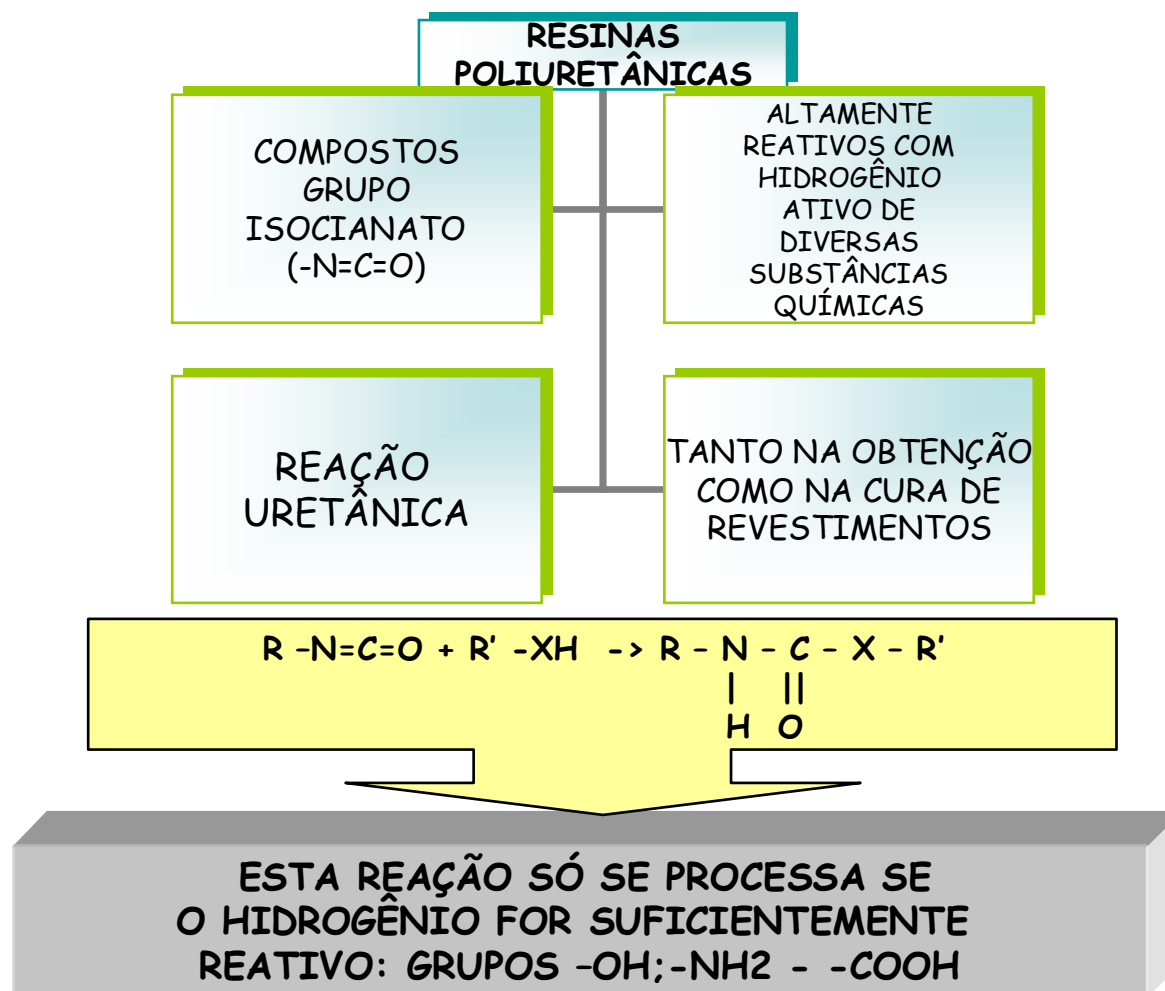




MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS

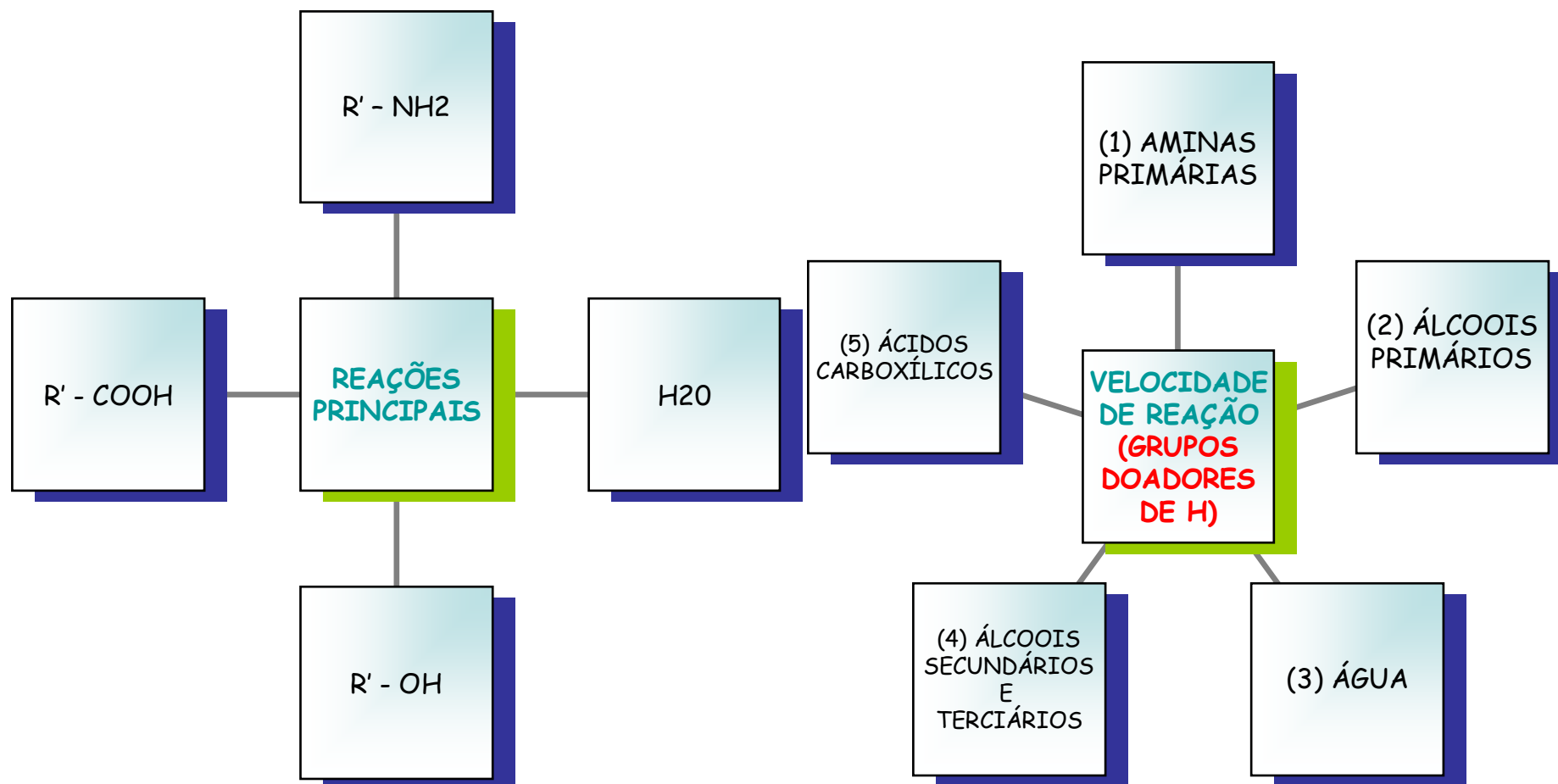
EXEMPLOS DE POLÍMEROS POR CONDENSAÇÃO		
TIPO	LIGAÇÃO QUÍMICA CARACTERÍSTICA	REAÇÃO DE POLIMERIZAÇÃO
POLIURETANO	$\begin{array}{c} -O-C-N- \\ \quad \\ O \quad H \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{HO}-R-\text{OH} + \text{OCN}-R'-\text{NCO} \longrightarrow \\ \begin{array}{c} \text{---} \downarrow \text{---} \\ \text{---} \uparrow \text{---} \end{array} \end{array}$ $-(O-R-\text{OCO}-NH-R'-NH-CO)_n-$



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS

INTENSIDADE DO EFEITO CATALÍTICO ENTRE DIFERENTES CATALISADORES PARA UMA MESMA REAÇÃO: ISOCIANATO DE FENILA COM BUTANOL

CATALISADOR	CONCENTRAÇÃO DE CATALISADOR % MOLAR	ATIVIDADE RELATIVA
NENHUM	-	1
CLORETO DE ESTANHO	0,10	2600
TETRAFENIL ESTANHO	1,00	9
TETRABUTIL ESTANHO	1,00	160
ACETATO TRIBUTIL ESTANHO	0,001	31000
DILAURATO DIBUTIL ESTANHO	0,001	56000
DICLORETO DIMETIL ESTANHO	0,001	78000

OS COMPOSTOS ORGANOMETÁLICOS DE ESTANHO SÃO OS CATALISADORES MAIS EFICIENTES



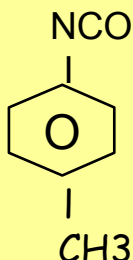
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

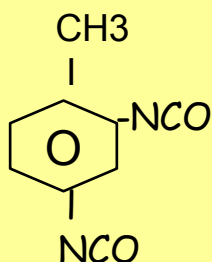
RESINAS POLIURETÂNICAS



Velocidade 0,5



Velocidade 0,8



Velocidade 4
2,4 diisocianato
de tolileno



Velocidade 1
2,6 diisocianato
de tolileno

❑ O grupo metila desativa o grupo isocianato numa magnitude que depende da sua posição no núcleo aromático.

❑ A ação no grupo orto é maior do que a ação no grupo meta.

❑ O grupo para tem maior velocidade

❑ A influência do segundo isocianato na reatividade do primeiro.

❑ As velocidades de reação dos dois grupos isocianatos ligados a um mesmo núcleo aromático são bem diferentes e a magnitude dessa diferença depende da temperatura de reação.

❑ A velocidade do grupo em para é maior do que o grupo em orto.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS

**RELAÇÃO ENTRE O ÍNDICE DE HIDROXILA DO POLÍMERO BASE E AS
PROPRIEDADES DO REVESTIMENTO**

RELAÇÃO NCO : OH VARIA ENTRE 1 : 1,25

ÍNDICE OH	DUREZA SWARD	CARACTERÍSTICA DO FILME
30 - 65	4 - 6	MOLE, TACKY
65 - 200	30 - 40	FLEXÍVEL, PORÉM DURO
> 200	50 - 70	DURO, QUEBRADIÇO

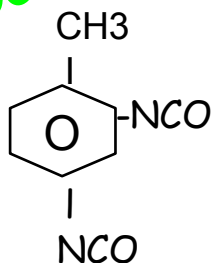


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

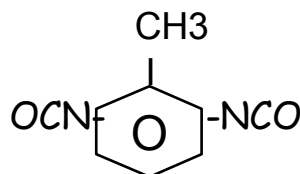
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS

ISOCIANATOS MAIS COMUNS



Velocidade 4
2,4 diisocianato
de tolileno



Velocidade 1
2,6 diisocianato
de tolileno

Diisocianato de Tolileno (TDI).

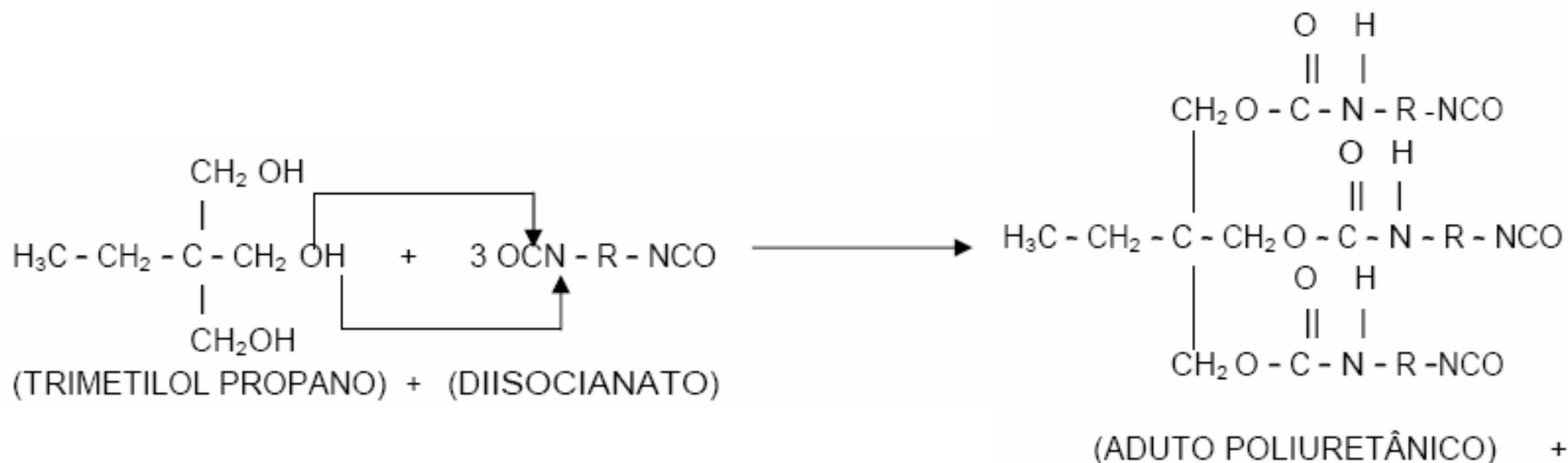
1. É o diisocianato fabricado em maior quantidade.
2. É usado para modificar resinas alquídicas e óleos vegetais;
3. No sistema bi-componente é usado na forma de Aduto.
4. Produto, de reação do isocianato com um tri-álcool na relação de uma hidroxila para uma molécula de TDI.
5. O aduto, que na realidade é um triisocianato, é muito menos tóxico, devido a sua menor volatilidade em relação ao TDI.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS



ADUTO DE TDI

O aduto, que na realidade é um triisocianato, é muito menos tóxico, devido a sua menor volatilidade em relação ao TDI

DESMODUR L.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS

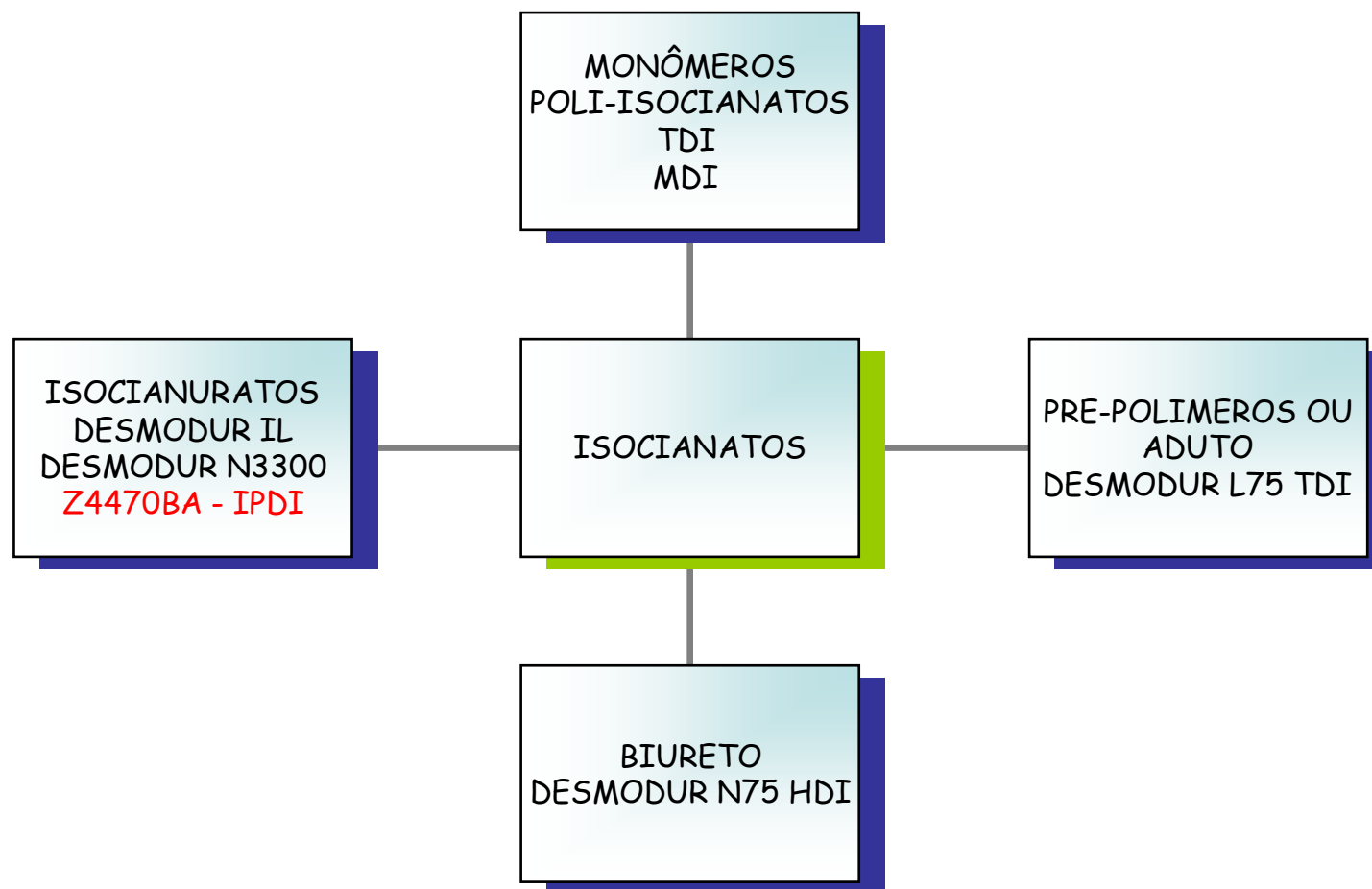
NOME COMERCIAL	ESTRUTURA QUÍMICA	OBSERVAÇÕES
4,4 DIISOCIANATODIFENILMETANO MDI	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_4-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_4-\text{NCO}$	DEVIDO À COR CASTANHO-ESCURO, É MAIS USADO NA FORMULAÇÃO DE VERNIZES PARA PISOS
4,4 DIISOCIANATO DE DI-CICLO HEXIL-METANO	$\text{OCN}-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_{10}-\text{NCO}$	DESMODUR W. TAMBÉM CONHECIDO COMO MDI HIDROGENADO (HMDI) OU MDI SATURADO.
BIURETANO DE 3 MOLS DE HDI (HEXAMETILENO DIISOCIANATO) $\text{OCN}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{C}-\text{NCO}$	$\begin{array}{c} \text{O}=\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO} \\ / \\ \text{OCN}-(\text{CH}_2)_6-\text{N} \\ \backslash \\ \text{O}=\text{C}-\text{NH}-(\text{CH}_2)_6-\text{NCO} \end{array}$	O HDI É O DIISOCIANATO BÁSICO PARA A OBTENÇÃO DO TRIISOCIANATO COM ESTRUTURA DE BIURETO - DESMODUR N75
DIISOCIANATO DE ISOFORONA -IPDI		O DIISOCIANATO DE ISOFORONA, IPDI, É USADO EM SISTEMAS PU QUE PERMITEM O USO DE SOLVENTES ALIFÁTICOS NA COMPOSIÇÃO DO SOLVENTE FINAL. O IPDI BLOQUEADO COM CAPRALACTAMA É USADO COMO AGENTE RETICULANTE EM TINTAS EM PÓ.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ISOCIANATOS / POLIURETANOS - FORMAS

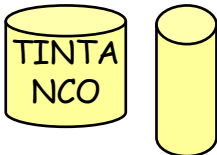
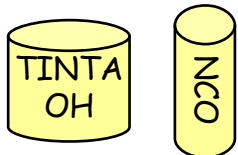




MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

SISTEMAS POLIURETÂNIOS - REPRESENTAÇÃO ESQUEMÁTICA

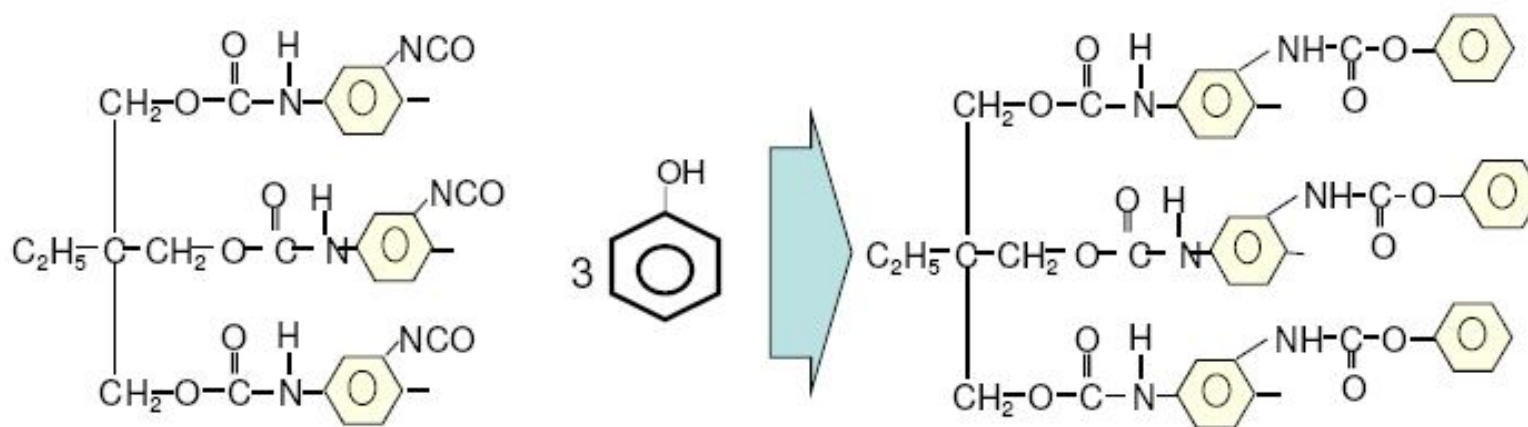
	MONOCOMPONENTES			BICOMPONENTES	
					
NOME COMERCIAL	ÓLEO URETANIZADO	PU MONO	PU BLOQUEADO	PU BICOMPONENTE	PU BICOMPONENTE
DESCRIÇÃO QUÍMICA	NÃO SÃO CONSIDERADOS SISTEMAS POLIURETÂNCOS	POLÍMERO COM NCO LIVRE + H ₂ O DA UMIDADE	POLÍMERO HIDROXILADO + ADUTO POLIISOCIANATO BLOQUEADO	POLÍMERO COM NCO LIVRE CATALISADO COM POLIAMINAS (2º COMPONENTE)	POLÍMERO HIDROXILADO + ADUTO POLIISOCIANATO (2º COMPONENTE)
SECAGEM	OXIDATIVA O ₂ AR	UMIDADE - H ₂ O AR	CALOR ALTA TEMPERATURA	REAÇÃO NCO/OH AR	REAÇÃO NCO/OH AR/CALOR BAIXA TEMPERATURA
- NCO	AUSENTE	PRESENTE	AUSENTE	PRESENTE	PRESENTE
RESISTÊNCIA QUÍMICA	BOA	MUITO BOA	EXCELENTE	EXCELENTE	EXCELENTE



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ISOCIANATOS BLOQUEADOS



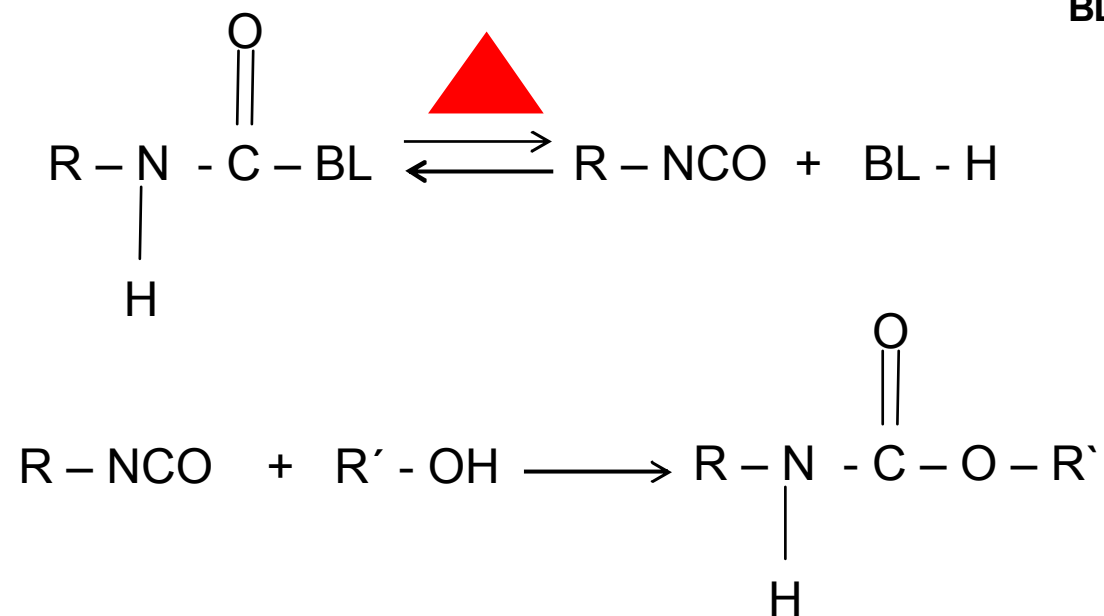


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ISOCIANATOS BLOQUEADOS

BL = AGENTE BLOQUEADOR





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

ISOCIANATOS BLOQUEADOS - TEMPERATURA MÍNIMA DE DESBLOQUEIO

Combination	Temp (°C) (30 min Cure)
Benzotriazole-blocked isocyanates + hydroxy functional resins	170
Phenol-blocked polyisocyanates + hydroxy functional resins	160
Caprolactam-blocked polyisocyanates + hydroxy functional resins	160
Caprolactam-blocked polyisocyanates + Caprolactam-blocked polyisocyanates	140
Butanone oxime-blocked isocyanates + hydroxy functional resins	140
Malonate and acetoacetate-blocked isocyanates + hydroxy functional resins	120



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS POLIURETÂNICAS -RESUMO

1. Propriedades
 - ☐ Alta resistência química
 - ☐ Possibilidade de utilização para sistemas mono-componente ou bi-componente.
2. Tipos
 - ☐ Aromáticos utilizados para fundos e primers ou para sistemas de baixo custo pois sofrem amarelecimento pela ação UV ou calor.
 - ☐ Alifáticos e cicloalifáticos utilizados para sistemas sem amarelecimento.
3. Condições de reação
 - ☐ Isenta de umidade
 - ☐ Temperatura: 10 a 110°C.
 - ☐ Com ou sem solvente
 - ☐ Com ou sem catalisador
 - ☐ Reação exotérmica
 - ☐ Reage com reagentes contendo grupos com hidrogênio ativos como álcool, amina, etc
4. Polímero com ampla faixa de peso molecular (de 250 - 300.000g/mol)
5. Variável teor de sólidos (20 - 100%)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS EPOXIDICAS



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS EPOXIDICAS

☐ Propriedades

- ☐ **Alta resistência química e anti-corrovisa**

- ☐ Possibilidade de utilização para sistemas mono-componente ou bi-componente.

☐ Tipos

- ☐ Aromáticos utilizados para fundos e primers ou para sistemas de baixo custo pois sofrem amarelecimento pela ação UV ou calor.

- ☐ Alifáticos e ciclo-alifáticos utilizados para sistemas sem amarelecimento



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS EPOXIDICAS

- ☐ Condições de reação
 - ☐ Temperatura: 10 a 110°C.
 - ☐ Com ou sem solvente
 - ☐ Com ou sem catalisador
 - ☐ Reação exotérmica
 - ☐ Reage com reagentes com hidrogênio ativos como álcool, amina, etc
- ☐ Polímero com ampla faixa de peso molecular (de 100 - 10.000 g/mol)
- ☐ Variável teor de sólidos (20 - 100%)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

TIPOS DE RESINAS EPOXIDICAS

- ☐ Aromáticos
 - ☐ Epoxi Bisfenólica A (tipo mais comum)
 - ☐ Epoxi Novolaca

- ☐ Cicloalifáticos

- ☐ Alifáticos



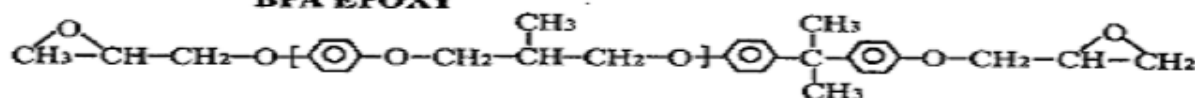
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

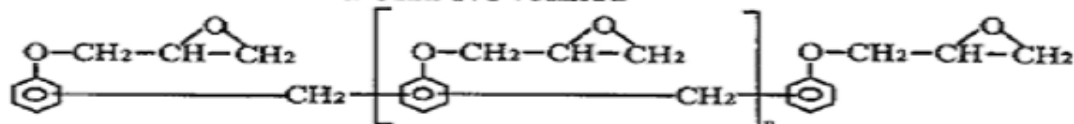
RESINAS EPOXIDICAS

EPOXY RESINS

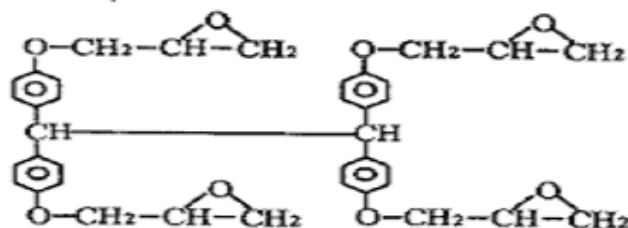
BPA EPOXY



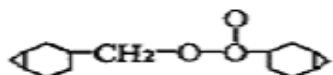
EPOXY NOVALAC



TETRAPHENYLOLETHANE EPOXY



CYCLOALIPHATIC EPOXY

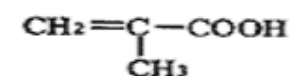


UNSATURATED ACIDS

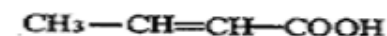
ACRYLIC



METHACRYLIC



CROTONIC



CINNAMIC

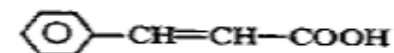


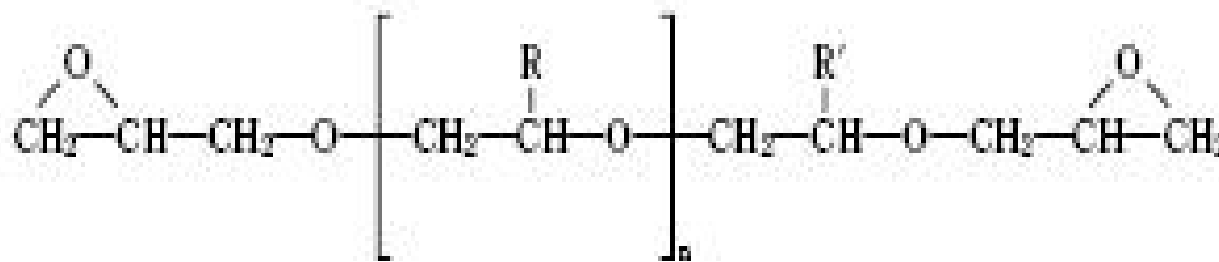
Figure 2.3 Basic components of vinylester resins.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS EPOXIDICAS



Generic Aliphatic Polyglycol Diepoxide Structure

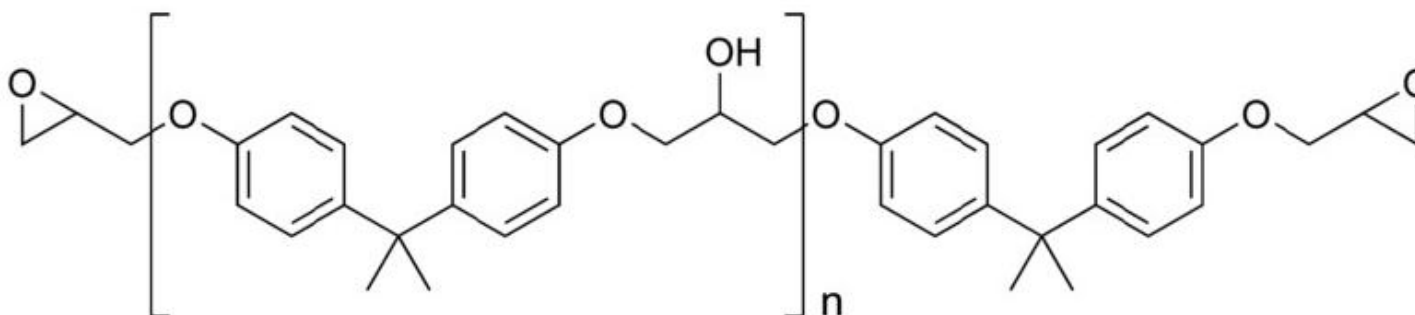
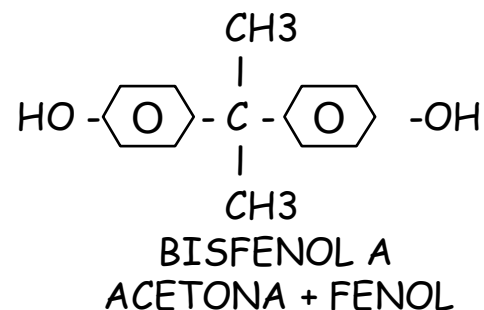
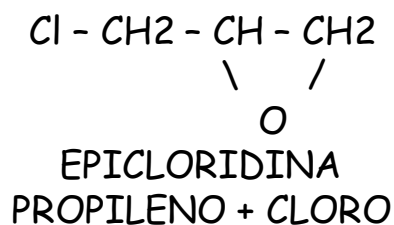
D.E.R. 732 and D.E.R. 736 are polyglycol di-epoxides. Dow flexible epoxy resins are principally used as additives to base epoxy systems in formulations where greater elongation, higher impact resistance, and increased flexibility are required.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EXEMPLO DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE RESINA EPOXIDICA BISFENOLICA A



RESINA EPOXI

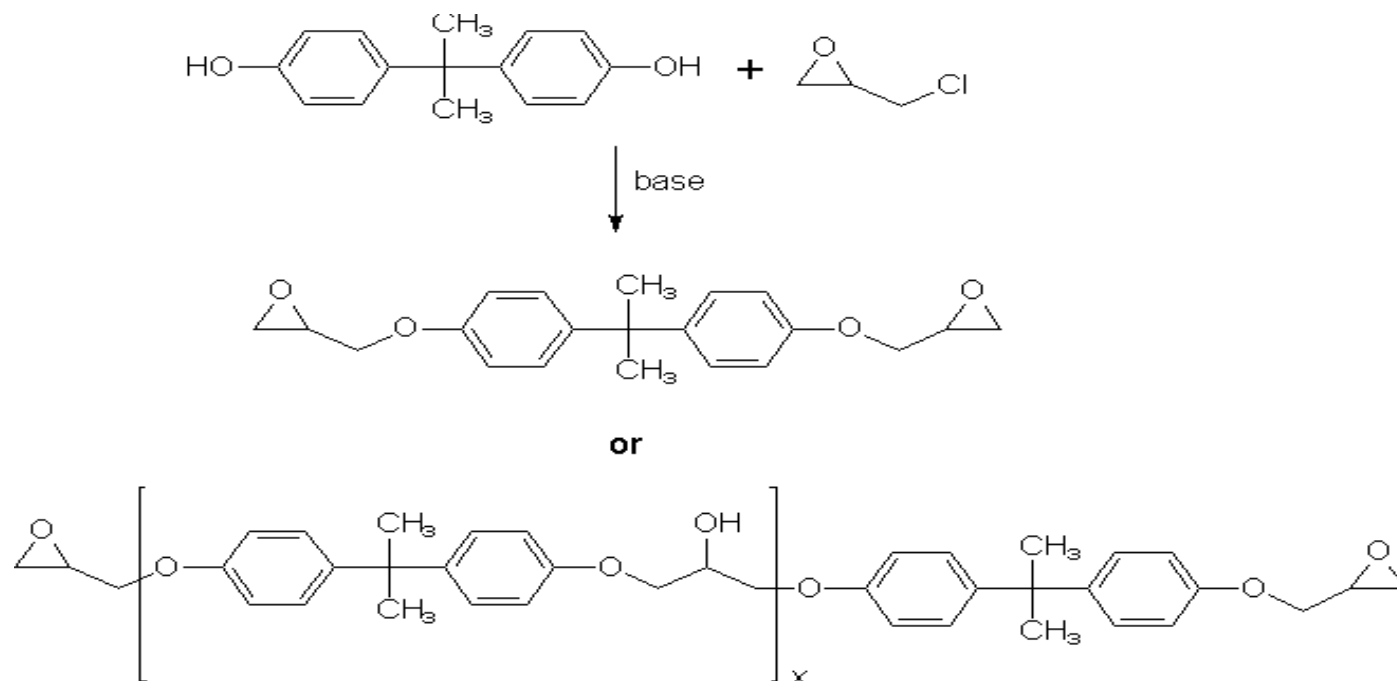
$n = 0 - 0,2$ RESINA LÍQUIDA
 $n = 0,5 - 1,5$ RESINA SEMI-SÓLIDA
 $n = 2 - 2,5$ RESINA SÓLIDA



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EXEMPLO DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE RESINA EPOXIDICA BISFENOLICA A



Reação de policondensação entre Bisfenol A e Epicloridrina originando o Diglicidil Eter do Bisfenol A ou uma resina Epoxi Bisfenolica



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

Parâmetros resina epoxídica bisfenolica A

Valor X	Peso Molecular	Equivalente Epoxi	Estado Físico
0 - 1	340-624	170-310	Líquido
1 - 2	624-900	310-475	Sólido
2 - 4	900-1400	475-900	Sólido
4 - 9	1400-2900	900-1750	Sólido
9 - 12	2900-3750	1750-3200	Sólido



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

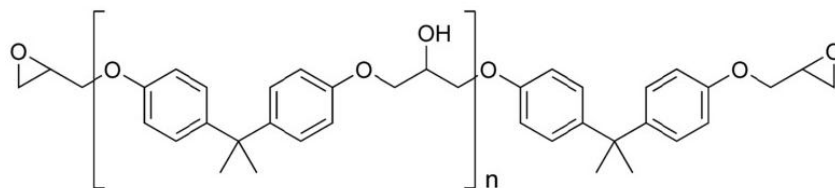
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS EPOXIDICAS

FORMAÇÃO DE FILME

O GRUPO GLICIDILA É CAPAZ DE REAGIR COM UMA AMPLA GAMA DE FUNÇÕES QUÍMICAS CONDUZINDO A ESTRUTURA TRIDIMENSIONAL.

REAGENTE	GRUPO REATIVO	TEMPERATURA
AMINAS TERCIÁRIAS	ANEL EPOXÍDICO E GRUPO HIDROXÍLICO	TA
TRIFLUORETO DE BORO	ANEL EPOXÍDICO E GRUPO HIDROXÍLICO	ACIMA DE 110°C
AMINAS ALIFÁTICAS PRIMÁRIAS E SECUNDÁRIAS	ATRAVÉS DO ANEL EPOXÍDICO	TA
ADUTOS DE AMINAS	ATRAVÉS DO ANEL EPOXÍDICO	TA
AMINAS CICLO ALIFÁTICAS	ATRAVÉS DO ANEL EPOXÍDICO	TA + ACELERADOR
POLIAMIDAS	ATRAVÉS DO ANEL EPOXÍDICO	TA





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MODIFICAÇÕES DE RESINAS EPÓXI



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI ACRILADO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EPÓXI ACRILADO - CURA EM UV E PLÁSTICO ENGENHARIA COMPONENTES TÍPICOS PARA OBTENÇÃO DO POLÍMERO

1. Resina epóxi Bisfenol A - DER331 (equivalente epóxi = 182 - 192): 1 mol.
2. Ácido 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

ESTER DE EPÓXI



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ESTER EPÓXI

PRINCIPAIS CARACTERÍSTICAS

- ☐ PRODUTOS DA ESTERIFICAÇÃO DE RESINAS EPOXI COM ÁCIDOS GRAXOS PROVENIENTES DE ÓLEOS VEGETAIS.
- ☐ ANALOGIA ÀS ALQUÍDICAS:
 - ☐ COMPRIMENTO DE ÓLEO
 - ☐ TIPO DE SECAGEM
- ☐ COMPARADOS ÀS ALQUÍDICAS:
 - ☐ MAIS CAROS
 - ☐ MENOS VERSÁTEIS
 - ☐ SUPERIOR ADERÊNCIA
 - ☐ MAIOR RESISTÊNCIA QUÍMICA

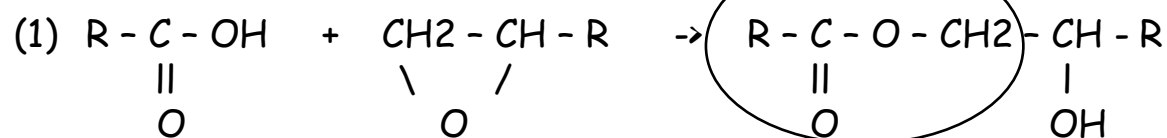


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

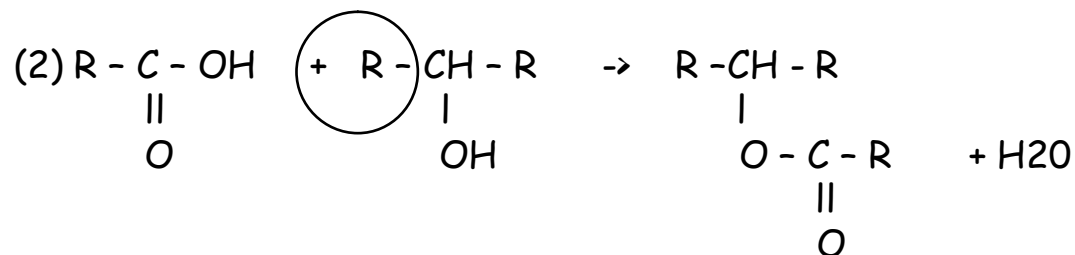
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ESTER EPÓXI

PRINCIPAIS REAÇÕES QUE OCORREM DURANTE A PREPARAÇÃO:

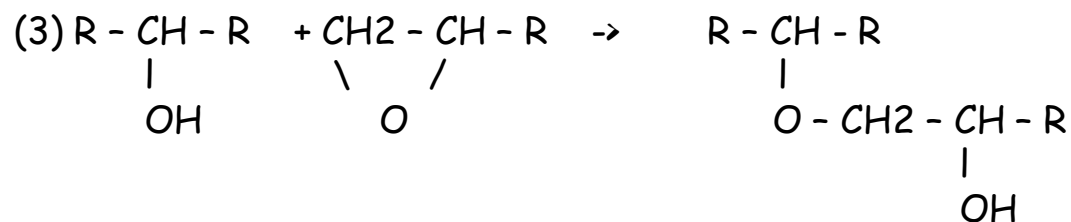


□ CARBONATO DE SÓDIO E LÍTIO
FAVORECEM REAÇÃO CARBOXILA
COM GLICIDILA.



□ OCTOATO ZINCO OU ZIRCONIO
FAVORECEM REAÇÃO CARBOXILA
COM HIDROXILA

□ 0,01 A 0,05% S/ QUANTIDADE
RESINA EPÓXI



□ RESINAS EPÓXIS COM
EQUIVALENTE EPOXÍDICO
ENTRE 700 - 1000.

□ ÁCIDOS GRAXOS VEGETAIS
PROVENIENTES DE ÓLEOS
LINHAÇA, SOJA, MAMONA, DCO
COCO.

REAÇÕES (1) E (2) RESULTAM NUM PEQUENO AUMENTO DE VISCOSIDADE
REAÇÃO (3) É RESPONSÁVEL PELO AUMENTO DE VISCOSIDADE



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINAS ESTER EPÓXI

INFORMAÇÕES COMPLEMENTARES: PROPRIEDADES

AUMENTAM COM A DIMINUIÇÃO DO TEOR DE ÁCIDO GRAXO	AUMENTAM COM O INCREMENTO DO TEOR DE ÁCIDO GRAXO
RESISTÊNCIA QUÍMICA	NIVELAMENTO E FLOW
DUREZA DA PELÍCULA	SOLUBILIDADE EM SOLVENTES ALIFÁTICOS
TEMPO DE SECAGEM	RESISTÊNCIA A ÁGUA
ADFERÊNCIA	FLEXIBILIDADE
RETENÇÃO DE BRILHO	MOLHABILIDADE DE PIGMENTOS
	DURABILIDADE NA INTEMPÉRIE



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

RESINA ESTER EPÓXI

COMPOSIÇÃO	% EM PESO
AC GRAXO MAMONA (1)	551,000
EPIKOTE 1004 (2)	820,000
OCTOATO LITIO (3)	2,000
XILOL (4)	100,000
SOLVESSO 100 (5)	827,000
Total	2300,000

ESPECIFICAÇÃO	VALORES
% Sólidos	62
Viscosidade	Z5 - Z6
Cor	Máximo 2
Índice de Acidez	Máximo 1

PROCESSO
Carregar (1) e aquecer para 140°C.
Adicionar (2) e (3) e aquecer para 240°C
Manter refluxando com (4) até acidez máxima de 1
Esfriar e ajustar viscosidade com (5)
Descarregar



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

POLIAMINICOS MODIFICADOS COM EPÓXI

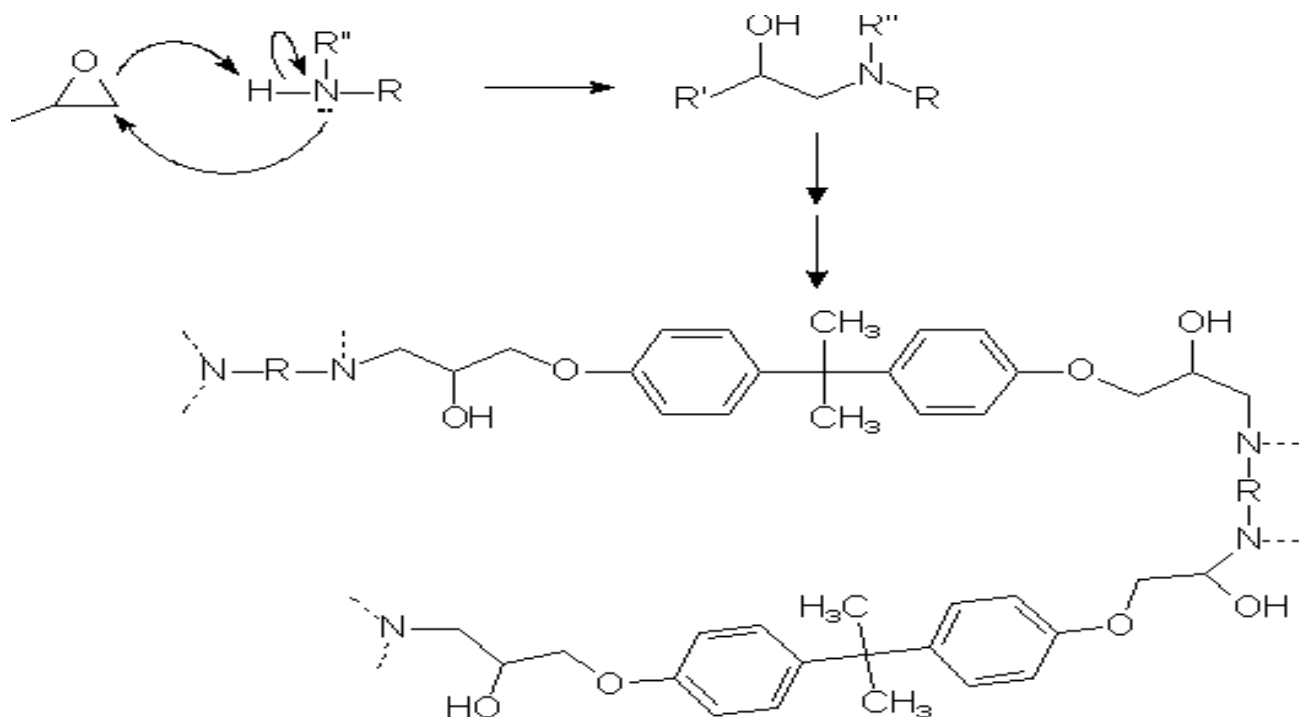


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

EXEMPLO DE REAÇÃO DE FORMAÇÃO DE POLIAMINICA

Reação de poliadição entre uma amina e um epoxi





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

Aliphatic Polyamines

The liquid aliphatic polyamines and their adducts are convenient to handle, give excellent cured resin physical characteristics, including chemical and solvent resistance, and cure at ambient or moderately elevated temperatures.

Good long-term retention of properties is possible at temperatures up to 100°C.

Short-term exposure at higher temperatures can be tolerated.

Pot life is short and exotherm is high in thick sections and large masses.

Aromatic Polyamines

Most aromatic polyamines are solids and are usually incorporated in the resin by melting at elevated temperatures.

Pot life is considerably longer than with aliphatic polyamines, and elevated temperature cures are required to develop optimum properties.

Cured systems give excellent performance up to about 150°C (302°F).

They are used in adhesives, wet lay-up laminates, tooling, small pottings, and coatings.

Shrinkage of aromatic polyamine cured resins, particularly with the highmolecular-weight resins, is quite low — a useful feature for encapsulation and potting.