



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE CURA DE TINTAS
Princípios Básicos para Formação de Filmes

LUIZ ANTONIO PEREIRA MARTINHO
Setembro 2010



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

AGENDA

- ☐ FILME SOBRE TINTAS
- ☐ DEFINIÇÃO DE SECAGEM E CURA
- ☐ COMPONENTES DE UM FILME CURADO
- ☐ FORMAÇÃO DE UM FILME DE TINTA
- ☐ PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES
- ☐ FORMAS DE APROXIMAÇÃO
 1. Solidificação física de partículas
 2. Interação de cadeias poliméricas



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

AGENDA

❑ MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

1. Secagem Física
2. Autoxidativa & Secantes (Sintéticos base solvente e solúveis em água).
3. Reticulação (Amínicas & Isocianatos)
4. Fotopolimerização ou cura por UV
5. Coalescência (Dispersíveis em água -Latex)
6. Fusão de Partículas - Tinta em pó



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

DEFINIÇÃO DE SECAGEM E CURA



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

DEFINIÇÃO DE SECAGEM E CURA

SECAGEM:

1. Formação de um filme pela simples evaporação dos solventes do sistema, desde que não estejam presentes solventes ou thinners reativos, bem como outros agentes de cura.

CURA:

1. Reações químicas irreversíveis entre as resinas, conduzindo à uma polimerização.
2. Envolve processos de oxidação ou reações com agentes de cura (melamina, isocianato, secantes metálicos ou ácidos).



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

COMPONENTES DE UM FILME CURADO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

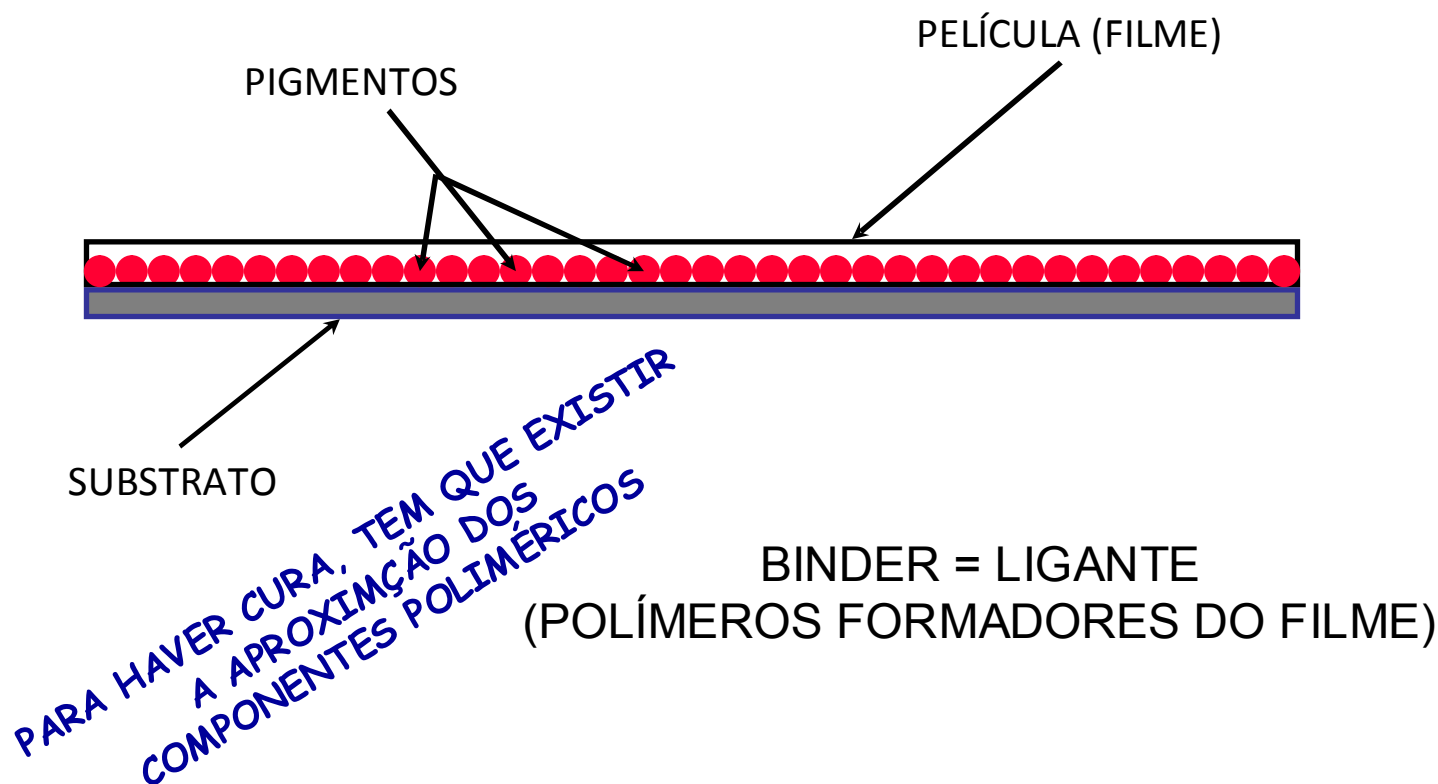
COMPONENTES DE UM FILME CURADO

Secagem ao toque

viscosidade do filme = $\sim 10^6$ cP

Secagem final

viscosidade do filme = $> 10^{10}$ cP





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMAÇÃO DE UM FILME DE TINTA



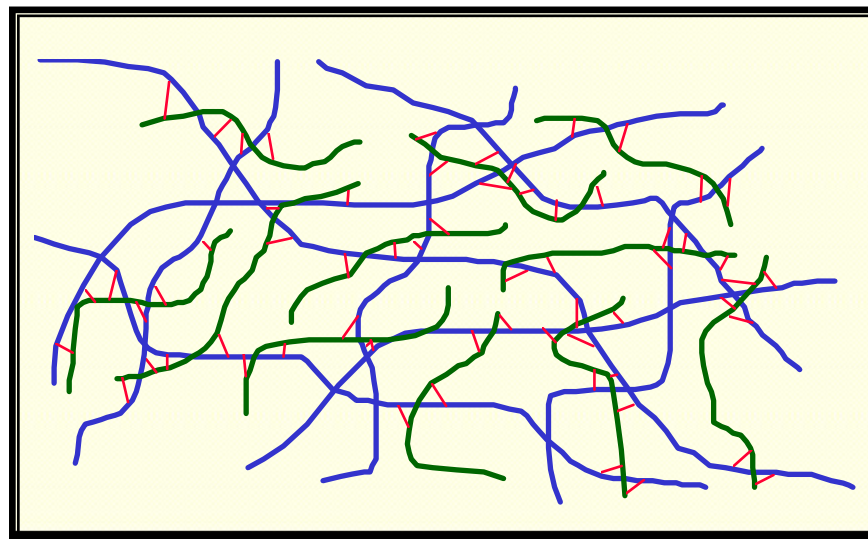
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMAÇÃO DE UM FILME DE TINTA

Etapas de formação:

- Aproximação dos componentes poliméricos
- Interação entre estes componentes poliméricos





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

A-) COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS

B-) FUNCIONALIDADE DOS POLÍMEROS FORMADORES DE FILME

C-) TIPO E GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DOS FORMADORES DE FILME

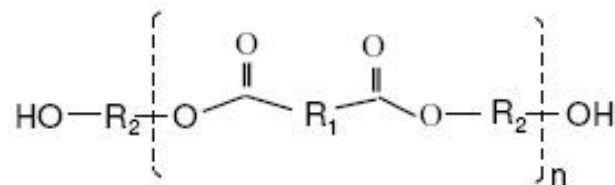


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

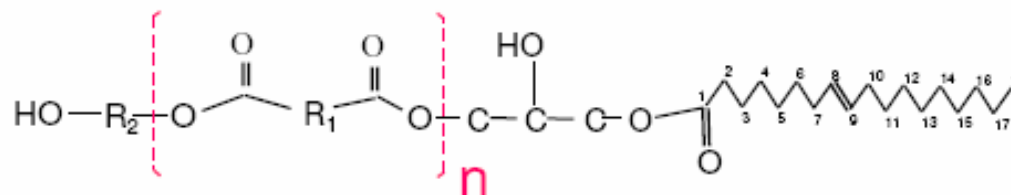
PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

COMPOSIÇÃO QUÍMICA DOS POLÍMEROS



Poliéster

- ☐ PERFORMANCE DO POLÍMERO
- ☐ PROPRIEDADES QUÍMICAS
- ☐ PROPRIEDADES FÍSICAS
- ☐ INTEMPÉRIES



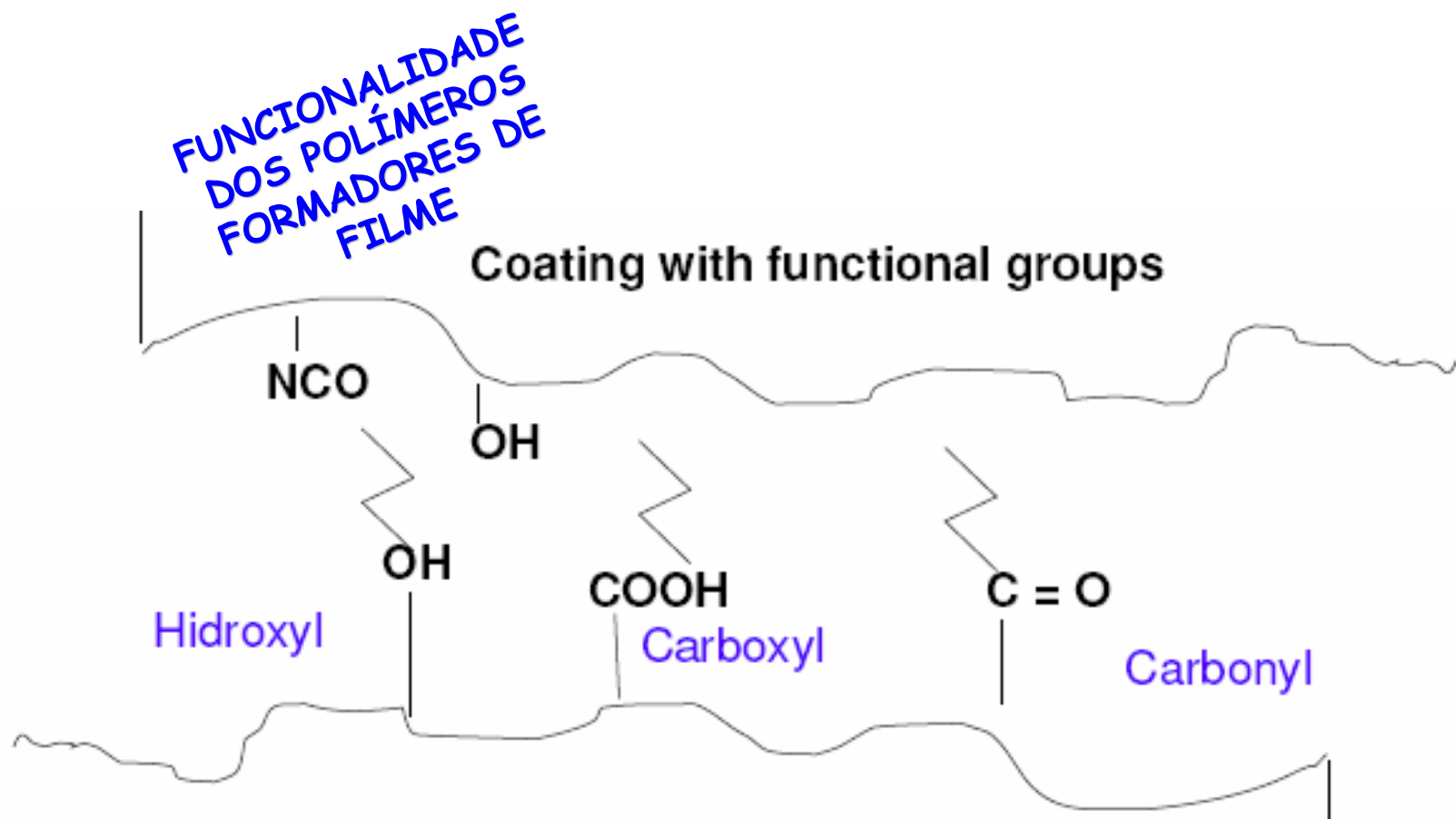
Alquídica



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

COMO AS MOLÉCULAS OU ÁTOMOS PODEM SE ATRAIR?

TIPO E GRAU DE
POLIMERIZAÇÃO
DOS FORMADORES
DE FILME

Forças Primárias e Secundárias



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

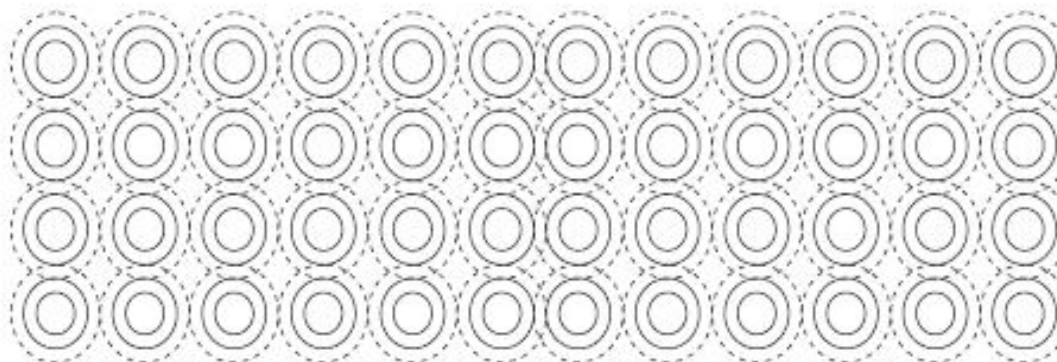
TIPO E GRAU DE
POLIMERIZAÇÃO
DOS FORMADORES
DE FILME

Forças de Valência Primárias

-Ligações metálicas

Fe-Fe

Al-Al



Retículo Cristalino



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

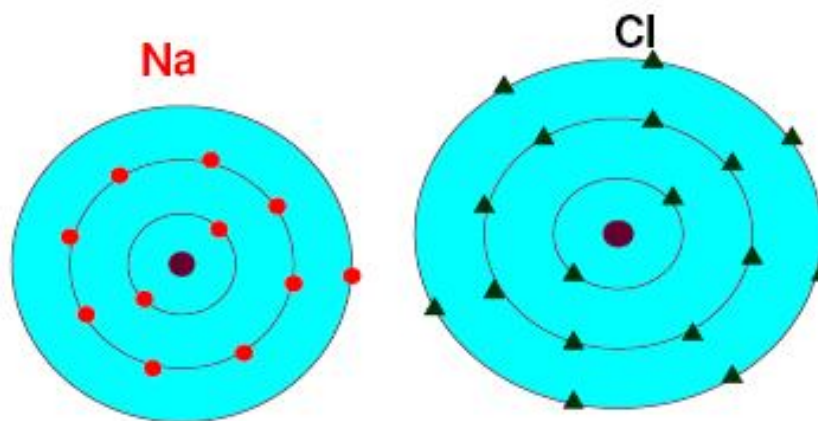
PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

TIPO E GRAU DE
POLIMERIZAÇÃO
DOS FORMADORES
DE FILME

Forças de Valência Primárias

-Ligações iônicas

$\text{Na}^+ \text{Cl}^-$





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

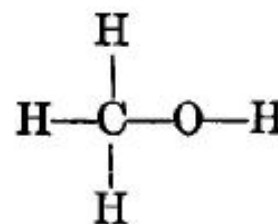
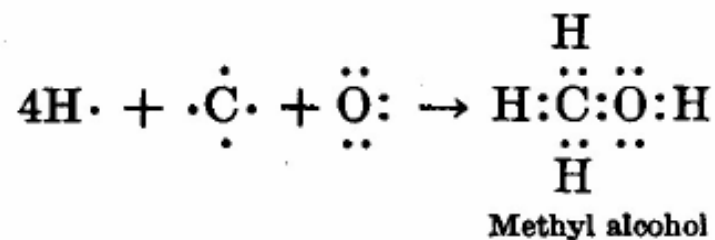
TIPO E GRAU DE
POLIMERIZAÇÃO
DOS FORMADORES
DE FILME

Ligações Covalentes

Compartilhamento de elétrons

Cada átomo e/ou molécula estão fortemente ligados e são difíceis de se deformarem.

Forças de Valência Primárias



Structural formula



General formula



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

TIPO E GRAU DE POLIMERIZAÇÃO DOS FORMADORES DE FILME

1. Forças de Valência Secundárias - Forças de Van der Waals - Momento Dipolo.
2. Existência de uma interação mútua entre as moléculas apolares.
3. Possuem um raio de ação muito curto, atuando apenas entre a superfície das moléculas.
4. Movimento dos elétrons numa molécula apolar pode deixá-la, por um breve instante, com distribuição de carga de parte positiva e parte negativa.
5. Enquanto está polarizada, esta molécula pode atrair uma outra molécula de sua vizinhança com força similar.

Polar and Non-Polar Molecules			Dipole Moment, Debye units (10^{-18} esu)	
Saturated hydrocarbon		Symmetrical	0	não-polar
Unsaturated hydrocarbon		Symmetrical	0	não-polar
Unsaturated hydrocarbon		Unsymmetrical	0.37	polar
Alcohol		Unsymmetrical	1.66	polar



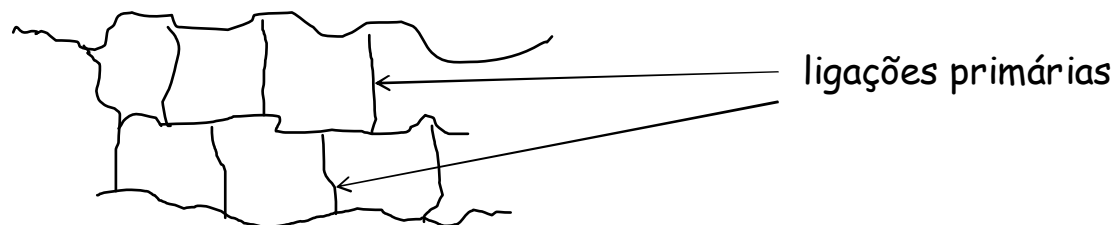
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES

FILMES CONVERSÍVEIS - Termofixos

-Cadeias reticuladas com estrutura tridimensional



FILMES NÃO-CONVERSÍVEIS - Termoplásticos

-Cadeias lineares e flexíveis



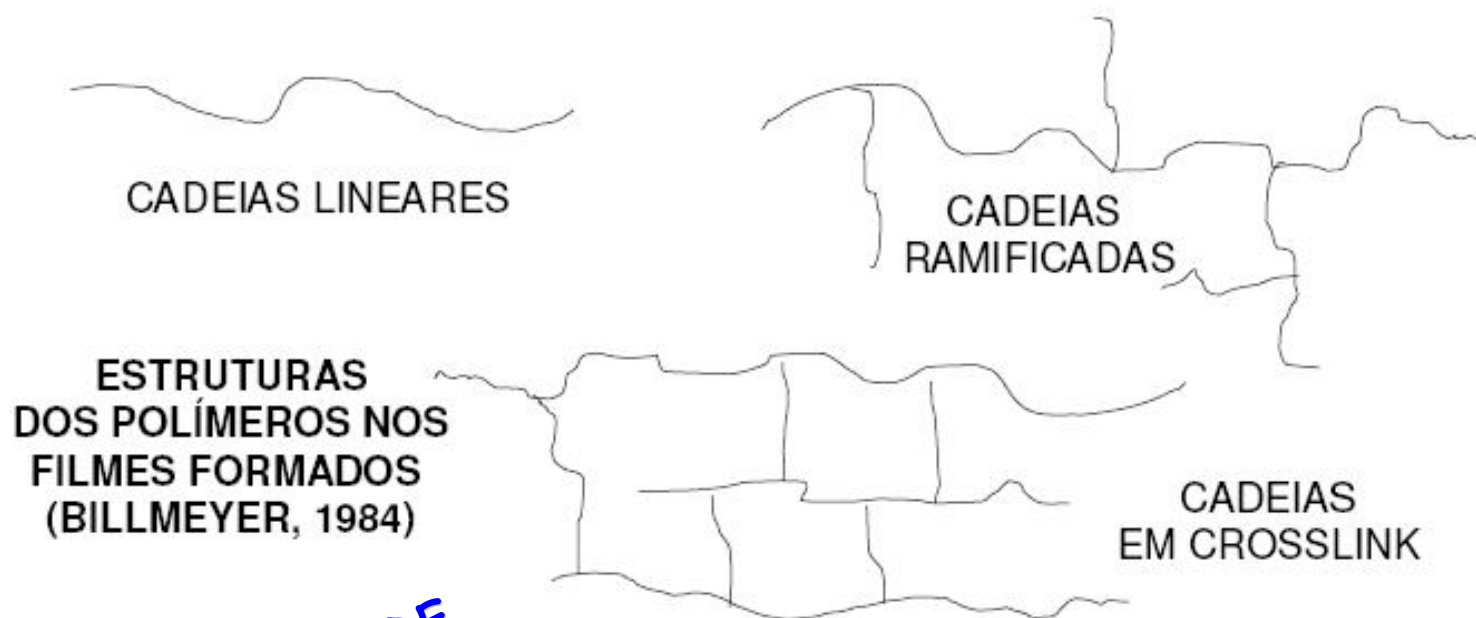
**TIPO E GRAU DE
POLIMERIZAÇÃO
DOS FORMADORES
DE FILME**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

PRINCÍPIOS BÁSICOS PARA FORMAÇÃO DE FILMES



TIPO E GRAU DE
POLIMERIZAÇÃO DOS
FORMADORES DE
FILME



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMAS DE APROXIMAÇÃO



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

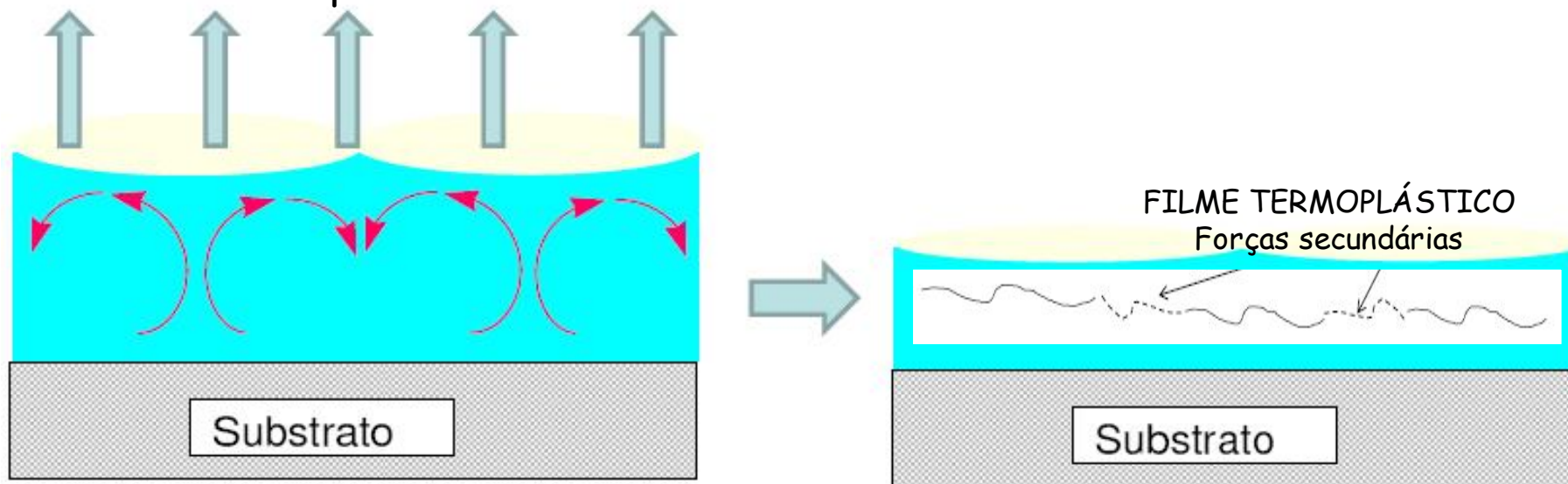
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMAS DE APROXIMAÇÃO

1-Solidificação dos componentes através da simples evaporação dos solventes

Etapas de formação:

1. Calor ou não
2. Evaporação dos solventes
3. Aproximação dos componentes poliméricos
4. Solidificação física das partículas ou dos componentes poliméricos
5. Filme termoplástico





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

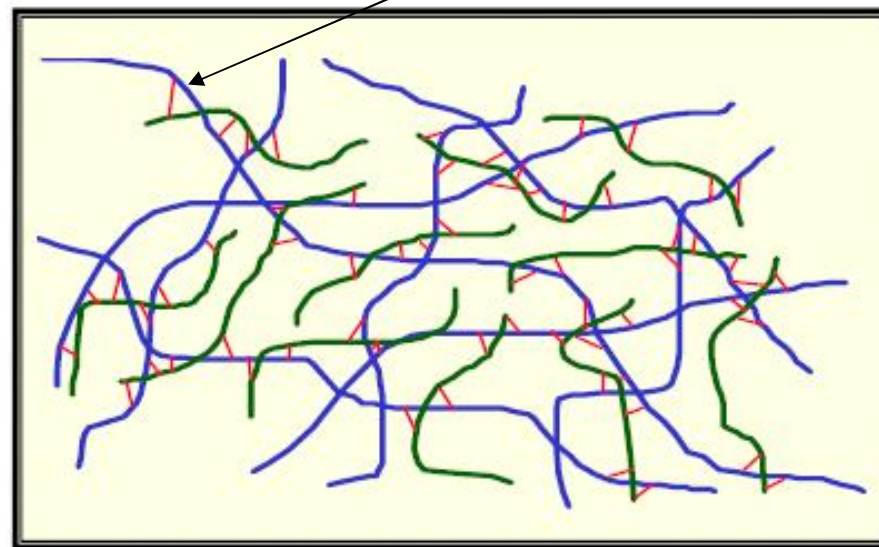
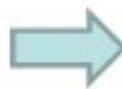
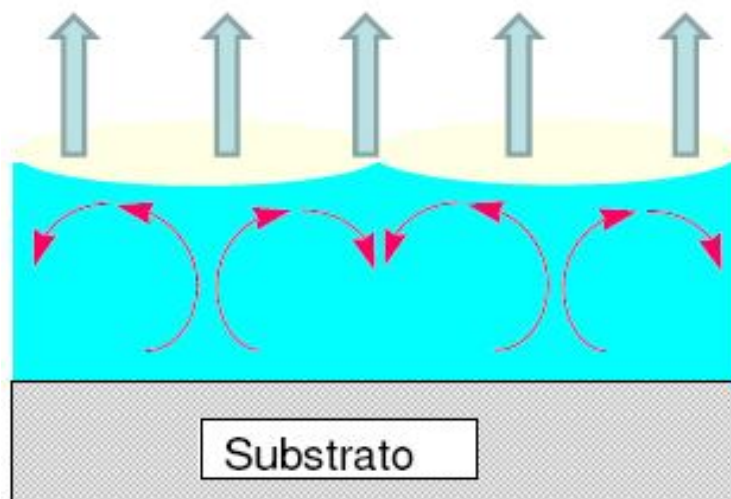
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

FORMAS DE APROXIMAÇÃO

2- Interação de Cadeias Poliméricas

Etapas de formação:

1. Calor ou não
2. Evaporação dos solventes
3. Aproximação dos componentes poliméricos
4. Interação entre estes componentes poliméricos
5. Filme termofixo



Ligações primárias



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

1. FÍSICA - EVAPORAÇÃO DE SOLVENTES (LACAS)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Secagem física: Secagem de uma solução de polímero (resina) sem ocorrência de reação química. Somente através da evaporação dos solventes.

Principais características do filme:

- ☐ Formação de um filme termoplástico solúvel em solventes compatíveis com o sistema de resinas utilizado.
- ☐ A secagem dependendo basicamente dos solventes envolvidos (leves ou pesados) e do ambiente.
- ☐ Solventes ou thinners reativos não entram nesta classificação.

LACAS NITROCELULOSE



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

**2. AGENTES DE CROSSLINKING & RETICULAÇÃO
(2 COMPONENTES E/OU CURA CURA ESTUFA)**



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Polimerização com reticulantes: Reações químicas irreversíveis entre os polímeros do filme.

Principais características do filme:

- ☐ Formação de filmes extremamente resistentes.
- ☐ Filmes termofixos e insolúveis nos solventes do sistema original.
- ☐ A secagem é rápida, por ser condicionada em estufa na maioria dos casos

Esmaltes baseados em melamina e isocianatos (PU)



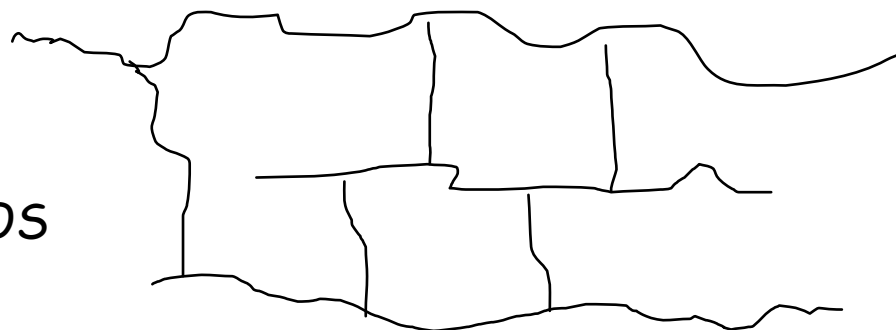
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

AGENTES DE CROSSLINKING - RETICULAÇÃO

- RESINAS AMÍNICAS
- ISOCIANATOS / POLIURETANOS



CADEIAS
EM CROSSLINK

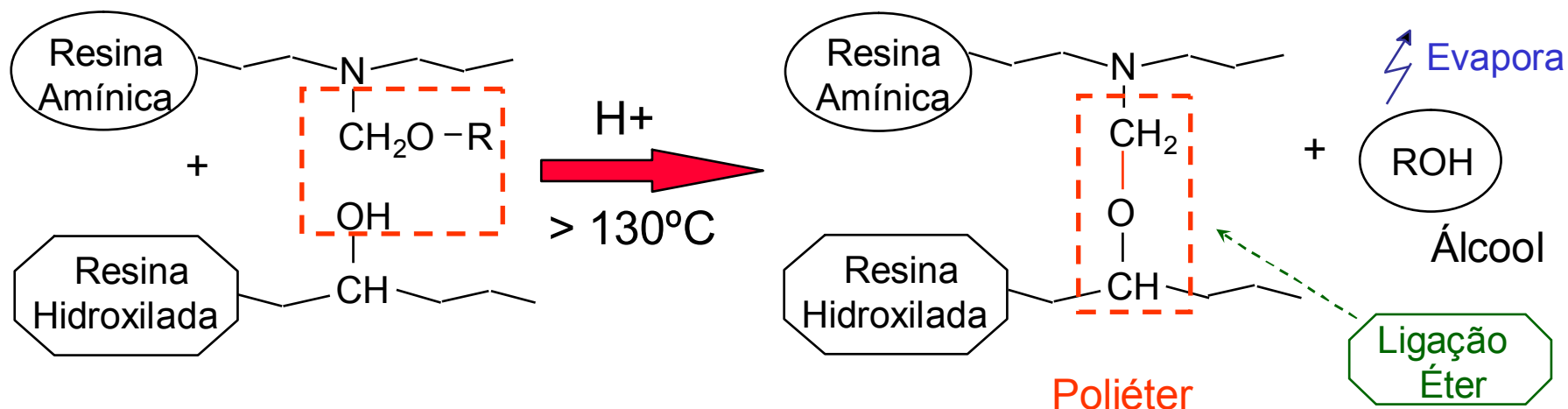


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

REAÇÃO GERAL DE CROSSLINK DE RESINAS AMÍNICAS



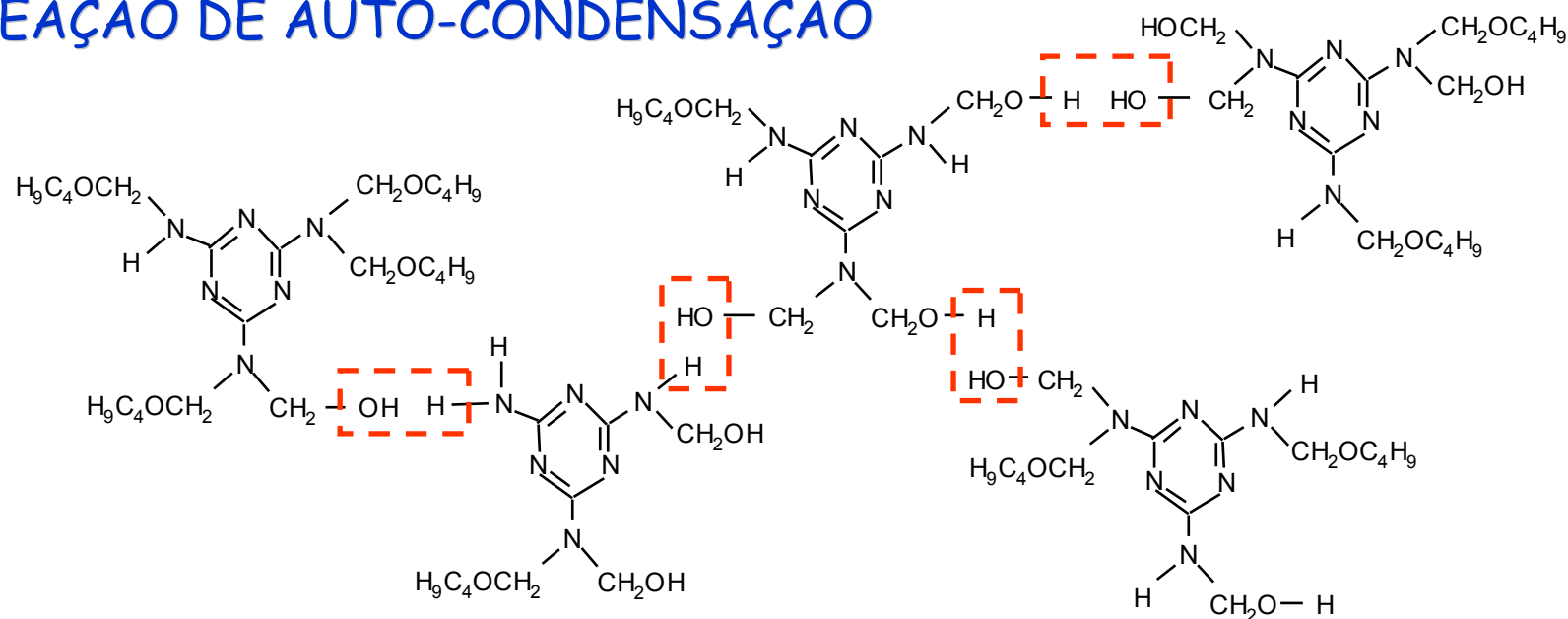


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

REAÇÃO DE AUTO-CONDENSAÇÃO



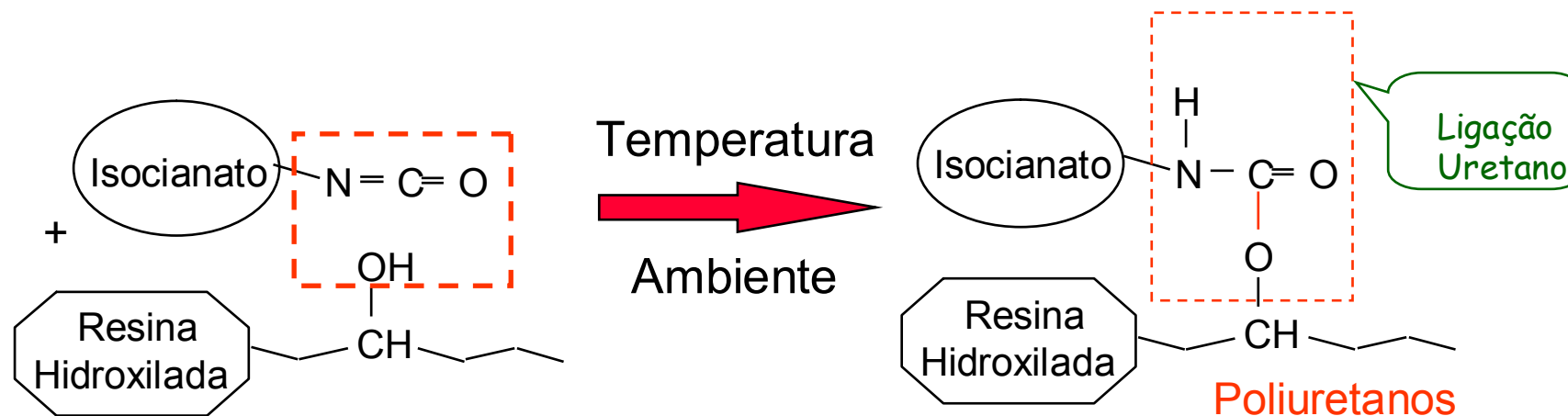


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

REAÇÃO GERAL DE CROSSLINK DE ISOCIANATOS





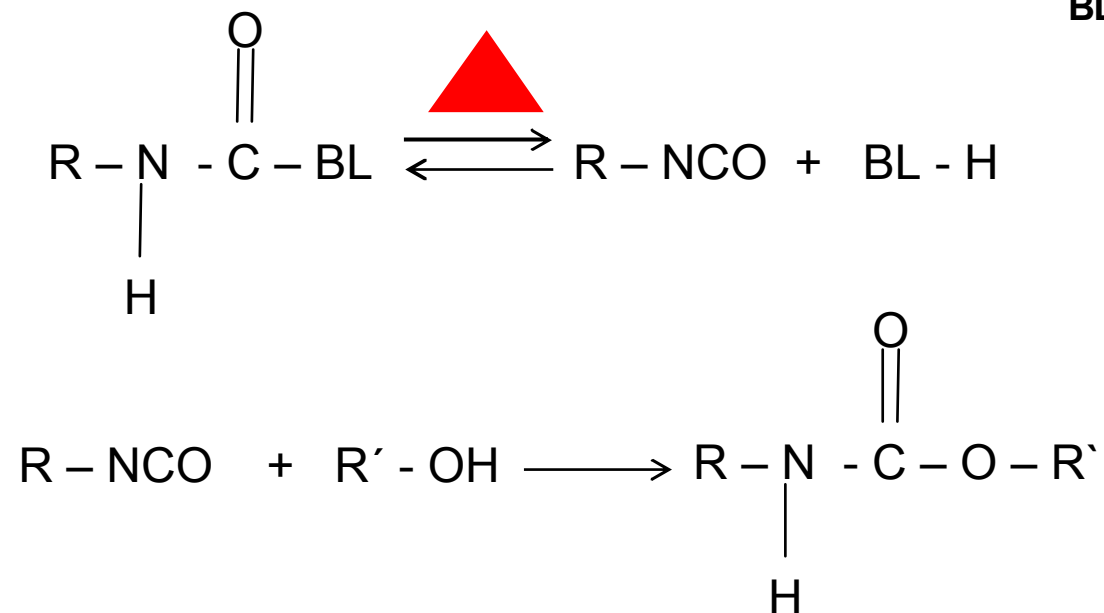
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

REAÇÃO GERAL DE CROSSLINK DE ISOCIANATOS BLOQUEADOS

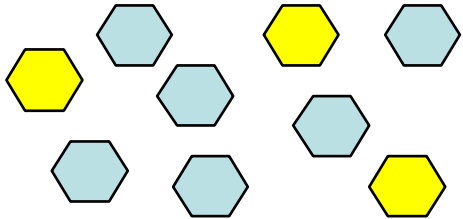
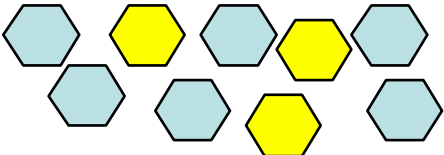
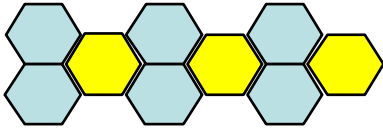
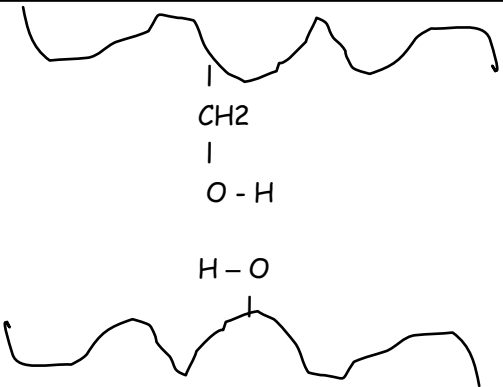
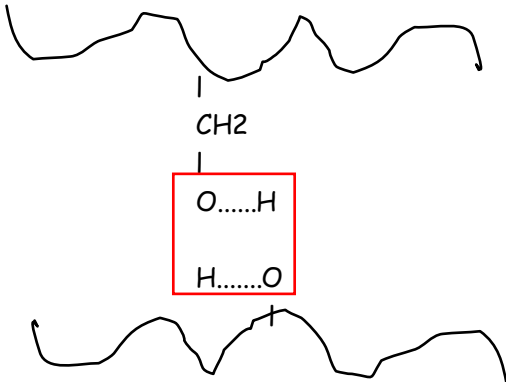
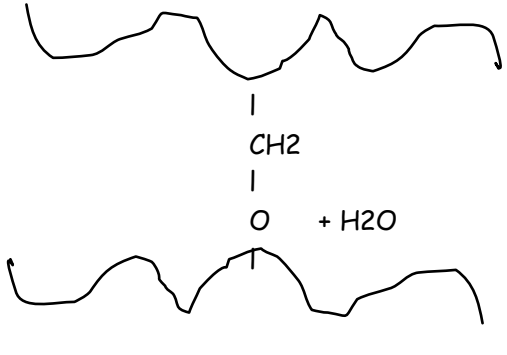
BL = AGENTE BLOQUEADOR





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

APÓS A APLICAÇÃO	1º FASE DE SECAGEM	2º FASE DE SECAGEM
		
 CH₂ O - H H - O	 CH₂ O.....H H.....O	 CH₂ O + H₂O
ALQUÍDICA 	MELAMINA 	MOLÉCULA DE RESINA 

SOLÚVEIS EM ÁGUA- CURA ESTUFA



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

3. AUTOXIDATIVA & SECANTES (ESMALTES SINTÉTICOS)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

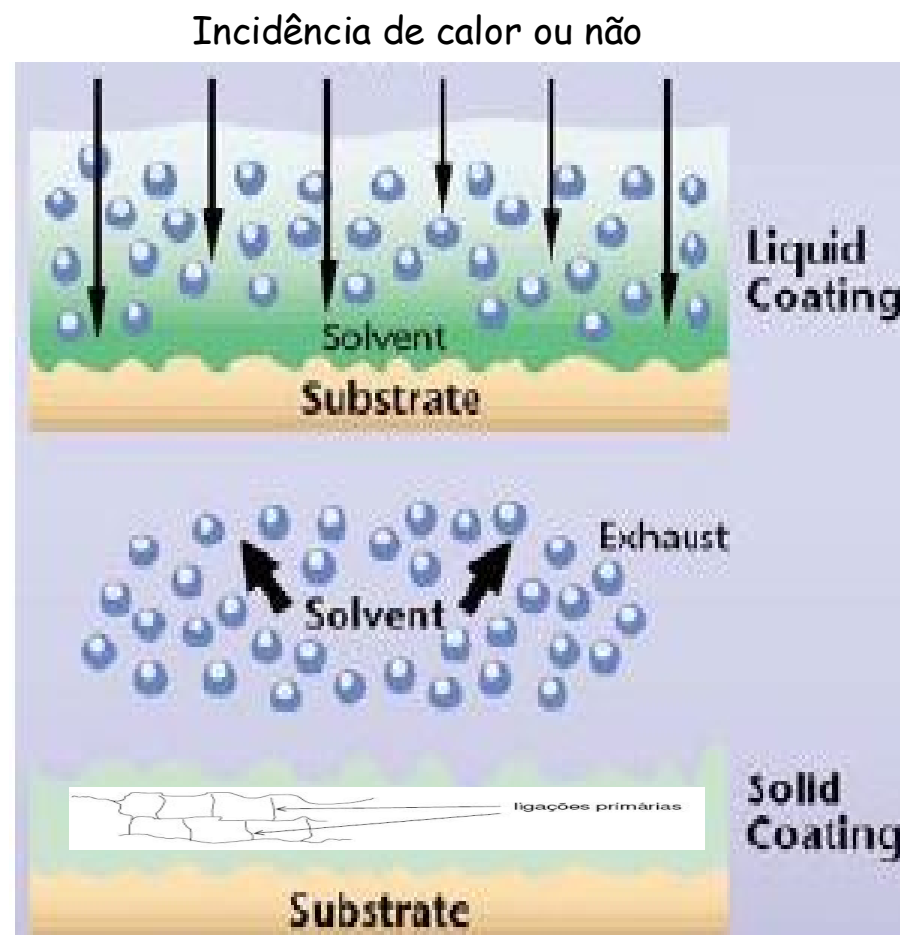
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Autoxidativa e/ou secantes

Etapas de formação:

- ☐ Calor ou não
- ☐ Evaporação dos solventes
- ☐ Aproximação dos componentes poliméricos
- ☐ Interação entre estes componentes poliméricos através da ação das duplas ligações provenientes das moléculas dos óleos que compõem as resinas da tinta e/ou ação de secantes.
- ☐ Filme termofixo??





MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Oxidação: Solidificação do filme pela reação da resina com oxigênio e/ou auxílio de secantes metálicos.

- ☐ Através da ação das duplas ligações provenientes das moléculas dos óleos que compõem as resinas da tinta.
- ☐ Considera-se um tipo de polimerização.

Principais características do filme:

- ☐ Formação de filmes com tonalidade amarelada em função da oxidação e a secagem é lenta, porém pode ser acelerada em estufa ou auxiliada com secantes metálicos.

ESMALTES SINTÉTICOS DE SECAGEM AO AR BASE SOLVENTE OU SOLÚVEL EM ÁGUA.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

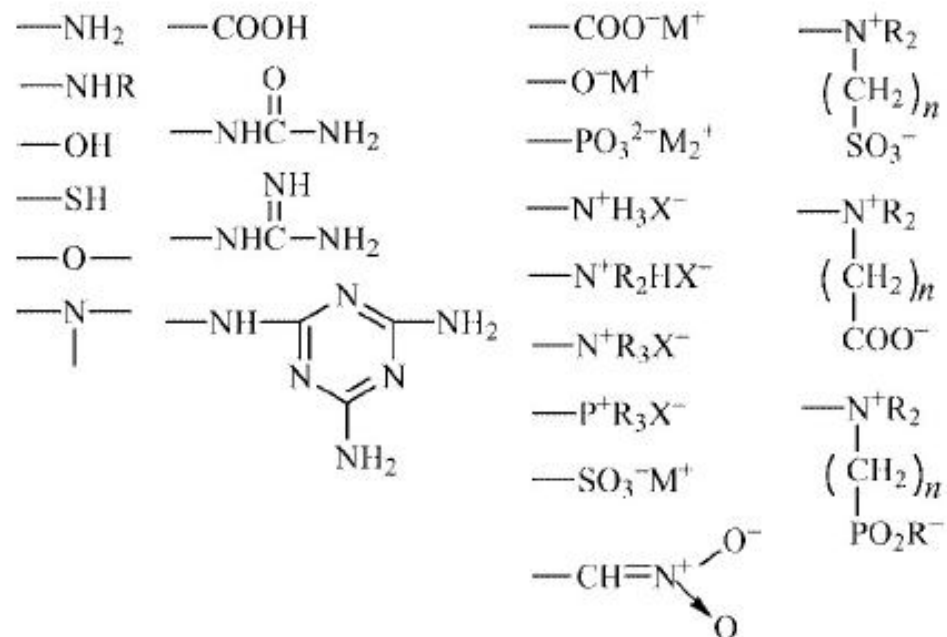
SOLÚVEIS EM ÁGUA

Vantagens:

- (1) Fórmulas simples
- (2) Fácil manufatura
- (3) Filme com boa continuidade
- (4) Bom brilho com alto P/B
- (5) Boa estabilidade

Limitações:

- (1) Pobre resistência a água



Grupos Químicos
que permitem solubilidade em água



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

SOLÚVEIS EM ÁGUA - CURA AO AR ATRAVÉS DAS INSATURAÇÕES

APÓS A APLICAÇÃO	1º FASE DE SECAGEM	2º FASE DE SECAGEM
$\text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}'$ O₂	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}' \\ \\ \text{OOH} \\ \text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{CH} = \text{CH} - \text{R} \end{array}$	$\begin{array}{c} \text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}' \\ \\ \text{O} + \text{H}_2\text{O} \\ \text{R} - \text{CH} = \text{CH} - \text{CH} - \text{CH} = \text{CH} - \text{R}' \end{array}$
O₂	OOH	O + H₂O

Hidroperóxidos formados iniciam a polimerização que resulta na formação do revestimento



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

4. FUSÃO DE PARTÍCULAS (TINTA EM PÓ)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

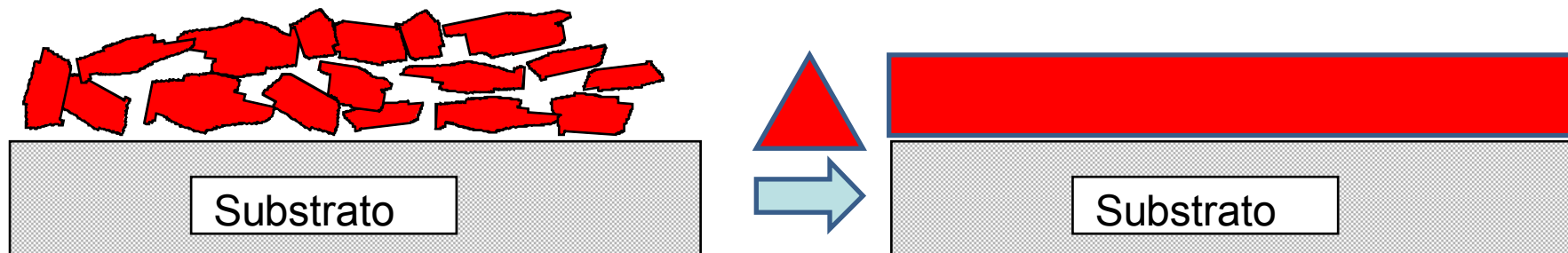
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

Fusão das Partículas

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Etapas de formação:

1. Aproximação das partículas como consequência da própria aplicação
2. Calor
3. Fusão dos componentes poliméricos
4. Filme termofixo



Tinta em Pó

Fundir= tornar-se líquido, liquefazer, derreter, unir, juntar.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

DESVANTAGENS

Tinta em pó

- ☐ Dificuldade de ajuste de cor na produção de um lote
- ☐ Dificuldade de troca de cor durante a aplicação.
- ☐ Acabamento (aspecto) tinta em pó é deficiente para certas finalidades (automotivo)
- ☐ Pintura de partes internas de um objeto.
 - ☐ Líquida -> imersão
- ☐ Pintura de substratos não metálicos
 - ☐ Madeira, plásticos, etc.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Tinta em Pó

VANTAGENS

- ☐ Não emitem solventes após aplicação
- ☐ Processos de aplicação simples
- ☐ Redução considerável do risco de incêndio
- ☐ Redução do custo do seguro
- ☐ Não necessidade de investimentos
 - ☐ Controle de poluição ambiental.



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

5. COALESCÊNCIA (BASE ÁGUA LATEX)

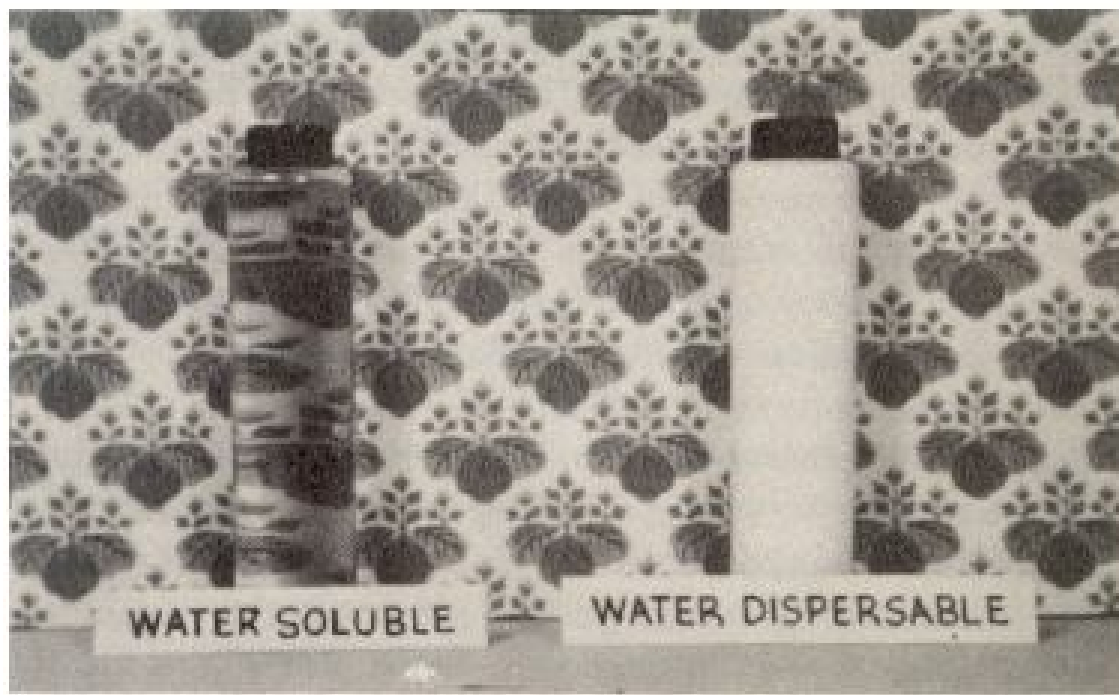


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

SOLÚVEIS EM ÁGUA E
DISPERSÍVEIS EM ÁGUA



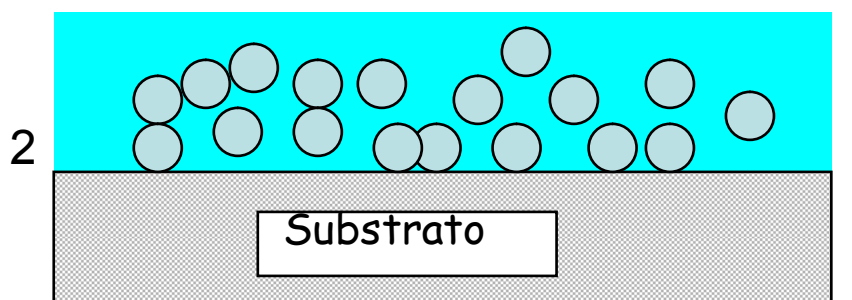
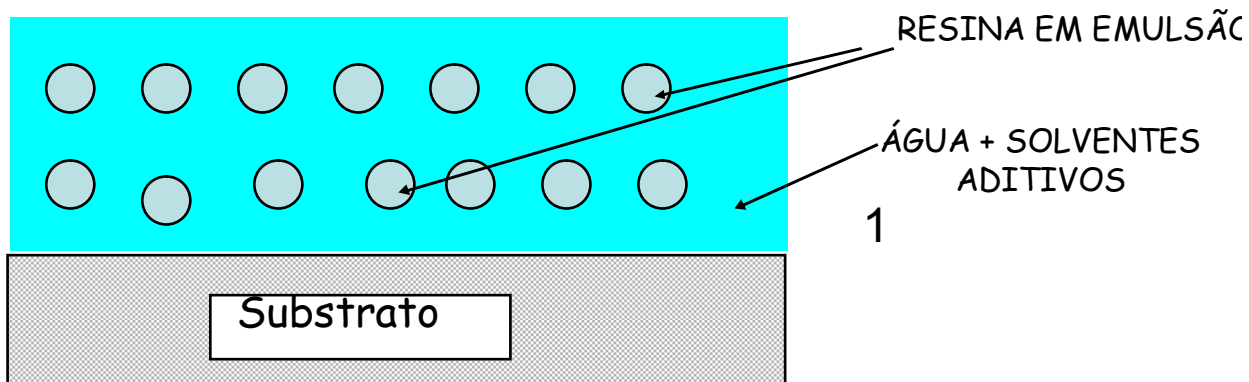


MINICURSOS CRQ-IV - 2010

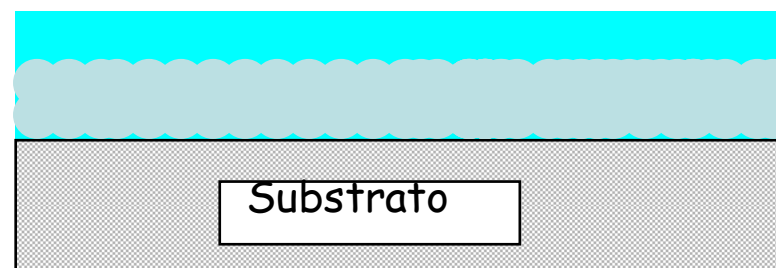
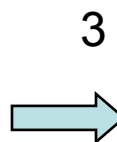
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Coalescência das Partículas



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



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

Dispersíveis em água - Latex



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

6. INICIADORES & FOTOPOLIMERIZAÇÃO (TINTAS UV)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

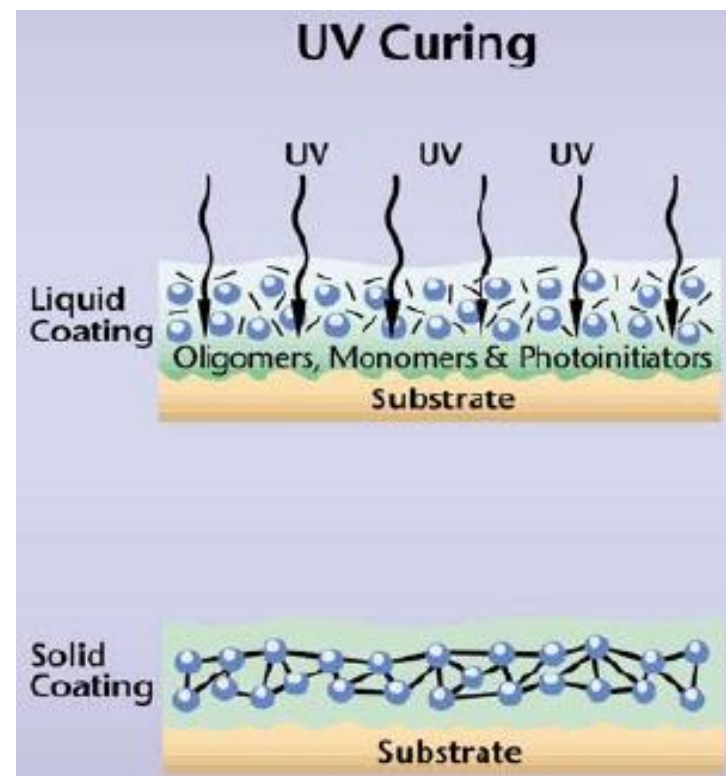
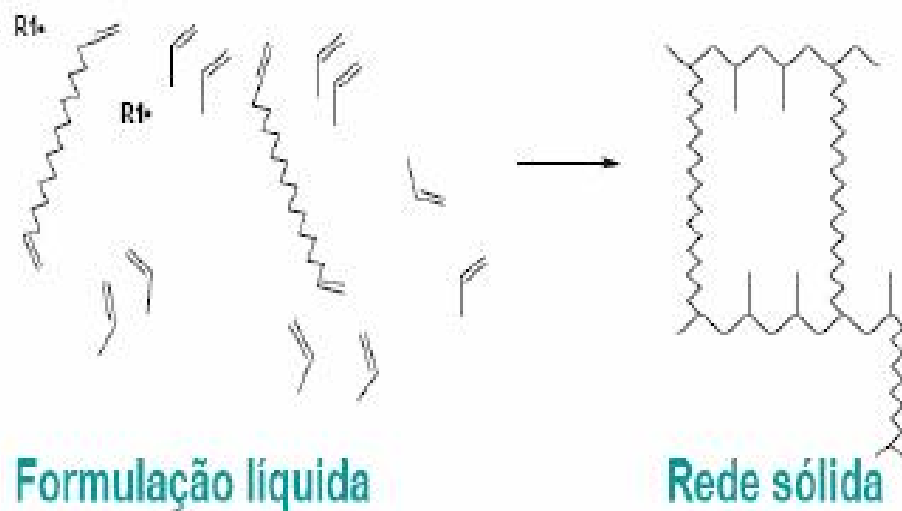
POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

Etapas de formação:

1. Incidência UV
2. Clivagem dos foto-iniciadores
3. Aproximação dos componentes poliméricos
4. Interação entre estes componentes poliméricos
5. Filme termofixo

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

Fotopolimerização





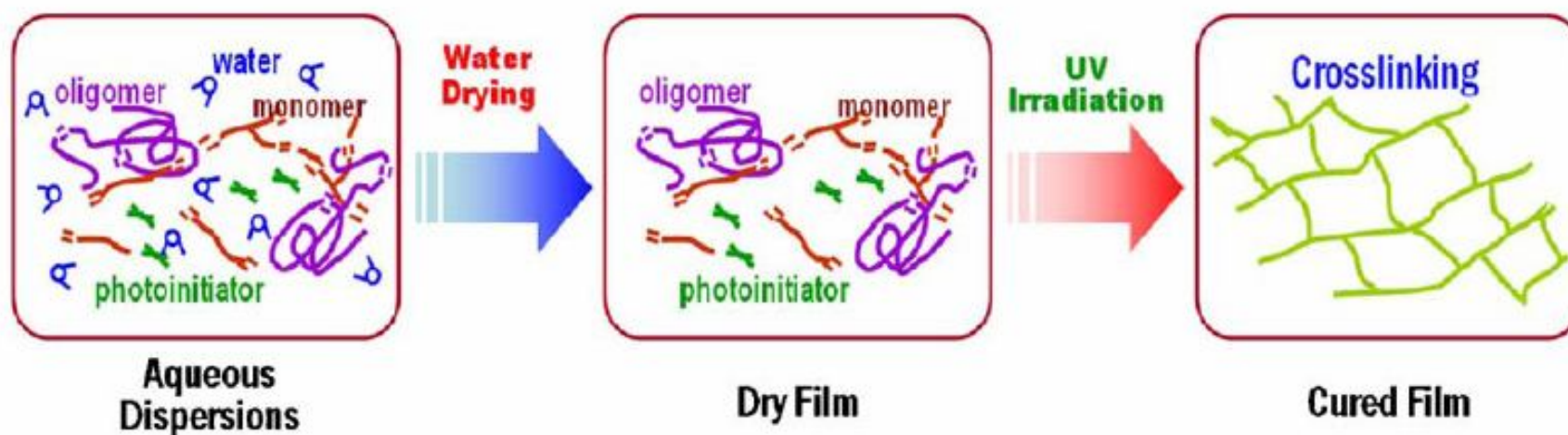
MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

SISTEMA UV BASE ÁGUA

-Sistema UV base d'água



Processo de cura em WB UV



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

MECANISMOS DE FORMAÇÃO DE FILMES

1. FÍSICA - EVAPORAÇÃO DE SOLVENTES (LACAS)
2. AUTOXIDATIVA & SECANTES (ESMALTES SINTÉTICOS)
3. AGENTES DE CROSSLINKING & RETICULAÇÃO (2 COMPONENTES E/OU CURA CURA ESTUFA)
4. INICIADORES & FOTOPOLIMERIZAÇÃO (TINTAS UV)
5. COALESCÊNCIA (BASE ÁGUA LATEX)
6. FUSÃO DE PARTÍCULAS (TINTA EM PÓ)



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

SEGMENTO DE MERCADO/ TIPO DE MECANISMO DE CURA	IMOBILIÁRIO	REPINTURA	AUTOMOTIVO (O&M)	AUTO-PARTES	ELETRODOMÉSTICO	MADEIRA	IMPRESSÃO	INDÚSTRIA GERAL	MANUTENÇÃO INDUSTRIAL
FÍSICA									
OXIDATIVA / SECANTES									
CROSSLINKING - AMINICAS									
CROSSLINKING - ISOCIANATO									
FOTO-POLEMIRIZAÇÃO - UV									
ÁGUA - SOLÚVEIS									
ÁGUA - DISPERSÍVEIS									
ÁGUA - ELETRODEPOSIÇÃO									
PÓ									



MINICURSOS CRQ-IV - 2010

POLÍMEROS NA FORMULAÇÃO DE TINTAS

SEGMENTO DE MERCADO/ TIPO DE MECANISMO DE CURA	IMOBILIÁRIO	REPINTURA	AUTOMOTIVO (O&M)	AUTO-PARTES	ELETRODOMÉSTICO	MADEIRA	IMPRESSÃO	INDÚSTRIA GERAL	MANUTENÇÃO INDUSTRIAL
FÍSICA	X	X	-	X	X	X	X	X	X
OXIDATIVA / SECANTES	X	X	-	X	-	X	X	X	X
CROSSLINKING - AMINICAS	-	-	X	X	X	-	-	X	-
CROSSLINKING - ISOCIANATO	X	X	X	X	-	X	-	X	X
FOTO-POLEMIRIZAÇÃO - UV	-	-	-	X	-	X	X	-	-
ÁGUA - SOLÚVEIS	X	-	-	X	-	-	-	X	X
ÁGUA - DISPERSÍVEIS	X	X	X	-	-	X	X	X	X
ÁGUA - ELETRODEPOSIÇÃO	-	-	X	X	-	-	-	-	-
PÓ	-	-	-	X	X	-	-	X	-