

CENTRO UNIVERSITÁRIO DA FEI
MICHELLI SANTARELLI

**SELEÇÃO DE AGENTES RETICULANTES PARA RESINA ACRÍLICA
UTILIZADA EM REVESTIMENTO EXTERNO PARA EMBALAGENS DE
ALUMÍNIO NO SEGMENTO DE BEBIDAS**

São Bernardo do Campo

2018

MICHELLI SANTARELLI

**SELEÇÃO DE AGENTES RETICULANTES PARA RESINA ACRÍLICA
UTILIZADA EM REVESTIMENTO EXTERNO PARA EMBALAGENS DE
ALUMÍNIO NO SEGMENTO DE BEBIDAS**

Dissertação de Mestrado apresentada ao
Centro Universitário da FEI para obtenção
do título e Mestre em Engenharia Química.
Orientada pelo Prof. Dr. Joao Guilherme
Rocha Poço.

São Bernardo do Campo

2018

Santarelli, Michelli.

Seleção de agentes reticulantes para resina acrílica utilizada em revestimento externo para embalagens de alumínio no segmento de bebidas / Michelli Santarelli. São Bernardo do Campo, 2018.
202 p. : il.

Dissertação - Centro Universitário FEI.

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço.

1. Agente de reticulação. 2. Resina acrílica. 3. Latas de bebidas. I. Poço, João Guilherme Rocha, orient. II. Título.

Aluno: Michelli Santarelli

Matrícula: 416109-7

Título do Trabalho: Seleção de agentes reticulantes para resina acrílica utilizada em revestimento externo para embalagens de alumínio no segmento de bebidas.

Área de Concentração: Engenharia Química

Orientador: Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço

Data da realização da defesa: 16/04/2018

ORIGINAL ASSINADA

Avaliação da Banca Examinadora:

São Bernardo do Campo, 16 / 04 / 2018.

MEMBROS DA BANCA EXAMINADORA

Prof. Dr. João Guilherme Rocha Poço	Ass.: _____
Prof. Dr. Adriano Marim de Oliveira	Ass.: _____
Prof. Dr. Baltus Cornelius Bonse	Ass.: _____

A Banca Julgadora acima-assinada atribuiu ao aluno o seguinte resultado:

APROVADO

REPROVADO

VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO

**APROVO A VERSÃO FINAL DA DISSERTAÇÃO EM QUE
FORAM INCLUÍDAS AS RECOMENDAÇÕES DA BANCA
EXAMINADORA**

Aprovação do Coordenador do Programa de Pós-graduação

Prof. Dr. Ricardo Belchior Torres

Dedico este trabalho ao meu marido, Luis Felipe Belchior, que sempre me incentivou para a realização dos meus ideais, encorajando-me a enfrentar todos os momentos difíceis da vida.

AGRADECIMENTOS

Agradeço primeiramente a Deus, pela dádiva da vida e por ter ajudado a manter a fé nos momentos mais difíceis.

Ao meu marido Luis Felipe, que representa minha segurança em todos os aspectos, meu companheiro incondicional. Obrigada por me fazer sentir tão amada, também nos momentos mais difíceis da nossa vida.

A minha família, ressaltando meus pais, Cida e Marcos, por absolutamente tudo. Cada um dos seus atos expressa o que eu sou hoje.

A meus amigos, principalmente aos amigos do trabalho, especificamente Avelinto Nunes, Camila Eduardinho, Edivaldo Araújo, Francisco Carvalho, Maurício Pereira, Paulo Souza e Pedro Forster por me ajudarem a elaborar esta dissertação.

Também agradeço ao Centro Universitário FEI, pela infraestrutura, pelo curso oferecido e pelos professores maravilhosos que conheci ao decorrer dos dias.

Por fim, agradeço ao meu professor orientador Dr. João Guilherme Rocha Poço, pelo esforço e dedicação.

“Cada sonho que você deixa para trás é um
pedaço do seu futuro que deixa de existir”.

Steve Jobs (1955-2011)

RESUMO

Dentro do conceito de tintas e vernizes, sabe-se que existem inúmeros tipos de aplicações e uso, a formulação de cada tinta e verniz é preparada para atender as exigências de cada mercado, como por exemplo, no mercado de latas para bebidas, que a principal exigência é conservar o alimento, atendendo as normas alimentares da ANVISA e normas de segurança. Sabe-se que as propriedades de cada material estão intimamente ligadas à sua estrutura química, portanto o estudo e desenvolvimento de novos materiais tornam-se uma tarefa complexa e difícil. Essa dissertação tem por objetivo apresentar um estudo sobre verniz externo à base de água para revestir latas de alumínio no segmento de bebidas. Neste mercado de latas de bebidas as exigências com qualidade são muito grandes, no caso do verniz externo, necessita-se de um verniz com boa resistência ao risco. Para melhorar as resistências físicas há necessidade de reagir à resina padrão com um agente de reticulação. Nesta dissertação será apresentada uma comparação das propriedades de um verniz acrílico reticulado com seis tipos de resinas amínicas diferentes, são elas: melamina metilada, melamina butilada, glicoluril, uréia metilada, uréia butilada e a benzoguanamina. Foram formuladas vinte e cinco amostras diferentes, que foram avaliadas em relação às propriedades físicas, como aderência, durabilidade, impacto e flexibilidade e também as propriedades químicas, como resistência a metil etil cetona, a solução de violeta de metila, entre outras. Os corpos de prova foram confeccionados no mesmo material utilizado nos processos fabris. A secagem dos mesmos foi realizada em uma única estufa térmica, assim evitando oscilações entre as amostras. Também foi estudado as reações químicas envolvidas nas formulações através do FTIR e DSC, foram observadas as reações envolvidas para cada agente de reticulação. Os resultados encontrados mostraram que existem diferenças significativas entre os agentes de reticulação, entre os agentes testados, o verniz com melamina metilada obteve o melhor resultado nas análises, sendo eficaz em quase todos os testes realizados. Em segundo lugar, o verniz com benzoguanamina mostrou boa performance. Os outros agentes testados não atingiram resultados satisfatórios perante as metas estipuladas.

Palavras-chaves: Agente de reticulação. Resina acrílica. Latas de bebidas.

ABSTRACT

Within the concept of paints and varnishes, it is known that there are numerous types of applications and use, the formulation of each paint and varnish is prepared to meet the requirements of each market, such as in the beverage can market, which main requirement is to conserve the food, meeting ANVISA food standards and safety standards. It is known that the properties of each material are closely linked to its chemical structure, so the study and development of new materials becomes a complex and difficult task. This dissertation aims to present a study on external water-based varnish to coat aluminum cans in the beverage segment. In this market for beverage cans the quality requirements are very great, in the case of the external varnish, a varnish with good resistance to the risk is needed. To improve the physical strengths there is need to react to the standard resin with a crosslinking agent. In this dissertation a comparison of the properties of a crosslinked acrylic lacquer with six types of different amine resins will be presented: methylated melamine, butylated melamine, glycoluril, methylated urea, butylated urea and benzoguanamine. Twenty-five different samples were formulated, which were evaluated for physical properties such as adhesion, durability, impact and flexibility, as well as chemical properties, such as methyl ethyl ketone resistance, methyl violet solution, among others. The specimens were made in the same material used in the manufacturing processes. The drying of the same was carried out in a single thermal greenhouse, thus avoiding oscillations between the samples. Also studied were the chemical reactions involved in the formulations through the FTIR and DSC, the reactions involved for each crosslinking agent were observed. The results showed that there were significant differences among the crosslinking agents among the agents tested, the lacquer with methylated melamine obtained the best result in the analyzes, being effective in almost all tests performed. Secondly, the varnish with benzoguanamine showed good performance. The other agents tested did not reach satisfactory results.

Keywords: Crosslinking agent. Acrylic resin. Beverage cans.

LISTA DE FIGURAS

Figura 1 - Empresas fabricantes de latas de alumínio no Brasil.....	35
Figura 2 - Consumo de tintas e vernizes no Brasil.....	40
Figura 3 - Processo produtivo da lata de bebida	44
Figura 4 - Ciclo de vida da lata de alumínio	45
Figura 5 - Composição padrão de verniz.....	47
Figura 6 - Processo de cura do verniz	49
Figura 7 - Processo de cura do verniz	50
Figura 8 - Estrutura molecular de	52
Figura 9 - Matérias primas mais utilizadas na composição de uma resina	54
Figura 10 - Cadeias Poliméricas	56
Figura 11 - Agentes de reticulação – grupo de resinas amino.....	57
Figura 12 - Componentes químicos das resinas amino.....	58
Figura 13 - Reação com Melamina	59
Figura 14 – Estrutura da HMMM	60
Figura 15 - Estrutura da Melamina Butilada.....	60
Figura 16 - Estrutura do glicoluril	61
Figura 17 - Glicoluril + formol.....	61
Figura 18 - Glicoluril butilada	61
Figura 19 - Reações Uréia.....	62
Figura 20 - Uréia metilada	62
Figura 21 - Uréia butilada	63
Figura 22 - Estrutura benzoguanamina	63
Figura 23 - Estrutura da Benzoguanamina + formol	64
Figura 24 – Picnômetro para	74
Figura 25 - Copo Ford	75
Figura 26 - pHmetro	76
Figura 27 - Aspecto do.....	77
Figura 28 - Aspecto do.....	77
Figura 29 - Folhas de Alumínio.....	78
Figura 30 - Extensor de Aplicação de verniz nas folhas.....	79
Figura 31 – Modelo de resultados do teste de aderência	81
Figura 32 - Corpo de prova após	82

Figura 33 - Equipamento Wedge.....	82
Figura 34 - Deslocamento do filme.....	83
Figura 35 - Equipamento Esclerômetro	83
Figura 36 – Equipamento de resistência ao risco.....	84
Figura 37 – Equipamento de mobilidade	85
Figura 38 - Equipamento FTIR	88
Figura 39 - Equipamento DSC Q20.....	89
Figura 40 - Esquema do princípio de funcionamento	90
Figura 41 - Leitura do gráfico do DSC	90
Figura 42 - Amostra B3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B3 vácuo-curado (violeta)....	111
Figura 43 – Sobreposição amostra B3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B3 vácuo-curado (violeta).....	111
Figura 44 - Amostra G3 vácuo-líquido (azul) x Amostra G3 vácuo-curado (vermelho)	112
Figura 45 – Sobreposição amostra G3 vácuo-líquido (azul) x Amostra G3 vácuo-curado (vermelho)	112
Figura 46 - Amostra C4 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C4 vácuo-curado (violeta)....	113
Figura 47 – Sobreposição amostra C4 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C4 vácuo-curado (violeta).....	113
Figura 48 - Amostra A vácuo-líquido (azul) x Amostra A vácuo-curado (vermelho)	114
Figura 49 – Sobreposição amostra A vácuo-líquido (azul) x Amostra A vácuo-curado (vermelho)	114
Figura 50 - Comparação das duas melhores amostras x duas piores	114
Figura 51 - Amostra B3 vácuo	115
Figura 52 - Amostra B3 curado.....	115
Figura 53 - Amostra G3 vácuo	116
Figura 54 - Amostra G3 curado.....	116
Figura 55 - Amostra C4 vácuo	116
Figura 56 - Amostra C4 curado.....	116
Figura 57 - Amostra A vácuo	117
Figura 58 - Amostra A curado.....	117
Figura 59 - Reação Química amostra B3	121
Figura 60 – Amostra A Dia 1	133
Figura 61 - Amostra B - Dia 1.....	133
Figura 62 - Amostra C - Dia 1.....	134

Figura 63 - Amostra D - Dia 1	134
Figura 64 - Amostra E - Dia 1	135
Figura 65 - Amostra F - Dia 1	135
Figura 66 - Amostra G - Dia 1	136
Figura 67 - Amostra A - Dia 10	137
Figura 68 - Amostra B - Dia 10	137
Figura 69 - Amostra C - Dia 10	138
Figura 70 - Amostra D - Dia 10	138
Figura 71 - Amostra E - Dia 10	139
Figura 72 - Amostra F - Dia 10	139
Figura 73 - Amostra G - Dia 10	140
Figura 74 - Amostra A - Dia 30	141
Figura 75 - Amostra B - Dia 30	141
Figura 76 - Amostra C - Dia 30	142
Figura 77 - Amostra D - Dia 30	142
Figura 78 - Amostra E - Dia 30	143
Figura 79 - Amostra F - Dia 30	143
Figura 80 - Amostra G - Dia 30	144
Figura 81 - Estabilidade Amostra B	145
Figura 82 - Estabilidade Amostra C	145
Figura 83 - Estabilidade Amostra D	146
Figura 84 - Estabilidade Amostra E	146
Figura 85 - Estabilidade Amostra F	147
Figura 86 - Estabilidade Amostra G	147
Figura 87 - Aspecto Amostra B	148
Figura 88 - Aspecto Amostra C	149
Figura 89 - Aspecto Amostra D	150
Figura 90 - Aspecto Amostra E	151
Figura 91 - Aspecto Amostra F	152
Figura 92 - Aspecto Amostra G	153
Figura 93 - Estabilidade Amostra B	154
Figura 94 - Estabilidade Amostra C	154
Figura 95 - Estabilidade Amostra D	155
Figura 96 - Estabilidade Amostra E	155

Figura 97 - Estabilidade Amostra F	156
Figura 98 - Estabilidade Amostra G	156
Figura 99 – Modelo de teste - TACK	157
Figura 100 - Modelo de teste - Aderência.....	157
Figura 101 - Modelo de teste – Wedge Bend.....	158
Figura 102 - Modelo de teste - Esclerômetro	158
Figura 103 - Modelo de teste - Sheen Test.....	159
Figura 104 - Modelo de teste ALTEK	159
Figura 105 - Modelo de teste - MEK.....	160
Figura 106 - Modelo de teste - Violeta	160
Figura 107 - Modelo de teste - Pasteurização.....	161
Figura 108 - Amostra A vácuo-líquido (azul) x Amostra A vácuo-curado (vermelho)	165
Figura 109 - Amostra B1 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B1 vácuo-curado (violeta) ..	166
Figura 110 - Amostra B2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B2 vácuo-curado (violeta) ..	167
Figura 111 - Amostra B3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B3 vácuo-curado (violeta) ..	168
Figura 112 - Amostra B4 vácuo-líquido (azul) x Amostra B4 vácuo-curado (vermelho)	169
Figura 113 - Amostra C1 vácuo-líquido (azul) x Amostra C1 vácuo-curado (vermelho)	170
Figura 114 - Amostra C2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C2 vácuo-curado (violeta) ..	171
Figura 115 - Amostra C3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C3 vácuo-curado (violeta) ..	172
Figura 116 - Amostra C4 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C4 vácuo-curado (violeta) ..	173
Figura 117 - Amostra D1 vácuo-líquido (azul) x Amostra D1 vácuo-curado (vermelho)	174
Figura 118 - Amostra D2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra D2 vácuo-curado (violeta) ..	175
Figura 119 - Amostra D3 vácuo-líquido (azul) x Amostra D3 vácuo-curado (vermelho)	176
Figura 120 - Amostra D4 vácuo-líquido (azul) x Amostra D4 vácuo-curado (vermelho)	177
Figura 121 - Amostra E1 vácuo-líquido (azul) x Amostra E1 vácuo-curado (vermelho)	178
Figura 122 - Amostra E2 vácuo-líquido (azul) x Amostra E2 vácuo-curado (vermelho)	179
Figura 123 - Amostra E3 vácuo-líquido (azul) x Amostra E3 vácuo-curado (vermelho)	180
Figura 124 - Amostra E4 vácuo-líquido (azul) x Amostra E4 vácuo-curado (vermelho)	181
Figura 125 - Amostra F1 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra F1 vácuo-curado (violeta) ..	182
Figura 126 - Amostra F2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra F2 vácuo-curado (violeta) ..	183
Figura 127 - Amostra F3 vácuo-líquido (azul) x Amostra F3 vácuo-curado (vermelho)	184
Figura 128 - Amostra F4 vácuo-líquido (azul) x Amostra F4 vácuo-curado (vermelho)	185
Figura 129 - Amostra G1 vácuo-líquido (azul) x Amostra G1 vácuo-curado (vermelho)	186
Figura 130 - Amostra G2 vácuo-líquido (azul) x Amostra G2 vácuo-curado (vermelho)	187

Figura 131 - Amostra G3 vácuo-líquido (azul) x Amostra G3 vácuo-curado (vermelho).....	188
Figura 132 - Amostra G4 vácuo-líquido (azul) x Amostra G4 vácuo-curado (vermelho).....	189
Figura 133 - Fórmulas utilizadas nas amostras testadas	193

LISTA DE GRÁFICOS

Gráfico 1 - Análises Massa Específica.....	92
Gráfico 2 - Análises Viscosidade.....	93
Gráfico 3 - Análises Teor de Não Voláteis.....	94
Gráfico 4 - Análises pH.....	95
Gráfico 5 - Análises Dia 10.....	96
Gráfico 6 - Análises Est. Acelerada.....	97
Gráfico 7 - Análises Aspecto.....	98
Gráfico 8 - Análises Est. Acelerada.....	99
Gráfico 9 – Determinação do TACK.....	100
Gráfico 13 - Análises Wedge Bend.....	101
Gráfico 11 - Análises Esclerômetro.....	102
Gráfico 12 – Resultados do <i>Sheen Test</i>	103
Gráfico 13 - Análises Altek.....	104
Gráfico 14 - Análises MEK.....	105
Gráfico 15 - Análises Violeta.....	106
Gráfico 16 - Análises Pasteurização Cerveja.....	107
Gráfico 17 - Análises Pasteurização Detergente.....	108
Gráfico 18 - Análises Pasteurização Água.....	109

LISTA DE QUADROS

Quadro 1 – Características de algumas resinas comerciais	51
Quadro 2 - Propriedades dos tipos de resinas	52
Quadro 3 – Matérias primas utilizadas na preparação das amostras	66
Quadro 4 - Equipamentos utilizados	67
Quadro 5 - Fórmula Resina Acrílica	68
Quadro 6 - Cálculo para definir a concentração da resina e do agente de reticulação utilizada em cada formulação	69
Quadro 7 - Proporção Resinas x Agente Reticulação	72
Quadro 8 - Fórmulas utilizadas para a produção das amostras de vernizes	73
Quadro 9 - Análises de FTIR - Estiramento para a amostra B3	111
Quadro 10 - Análises de FTIR - Estiramento para a amostra G3	112
Quadro 11 - Análises de FTIR - Estiramento para a amostra C4	113
Quadro 12 - Pesos de cada teste	118
Quadro 13 - Análise dos Resultados	119
Quadro 14 - Resultados Individuais	120
Quadro 15 - Resultados por grupo	120
Quadro 16 – Resultados por proporção de agentes reticulantes	120

LISTA DE FLUOXOGRAMAS

Fluxograma 1 - Preparação Verniz	69
Fluxograma 2 - Amostras Testadas.....	71

LISTA DE ABEVIATURAS E SIGLAS

ABNT	Associação brasileira de normas técnicas;
ASTM	Sociedade Americana para Testes e Materiais;
ATR	Reflectância total atenuada;
DSC	Calorimetria Exploratória Diferencial;
FEI	Fundação educacional inaciana Pe. Saboia de Medeiros;
FISPQ	Ficha de informação de segurança de produtos químicos;
FTIR	Espectroscopia no infravermelho com transformada de Fourier;
HMMM	Hexa (metoximetil) melamina;
MEK	Metil Etil Cetona;
MSI	Miligramas por polegada ao quadrado;
NBR	Norma brasileira regulamentadora;
VIOLETA	Análise com solução de violeta de metila;
VOC	Componentes orgânicos voláteis.

SUMÁRIO

1	INTRODUÇÃO	35
1.1	OBJETIVO.....	37
1.2	ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO.....	37
2	REVISÃO BIBLIOGRÁFICA	39
2.1	HISTÓRIA DA LATA.....	41
2.2	PROCESSO DE FABRICAÇÃO E PINTURA DA LATA DE ALUMÍNIO PARA BEBIDAS.....	42
2.3	RECICLAGEM E CICLO DE VIDA DA LATA DE ALUMÍNIO.....	44
2.4	VERNIZES E ESMALTES PARA EMBALAGENS METÁLICAS	45
2.4.1	Vernizes	46
2.4.2	Composição dos vernizes	46
2.4.2.1	<i>Resinas</i>	47
2.4.2.2	<i>Resinas Reticulantes</i>	47
2.4.2.3	<i>Solventes</i>	47
2.4.2.4	<i>Aditivos</i>	48
2.4.3	Camada de Verniz	48
2.4.4	Temperatura e tempo de cura	48
2.5	RESINA	50
2.5.1	Resina Acrílica	52
2.5.1.1	<i>Reação envolvida na polimerização</i>	54
2.5.1.2	<i>Funcionalidade</i>	55
2.5.1.3	<i>Influência dos monômeros</i>	55
2.6	AGENTES RETICULANTES	55
2.6.1	Resina Amínica	56
2.6.1.1	<i>Resinas Melamínicas - C₃H₆N₆</i>	58
2.6.1.2	<i>Resinas Glicoluril - C₄H₆N₄O₂</i>	60
2.6.1.3	<i>Resinas Uréia - (NH₂)₂CO</i>	62
2.6.1.4	<i>Resinas Benzoguanamina</i>	63
3	METODOLOGIA EXPERIMENTAL	65
3.1	MATERIAIS UTILIZADOS	65
3.2	PREPARAÇÃO DO VERNIZ LÍQUIDO	67
3.2.1	Preparação Resina	67

3.2.2	Preparação Verniz	68
3.2.3	Proporções utilizadas	69
3.2.4	Estequiometria Resina x Agente de Reticulação	72
3.2.5	Formulações	72
3.3	CARACTERIZAÇÃO DO VERNIZ LÍQUIDO	74
3.3.1	Determinação da massa específica	74
3.3.2	Determinação de viscosidade Copo Ford (25 +/- 1 °C)	75
3.3.3	Determinação de não voláteis – 2 horas à 135 +/- 3 °C	75
3.3.4	Determinação de pH	76
3.3.5	Aspecto do verniz líquido	76
3.3.6	Estabilidade acelerada do verniz líquido - (16 horas à 60+/- 5 °C)	78
3.4	APLICAÇÕES E ANÁLISES REALIZADAS PARA VERNIZ APLICADO – FILME	78
3.5	CARACTERIZAÇÃO DO FILME APLICADO	79
3.5.1	Aspecto do filme aplicado	79
3.5.2	Aspecto do filme aplicado após estabilidade acelerada (16 horas a 60 +/- 5 °C)	80
3.5.3	Determinação de pegajosidade (<i>tack</i>)	80
3.5.4	Determinação de Aderência	80
3.5.5	Impacto OMICRON - WEDGE BEND	81
3.5.6	Dureza com Esclerômetro manual Clemens (Haste com ponta em cunha)	83
3.5.7	Resistência a risco do método SHEEN TEST	84
3.5.8	Teste de Mobilidade	84
3.5.9	Resistência a MEK (metil etil cetona)	85
3.5.10	Resistência a violeta de metila	85
3.5.11	Pasteurização com cerveja, detergente e água	86
3.6	CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA FTIR E DSC	86
3.6.1	FTIR - Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier	87
3.6.2	DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial	88
4	RESULTADOS E DISCUSSÕES	91
4.1	CARACTERIZAÇÃO DO VERNIZ LÍQUIDO	91
4.1.1	Determinação da massa específica	92
4.1.2	Determinação de viscosidade Copo Ford (25 +/- 1 °C)	93

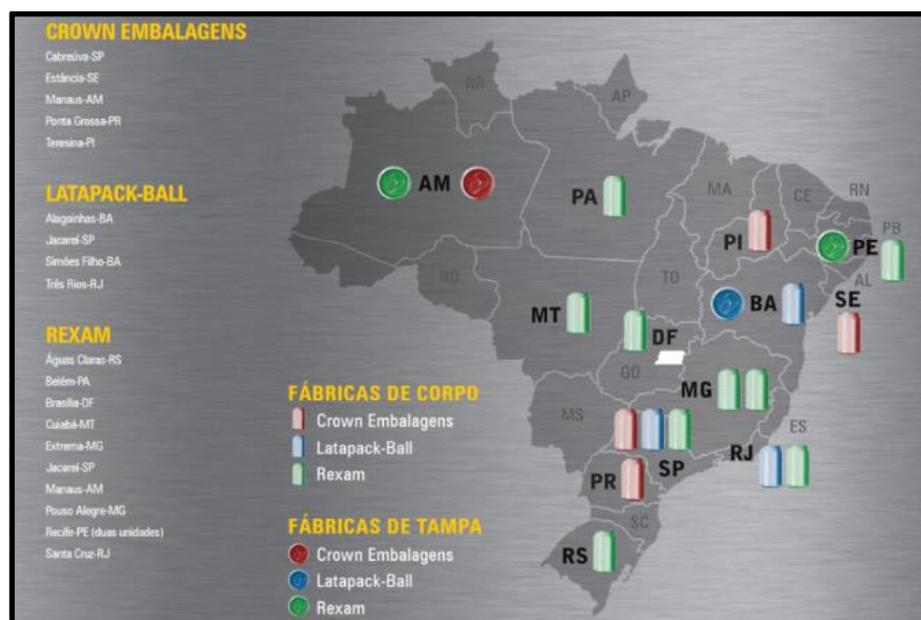
4.1.3	Determinação de não voláteis – 2 horas à 135 +/- 3 °C.....	94
4.1.4	Determinação de pH.....	95
4.1.5	Aspecto do Verniz Líquido.....	95
4.1.5.1	<i>Dia 1</i>	95
4.1.5.2	<i>Dia 10</i>	96
4.1.5.3	<i>Dia 30</i>	97
4.1.6	Estabilidade Acelerada do verniz líquido - (16 horas a 60 +/- 5 °C).....	97
4.2	CARACTERIZAÇÃO DO FILME APLICADO	98
4.2.1	Aspecto do filme aplicado	98
4.2.2	Aspecto do filme aplicado após estabilidade acelerada (16 horas à 60 +/- 5 °C).....	99
4.2.3	Determinação de pegajozidade (<i>tack</i>).....	100
4.2.4	Determinação de Aderência	100
4.2.5	Impacto OMICRON - WEDGE BEND.....	101
4.2.6	Dureza com Esclerômetro manual Clemens (Haste com ponta em cunha).....	102
4.2.7	Resistência a risco do método <i>SHEEN TEST</i>	103
4.2.8	Teste de Mobilidade - ALTEK.....	104
4.2.9	Resistência a MEK	105
4.2.10	Resistência a Violeta de metila	106
4.2.11	Pasteurização com cerveja	107
4.2.12	Pasteurização com Detergente.....	108
4.2.13	Pasteurização com água	109
4.3	ESTUDO DE CURA DOS VERNIZES	109
4.3.1	FTIR.....	109
4.3.2	DSC	115
4.4	AVALIAÇÃO CONJUNTA DOS RESULTADOS.....	117
4.4.1	Reação Envolvida na melhor amostra.....	121
5	CONCLUSÕES.....	123
	REFERÊNCIAS.....	125
	APÊNDICE A – RESULTADOS DOS TESTES.....	131
	APÊNDICE B – RESULTADOS FTIR E DSC.....	163
	APÊNDICE C – FÓRMULAS UTILIZADAS NAS AMOSTRAS TESTADAS.....	191
	ANEXOS	195

1 INTRODUÇÃO

O Brasil é considerado um dos maiores consumidores de tinta no mundo, ele está entre os seis países com maior fabricação e consumo. Fabricam-se no país, tintas destinadas a todas as aplicações, com ótima tecnologia e competência técnica comparável à dos mais avançados centros mundiais de produção. No caso de tintas e vernizes para latas de alimentos, o Brasil está em contínuo crescimento de consumo e assim reforçando a necessidade de inovações tecnológicas para esse setor. Neste trabalho, foram levadas em consideração as necessidades do mercado brasileiro, focando nas inovações de pesquisa e de novas tecnologias, assim melhorando a competitividade entre as empresas de tintas.

As latas de cerveja e refrigerante são distribuídas em todo o país e seu consumo é muito alto. Os maiores fabricantes e envasadores de latas estão localizados nos grandes centros e capitais, a distribuição para as outras cidades é realizada por caminhões, onde há problemas severos com estradas e longas distâncias. Na figura 1 abaixo, pode-se evidenciar as empresas fabricantes de latas para bebidas.

Figura 1 - Empresas fabricantes de latas de alumínio no Brasil



Fonte: ABRALATAS, 2018.

As latas de bebidas são fabricadas a partir do alumínio em uma espessura bem fina e frágil, durante a distribuição para as cidades mais distantes, as latas podem sofrer grandes danos, como riscos, amassados e corrosões. Hoje em dia, as latas sofrem grandes perdas no

transporte e para evitar esse tipo de problema, as latas são pintadas do lado externo, assim aumentando a resistência física e mecânica. A pintura externa também é utilizada para a decoração da embalagem. O intuito deste trabalho é estudar algumas alternativas de vernizes externos para tentar resolver esses problemas da lata de bebida durante o transporte.

A lata também é pintada lado interno, mas neste caso é para a proteção do alimento. Do lado interno da lata, utiliza-se verniz a base de epóxi, pois há necessidade de grandes resistências. Para o lado externo, normalmente verniz acrílico, pois possui boas características e também um preço bem acessível.

No passado era comum a utilização de vernizes base de solvente, eles possuíam ótimas resistências físicas e químicas, na maioria dos casos, eram compatíveis com qualquer substrato e matéria prima, o único problema era o tipo de solvente que era utilizado, pois contaminavam as linhas de pinturas e possuíam um odor muito forte, prejudicando a saúde das pessoas. Hoje em dia, por causa das leis ambientais e leis trabalhistas, esse tipo de verniz está sendo banido do mercado e está sendo substituído por verniz base de água, que possui resistências químicas e físicas inferiores, mas a utilização e manipulação é muito mais fácil, não tendo necessidades de utilizar rigorosos equipamentos de segurança individual e equipamentos de segurança coletivo, além de não poluir o meio ambiente.

Os revestimentos externos mais usuais para lata de alumínio são os que utilizam resina acrílica à base de água. Além de possuir um bom desempenho, ela não agride o meio ambiente e é muito rentável para a indústria de embalagens. Só que a resina acrílica sozinha, não possui as resistências químicas e físicas exigidas nesse mercado de embalagens. De acordo com Ooka e Ozawa (1994), para melhorar as propriedades do verniz como durabilidade e resistência a risco, há necessidade de reagir à resina com um agente reticulante. No caso de tinta / verniz base de água, isso é imprescindível, pois as melhorias nas resistências físicas são surpreendentes, chegando às mesmas propriedades de uma tinta / verniz base de solvente.

A reticulação polimérica é um processo que ocorre quando cadeias poliméricas lineares ou ramificadas são interligadas por ligações covalentes, um processo conhecido como reticulação, ou seja, ligações entre moléculas lineares produzindo polímeros tridimensionais com alta massa molar. Com o aumento da reticulação, a estrutura se torna mais rígida e conseqüentemente mais reativa. (STEVENS, 1999).

Na Patente US 6,627,316 B1 (MATSUKI, 2003), é mencionado que para tinta / verniz base de água, os melhores agentes de reticulação são resinas do grupo amino. Esse termo engloba materiais compostos de formaldeído e grupos amino. As resinas amino em

combinações com outros materiais poliméricos resultam em boas resistências químicas e físicas. A resina amino mais utilizada consiste em uréia-formaldeído ou resinas de melamina-formaldeído. Nessa Patente foram estudados alguns tipos de resina amino, reagindo-as com uma resina convencional e também foram estudadas diferentes proporções entre resina amino e resina convencional.

O termo amino é geralmente utilizado na indústria de revestimentos para descrever os produtos das reações de formaldeído e álcool com melamina ou uréia, ou com um derivado como a benzoguanamina. Essas resinas iniciais e muitos modelos atuais são os produtos de reação de ureia ou melamina com formaldeído e butanol. Devidamente formuladas, estas resinas fornecem cura com níveis mais baixos de temperaturas, alto teor de sólidos e boas resistências (SANTER, 1984).

No caso de resina amino compatível com água, comercialmente existem seis tipos, são conhecidas como resinas amínicas: melamina metilada, melamina butilada, glicoluril, uréia metilada, uréia butilada e a Benzoguanamina.

1.1 OBJETIVO

O objetivo desse trabalho é estudar diferentes formulações de vernizes externo para latas de bebidas, com o intuito de melhorar as resistências físicas, assim eliminando os problemas de corrosões e arranhões. Para isso foi reagido à resina acrílica com proporções diferentes de resinas amino e comparado os resultados.

1.2 ESTRUTURA DA DISSERTAÇÃO

Essa dissertação encontra-se estruturada em cinco capítulos, além das referências bibliográficas e do apêndice.

No Capítulo 2 apresenta uma revisão bibliográfica sobre os principais estudos relacionados aos tópicos abordados no trabalho. Faz-se inicialmente uma discussão sucinta sobre os vernizes para embalagens metálicas, explica o processo de fabricação e pintura da lata de alumínio para bebidas e também sobre vernizes e suas composições.

No Capítulo 3 apresenta-se em detalhes a metodologia experimental empregada em cada etapa da pesquisa, incluindo a elaboração da resina, sua aplicação e caracterização de cada verniz analisado.

No Capítulo 4 são apresentados os resultados obtidos nas etapas experimentais, avaliando-se comparativamente os desempenhos de cada verniz estudado, além de uma discussão científica sobre eles.

O Capítulo 5 fecha o estudo, reunindo as conclusões encontradas do estudo.

O Apêndice A apresenta detalhes dos testes realizados.

E no Anexo, estão reunidas algumas informações (Boletim Técnico) sobre os agentes reticulantes comerciais, utilizadas nesse trabalho.

2 REVISÃO BIBLIOGRÁFICA

O tema de tintas e vernizes, mencionados neste trabalho, está ligada ao homem desde a pré-história. Naquela época o modo de se expressar era através das pinturas nas paredes das cavernas, como pinturas de animais e cenas de caças, que foram pintadas há mais de 20.000 anos atrás. As tintas utilizadas pelo homem primitivo foram produzidas utilizando materiais do uso diário. Os primeiros desenhos foram feitos com torrões de terras coradas. Os primeiros vernizes eram à base de gorduras dos animais. Por muito tempo, as tintas foram utilizadas somente para aspecto estético. Mais tarde, quando introduzidas em países do norte da América e da Europa, onde havia problemas de conservação de comida, devido as condições climáticas severas, a propriedade de proteção ganhou mais importância (FAZENDA, 2009).

As primeiras embalagens da humanidade foram criadas devido às necessidades de sobrevivência do homem primitivo. As primeiras embalagens foram utilizadas para beber e estocar alimentos eram feitas a base de conchas marinhas, cascas de castanha e de coco. Todos eles eram usados em estado natural, sem qualquer beneficiamento, com o tempo esses recipientes começaram a se transformar a partir da habilidade manual do homem. Assim, surgiram as tigelas de madeira, bolsas de pele e cestas de fibras naturais. A primeira matéria-prima usada em escala industrial para a produção de embalagens foi o vidro, por volta do ano de 500 D.C. Metais como o ferro, cobre e estanho eram utilizados há muito tempo, surgindo praticamente junto com a cerâmica, mas somente nos tempos modernos passaram a ter destaque na produção de embalagens (COUTINHO, 2015).

A revolução industrial foi o maior fator para o desenvolvimento de novas tecnologias para tintas e vernizes. Por essas razões, a indústria de tintas e vernizes está em processo constante de desenvolvimento e com certeza, num futuro próximo, existirão novas formas tecnológicas de tintas, como ocorreu durante as últimas décadas.

No Brasil, existem os seguintes segmentos:

- a) Tinta imobiliária: representa 84 % do volume total e 69 % do faturamento;
- b) Tinta/Verniz automotivo: 1,9 % do volume e 4 % do faturamento;
- c) Tinta/Verniz para repintura automotiva: 4 % do volume e 9,3 % do faturamento;
- d) Tinta/Verniz para indústria em geral (eletrodomésticos, embalagens, naval, aeronáutica, tintas de manutenção, etc.): 9,3 % do volume e 17,3 % do faturamento. (SITIVESP, 2017).

A figura 2 representa o volume de tintas e vernizes produzido no país e os números são apresentados em milhões de litros.

Figura 2 - Consumo de tintas e vernizes no Brasil

Quadro Geral de Consumo de Tintas e Vernizes Unidades em Milhões de Litros								
Setores / Período	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Tinta Imobiliária	982	1083	1119	1119	1141	1119	1059	994
Tinta Para Repintura Automotiva	47	51	52	55	58	61	60	60
Sub Total Revenda	1029	1134	1171	1174	1199	1180	1119	1054
Período Setor Industrial	2009	2010	2011	2012	2013	2014	2015	2016
Tinta Automotiva (Montadoras)	46	50	51	49	51	43	33	29
Tinta para Indústria Geral*	157	174	176	176	176	174	166	141
Tintas para Impressão	94	100	97	97	96	94	88	82
Sub Total Industrial	297	324	324	324	323	311	287	252
Total Geral	1.326	1.458	1.495	1.496	1.522	1.491	1.406	1.306

Fonte: SITIVESP, 2017.

No mercado encontra-se uma extensa variedade de tipos de tintas e vernizes, graças ao desenvolvimento de melhores resinas e formulações variadas. Por conta do avanço tecnológico, o lançamento de produtos é cada vez mais inovador, é possível encontrar produtos que tenham funções técnicas especiais como, reduzir a absorção de água, melhorar aspectos de higiene, resistência à abrasão, conforto térmico, proteção de alimentos, entre outros.

A preservação do meio ambiente tem orientado os trabalhos de pesquisa e desenvolvimento de novas tecnologias. Como nos demais processos industriais, a pintura vem sendo mais e mais aprimorada, com o objetivo de garantir fácil manuseio, fácil limpeza e redução de emissão de solventes orgânicos. Dentro desse conceito, as tintas à base de água atende ao apelo ecológico, pois sua composição utiliza a água como solvente. Nas indústrias

de embalagens, essa inovação foi muito bem-vinda, principalmente em indústrias que produzem embalagens alimentícias, com o apelo de proteger o alimento e ainda utilizar revestimentos menos agressivos ao meio ambiente (OOSUMI, 1995).

Hoje no Brasil e no mundo, as empresas de embalagens se preocupam com a necessidade de garantir a qualidade, higiene, segurança alimentar e também se preocupam em minimizar o impacto nocivo dos seus materiais. As embalagens são feitas a partir de diversos materiais, como o vidro, papel/cartão, plástico, metal, multicamada, entre outros. Um produto antes de ser lançado no mercado, deve ser avaliado qual o tipo de embalagem mais apropriada para acondicionar, levando em consideração aspectos sociais, culturais, de funcionalidade, de segurança, de toxicidade, além de fatores como facilidade de manuseio, a sua reciclagem e o seu design. (ABRALATAS, 2017).

2.1 HISTÓRIA DA LATA

O governo Frances ofereceu um prêmio de 12.000 para quem inventasse um método para conservar comida. Essa história aconteceu por volta do ano de 1795, impulsionado por necessidades militares, como a guerra. Na época, os soldados franceses morriam nos campos de batalha atingidos não só pelos adversários, mas também pela fome (BANOV, 1982).

Um parisiense chamado Nicholas Appert usou sua experiência na área alimentícia para aperfeiçoar sua técnica na preservação de comida, vedando as garrafas com rolhas e imergindo as garrafas em água fervente. Contudo Appert supôs que como descoberto no vinho (que seres microscópicos, eram os responsáveis pela transformação de uva em vinho), a exposição ao ar estragava a comida, então propôs que a comida fosse colocada num recipiente que vedava a entrada do ar, assim ela ficaria fresca e com boa qualidade. E isso funcionou. Amostras com comidas preservadas pelo método de Appert foram testadas, sendo enviadas para o mar, ficando preservadas por quatro meses. Em 1810, Appert ganhou o prêmio do próprio Napoleão e escreveu um livro chamado “O livro de todos os lares: a arte de preservar comida por muitos anos”. Ele descrevia em detalhes o processo de armazenagem de mais de 50 comidas e foi amplamente reconhecido (COUTINHO, 2015).

Esse novo cenário gerou entre as empresas especializadas a necessidade de pesquisar sobre embalagens para alimentos. As propriedades específicas de cada alimento, como acidez e a vida útil estimada, definem seus requisitos de proteção e conservação, pois é através do conhecimento destas informações que se torna possível realizar as recomendações

apropriadas, além de mensurar e definir quais os modelos de embalagens que devem ser utilizadas (GAVA, 1984).

Na segunda metade do século XIX ocorreu um grande crescimento da indústria de enlatamento na América o que resultou em melhorias nos desenhos de latas e na velocidade das linhas de produção. No entanto, somente a partir de 1850 que a lata começou a ser reconhecida e ter boa aceitação como embalagem para alimentos. Após alguns anos de utilização, as pessoas perceberam que a lata necessitava de algum tipo de verniz de proteção, pois dependendo do alimento, tinha problema de corrosão. A aplicação de tintas e vernizes em superfícies metálicas é hoje a maneira mais comum de se combater a deterioração (GAVA, 1984).

As latas de alumínio surgiram primeiramente nos Estados Unidos em 1963 como exemplo de embalagem de metal não ferroso. São utilizados para embalar bebidas em geral, como cervejas, sucos, chás e refrigerantes. A lata de alumínio chegou ao mercado brasileiro em dezembro de 1989 tendo bastante dificuldade de implantação, mas após um início conturbado, a embalagem representou 41,4 % dos 13,4 bilhões de litros de cerveja vendidos no Brasil no ano passado. A lata foi o único tipo de embalagem que teve crescimento em 2016, teve alta de 4,8 %, de 5,32 milhões de litros para 5,58 milhões de litros, enquanto garrafas de vidro 600 ml caíram 6,4% (7,95 milhões para 7,44 milhões) e garrafas de vidro one-way 330 ml recuaram 4 % (4,62 milhões para 4,43 milhões de litros) (ABRALATAS, 2017).

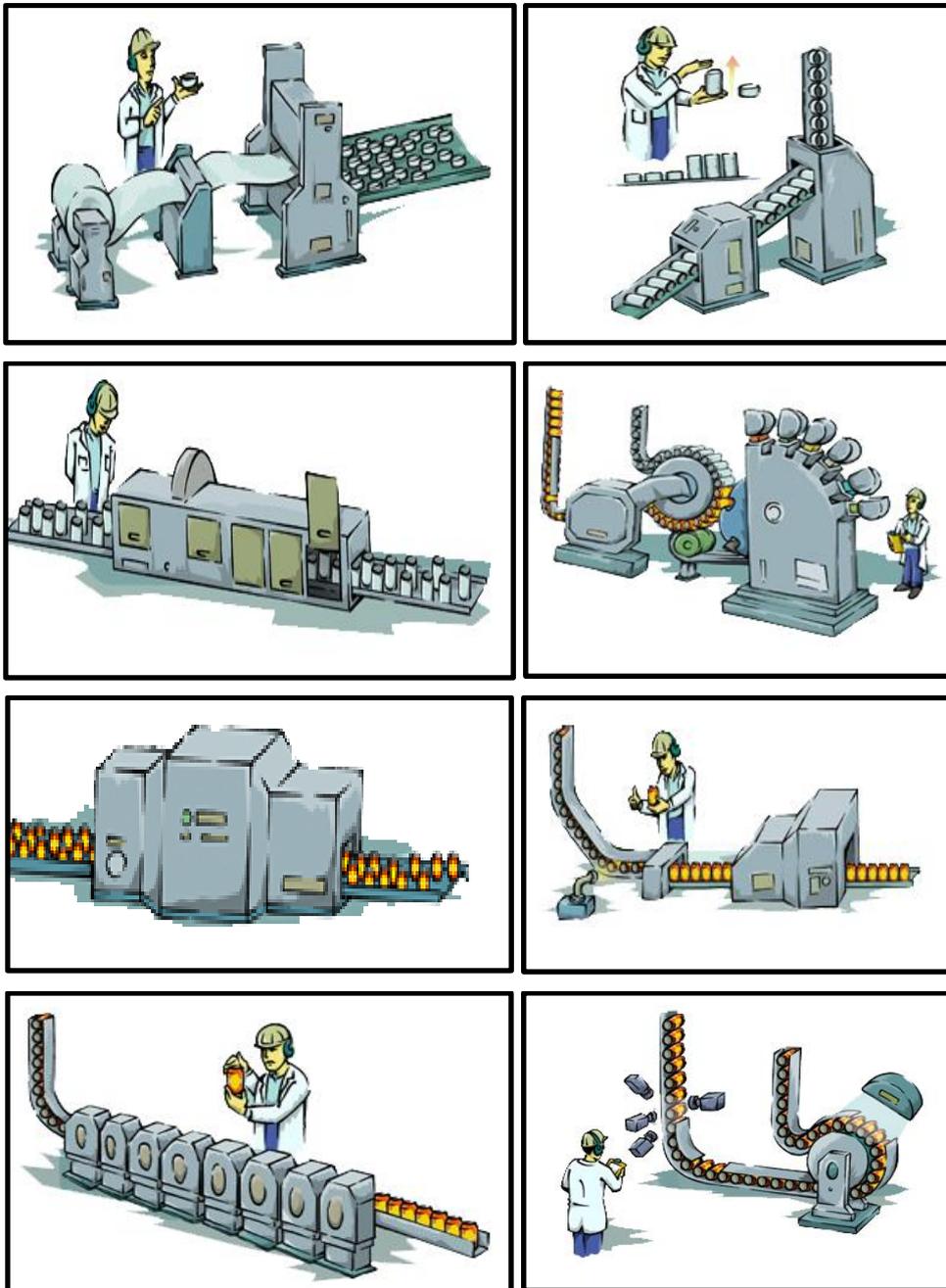
A grande vantagem da embalagem de alumínio é por ser 100 % reciclável, isto é, não é preciso retirar nenhuma parte dela antes da reciclagem, nem mesmo o anel. Isso representa grande economia de energia e matéria-prima. A cada quilo de alumínio reciclado, 5 quilos de bauxita, o minério bruto a partir do qual se produz o alumínio, são economizados. Para se reciclar o alumínio, se gasta apenas 5 % da energia que seria utilizada na produção do alumínio primário (ABRALATAS, 2017).

2.2 PROCESSO DE FABRICAÇÃO E PINTURA DA LATA DE ALUMÍNIO PARA BEBIDAS

O processo de pintura de uma lata de alumínio, segundo ABRALATAS (2017), para bebidas segue o fluxo abaixo, demonstrado também na figura 3.

- a) As chapas de alumínio chegam à fábrica de latas na forma de grandes bobinas, sendo introduzidas em uma máquina de prensagem, que corta milhares de discos por minuto e os transforma em copos rasos;
- b) O copo raso segue para outra máquina, onde a lata começa a ter o formato final;
- c) Lavagem e secagem;
- d) Impressão do rótulo e verniz externo;
- e) Secagem;
- f) Aplicação do verniz interno;
- g) Formação do pescoço da lata;
- h) Controle de Qualidade;

Figura 3 - Processo produtivo da lata de bebida



Fonte: ABRALATAS, 2017.

2.3 RECICLAGEM E CICLO DE VIDA DA LATA DE ALUMÍNIO

As latas de alumínio para bebidas merecem destaque na reciclagem, não é incomum nos tempos atuais verem-se pessoas coletando dos lixões exclusivamente latas de alumínio para reciclagem, isto se deve a seu alto valor comercial, tanto para o catador como para a indústria.

Por terem alto consumo e um ciclo de vida muito mais curto que o apresentado por outros produtos de alumínio. A reciclagem da latinha tem levado o Brasil à liderança mundial

na atividade. Em 2016, o Brasil manteve-se entre os países líderes na reciclagem de latas de alumínio para bebidas, com o índice de 97,7%. Foram 280 mil toneladas de sucata de latas recicladas (ABRALATAS, 2017).

Além de reduzir o lixo que vai para os aterros, a reciclagem desse material proporciona significativo ganho energético. Para reciclar uma tonelada de latas gasta-se 5% da energia necessária para produzir a mesma quantidade de alumínio pelo processo primário. O processo de extração do alumínio a partir de seu minério não é considerado simples. A própria bauxita encontra-se em profundidade média de 4,5 m da superfície (ABRALATAS, 2017).

Figura 4 - Ciclo de vida da lata de alumínio



Fonte: ABRALATAS, 2017.

2.4 VERNIZES E ESMALTES PARA EMBALAGENS METÁLICAS

Por muitos séculos, os esmaltes e os vernizes foram empregados pelo seu aspecto estético. Mais tarde, quando introduzidas em países do norte da América e da Europa, onde as condições climáticas eram mais severas, o aspecto proteção ganhou maior importância. Sua utilização nas áreas de alimentação, higiene e iluminação é resultado da ciência e da mecânica moderna (FAZENDA, 2009).

Sabe-se que os revestimentos de proteção (vernizes) se tornaram um elemento fundamental das latas para os produtos alimentícios, após sua primeira utilização, despertou-se o interesse dos estudos de profissionais quanto aos vernizes protetores para garantir aos produtos enlatados uma maior segurança. Enfim, para chegar até o sucesso dos vernizes atuais, foi necessária a passagem por diversos obstáculos para obter melhoras ao longo dos anos, sendo que para atender às necessidades de desempenho foram desenvolvidas novas tecnologias para melhorar a adesão e conformabilidade dos vernizes (BECK, 2017).

2.4.1 Vernizes

Verniz é uma película transparente que protege ou embeleza a embalagem. É uma solução ou dispersão sem pigmento, de resinas sintéticas e/ou naturais em óleos ou em outros meios dispersores, usado como revestimento protetor e/ou decorativo de diversas superfícies e que seca por evaporação, oxidação e polimerização. A diferença entre tinta e verniz é que a tinta possui suspensão de partículas opacas em veículo fluido (pigmento) onde ele cobre protege e decora a superfície. O verniz é uma resina em um veículo (óleo secativo, solvente volátil), que se transforma em uma película fina protetora resistente a água (MATTIELLO, 1947).

O filme de tintas ou de vernizes, para secar completamente, necessita passar do estado líquido para o estado sólido. Para isso, alguns sistemas trocam de estado pela simples evaporação do solvente, enquanto que em outros casos, a mudança ocorre graças a reações químicas realizadas as temperaturas iguais ou superiores á ambiente. A secagem do verniz é a passagem do estado líquido para o sólido, mas isso depende do tipo de resina que a compõe. No caso do verniz acrílico, acontece a evaporação dos solventes. A formação do filme é um fenômeno importantíssimo, pois é esse filme que possui as propriedades químicas e físicas do verniz (FAZENDA, 2009).

2.4.2 Composição dos vernizes

Todo verniz é composto por resinas, solventes e aditivos. Nos tópicos abaixo será explicado à funcionalidade de cada item.

Figura 5 - Composição padrão de verniz



Fonte: Fazenda, 2009.

2.4.2.1 Resinas

As resinas são muito importantes para o verniz, elas são formadoras da película e são responsáveis pela maioria das características físicas e químicas, pois determinam as características de resistência química e física do produto. Os primeiros vernizes desenvolvidos utilizavam resinas de origem natural (principalmente vegetal). Atualmente, a maioria das resinas utilizadas pela indústria são sintéticas e possuem compostos com alto peso molecular (ULLMANN'S, 2011).

2.4.2.2 Resinas Reticulantes

São resinas que reagem com a resina principal do verniz para reagir e fechar todas as ligações químicas, assim realizando a reticulação. As resinas sozinhas não possuem altas resistências químicas. É necessário reagi-las com outras resinas, chamadas de catalisadores, agentes de cura ou endurecedores, que dependendo da sua natureza química proporcionará propriedades diferentes e específicas para cada tipo de aplicação (STEVENS, 1999).

2.4.2.3 Solventes

São compostos responsáveis pelo aspecto líquido da tinta, ajudando na aplicação e, alastramento da mesma. Após a aplicação da tinta, o solvente (orgânicos e água) evapora deixando uma camada de filme seco sobre o substrato. Os solventes orgânicos são geralmente divididos em dois grupos: os hidrocarbonetos e os oxigenados. Por sua vez, os hidrocarbonetos podem ser subdivididos em dois tipos: alifáticos e aromáticos, enquanto que os oxigenados englobam os álcoois, acetatos, cetonas, éteres, etc. A escolha de um solvente para uma tinta deve ser feita de acordo com a solubilidade das resinas que a compõem e

também a aplicação desejada, por exemplo, para aplicação em spray, há necessidade de ter solventes mais leves, já para aplicação em rolo, recomenda-se ter solventes mais pesados (ULLMANN'S, 2011).

As tintas de base aquosa utilizam como fase volátil água e uma pequena quantidade de líquidos orgânicos compatíveis. O mercado de latas sofre muita pressão para reduzir os solventes dos vernizes e das tintas, pois as mesmas possuem um alto número de componentes orgânicos voláteis (VOC) prejudiciais ao meio ambiente. Algumas empresas já trocaram os vernizes base solvente por vernizes base de água, assim diminuindo o VOC das formulações. Também como benefício os vernizes base de água não possuem odor forte e a limpeza de todos os equipamentos e acessórios fica bem mais fácil (MATTIELLO, 1947).

2.4.2.4 Aditivos

Este grupo de produtos químicos é composto por uma grande gama de componentes, e sua função é conferir importantes propriedades às tintas e aos revestimentos respectivos, tais como: aumento da proteção anticorrosiva, bloqueadores dos raios UV, catalisadores de reações, dispersantes e umectantes de pigmentos e cargas, melhoria de nivelamento, preservantes e antiespumantes, entre outros. Geralmente sua utilização na fórmula é bem pequena, não chegando a 5% de concentração (HARE, 1994).

2.4.3 Camada de Verniz

A quantidade de verniz aplicada na superfície da lata, também denominada camada de verniz, deve atender às especificações do fabricante, estabelecidas conforme o tipo de alimento envasado e os processos em que será submetido.

Método Simplificado: Um dos métodos utilizados para a avaliação da camada seca do verniz é o método gravimétrico, ou seja, através da diferença de peso da amostra antes e após a remoção do verniz utilizando solvente adequado.

2.4.4 Temperatura e tempo de cura

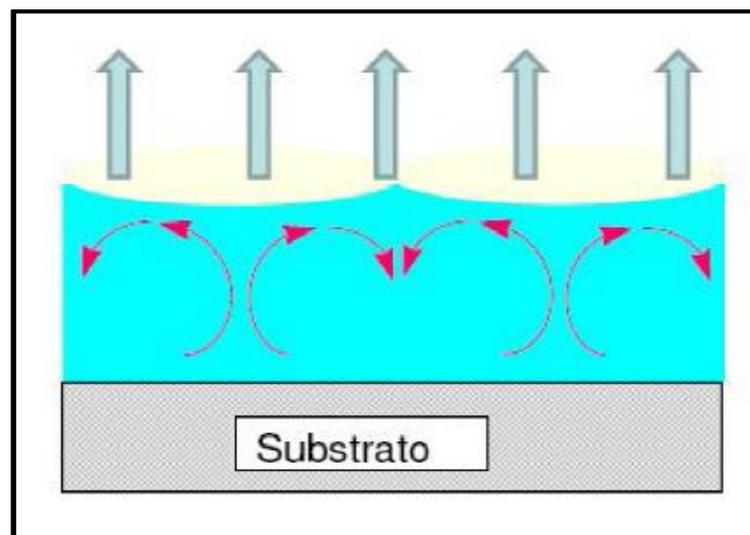
A temperatura e o tempo de cura do verniz também são fatores de extrema importância na determinação das especificações e do tipo de revestimento que se deve utilizar para cada lata. Elas são responsáveis pela homogeneidade da camada de verniz. Em relação à

temperatura de cura de cada verniz o usual são temperaturas e tempos previamente estabelecidos pelo próprio mercado de modo geral, porem isto pode ser alterado conforme acordo ou exigências dos fabricantes de latas junto aos fornecedores de verniz.

Etapas para a formação do filme:

- a) Calor;
- b) Evaporação dos solventes;
- c) Aproximação dos componentes poliméricos
- d) Solidificação física das partículas;

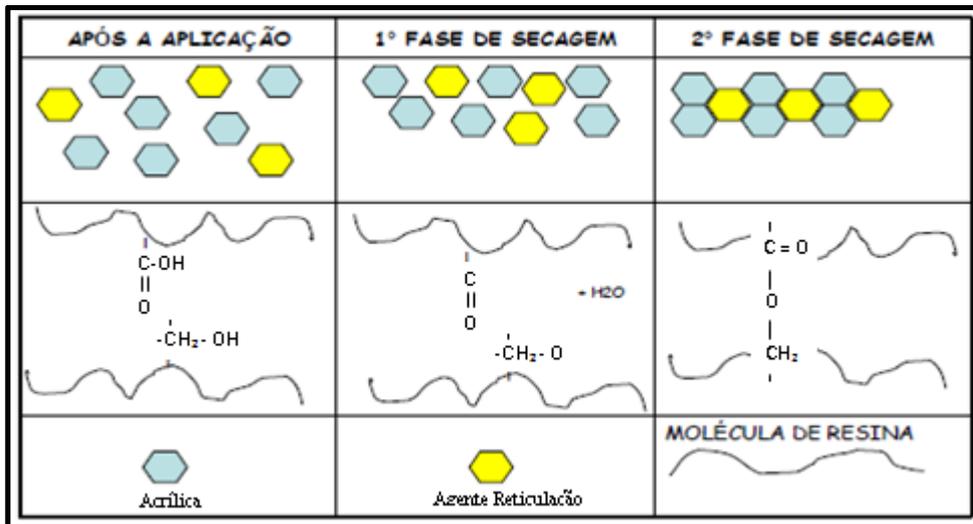
Figura 6 - Processo de cura do verniz



Fonte: CRQ-IV, 2010.

A cura deste verniz é realizada em duas etapas, primeiramente é aplicado o verniz externo, passa-se pela estufa, depois é aplicado o verniz interno e faz-se a cura total dos vernizes. Na primeira etapa é feito a pré-cura por 1 minuto à 205 °C. Na segunda etapa é realizado a cura final dos vernizes, 3 minutos à 205 °C.

Figura 7 - Processo de cura do verniz



Fonte: Autor "Adaptado de" CRQ-IV, 2010.

2.5 RESINA

Resinas são matérias oligômeros ou poliméricos responsáveis pelas formações de tintas e de vernizes. Estes materiais são, na maioria das vezes, dissolvidos em solventes voláteis. A função destes solventes é fornecer as consistências adequadas de manuseio de aplicação (HARE, 1994).

As resinas são formadoras da película e são responsáveis pela maioria das características físicas e químicas, pois elas determinam o brilho, a resistência química e física, a secagem, a aderência, ente outras. Ela é denominada como o "coração" do verniz.

As resinas que são reconhecidamente as mais utilizadas para revestimento de latas para alimentos são: epóxi, poliésteres, fenólicas, acrílicas e vinílicas. O quadro 1 relaciona algumas das mais importantes famílias de vernizes e das recomendações de uso, baseadas na resistência química e na flexibilidade do verniz.

Quadro 1 – Características de algumas resinas comerciais

TIPO	SECAGEM (°C)	FLEXIBILIDADE	RESISTÊNCIA À SULFURAÇÃO	RESISTÊNCIA QUÍMICA E TÉRMICA
Fenólico	190	Má	Muito Boa	Muito Boa
Epóxi	200	Boa	Má	Boa
Acrílico	180	Muito Boa	Muito Boa	Aceitável
Poliéster	190	Variável	Boa	Boa
Vinílico	160	Muito Boa	Boa	Boa (Q) Má (T)

Fonte: Autor, 2017.

As resinas podem ser definidas como termofixas e termoplásticas.

Resinas Termofixas: São as que sob a ação do calor sofrem um processo de reticulação interna (*reticulação*), o que é tecnicamente chamado de processo de cura e esse processo não pode ser desfeito. Exemplos de resinas termofixas: Epoxi, Poliester, Acrílicas e Melamínicas.

Resinas Termoplásticas: Fornece um filme que, após secagem e cura, conserva a propriedade de se redissolver nos solventes originais da formulação e apresentam amolecimento do filme quando aquecidos. Exemplos de resinas termoplásticas: Acrílicas e Vinílicos.

O quadro 2 apresenta as vantagens e desvantagens das resinas termoplásticas e termofixas.

Quadro 2 - Propriedades dos tipos de resinas

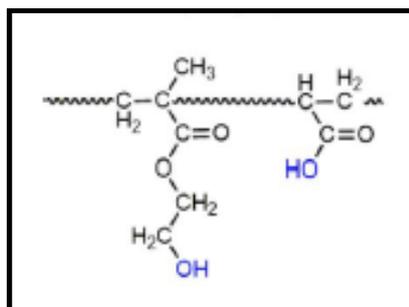
Termoplásticos	Propriedades	Termofixos
-	Brilho	+
-	Teor de Sólidos	+
-	Dureza	+
-	Resistência a solventes	+
-	Resistência a calor	+
+	Aplicabilidade	-
+	Custo dos solventes	-
+	Custo por m2 aplicado	-
+	Velocidade de Secagem	-

Fonte: Fazenda, 2009.

2.5.1 Resina Acrílica

As resinas acrílicas são materiais obtidos pelas reações de polimerização e copolimerização de monômeros acrílicos. A palavra polímero tem origem grega, poli (muitos) e mero (unidade de repetição). Assim, um polímero é uma macromolécula composta por muitas unidades de repetição denominadas meros, ligadas por ligação covalente. A matéria prima para a produção de um polímero é o monômero, isto é, uma molécula com uma (mono) unidade de repetição (CANEVAROLO, 2002).

Figura 8 - Estrutura molecular de um polímero acrílico



Fonte: Córdoba, 2018.

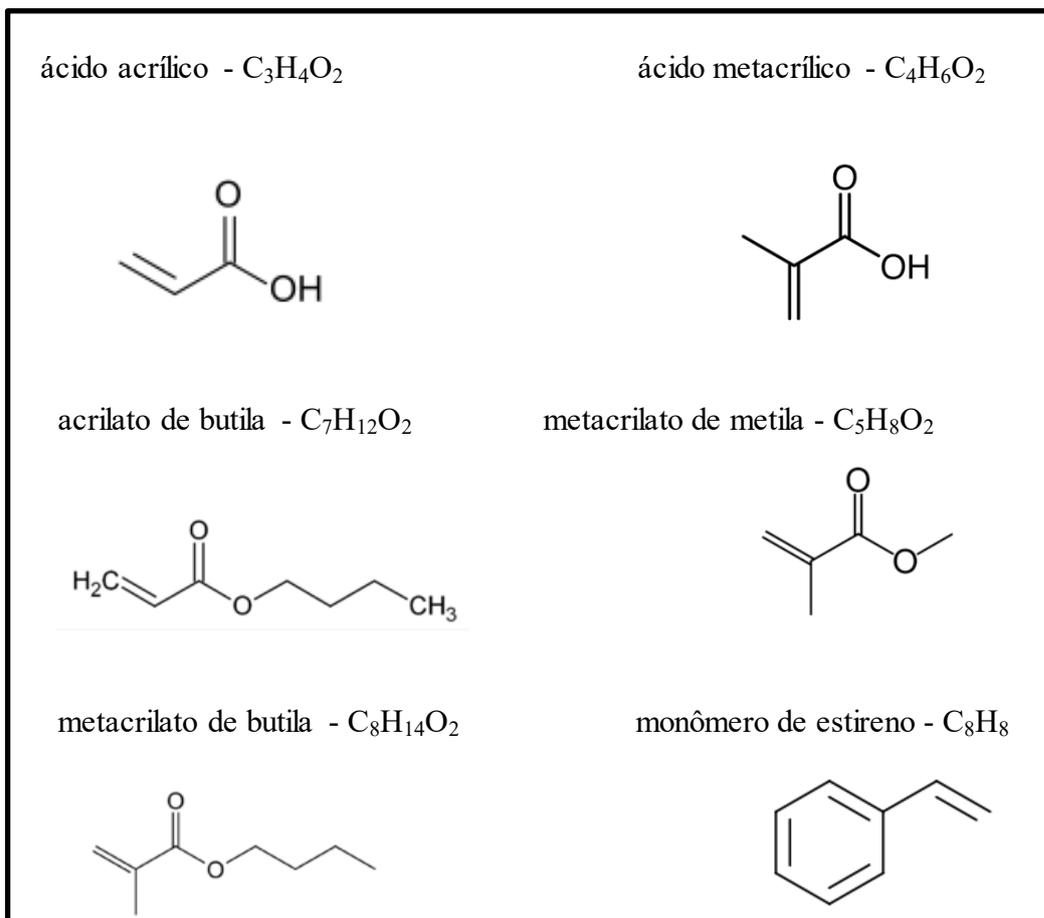
Os monômeros mais importantes são os derivados dos ácidos acrílicos e metacrílicos. Um caso especial é o uso de estireno para copolimerização que proporciona boa resistência às intempéries, resistência à hidrólise, brilho e retenção de cor em aplicações exteriores.

O acrílico começou a ser sintetizado em meados do século 19. Em 1901, Otto Röhm publicou sua dissertação sobre os produtos de polimerização de ácido acrílico. Em 1915, Röhm garantiu uma patente alemã para o éster poli acrílico como aglutinante de tinta para uso variado (MELO, 2004).

Os copolímeros acrílicos são de baixo peso molecular e tem sua síntese a partir de combinações entre diversos tipos de monômeros que fornecem características particulares ao polímero final. As resinas acrílicas podem ser termoplásticas ou termofixos e são usadas em revestimentos de solventes orgânicos, revestidos à base de água, em pó e curáveis por radiação. A resina acrílica permite pode ser considerada termofixas, através de reações de “reticulação” com sistemas amínicos ou isociânicos, devido ao grupo hidroxila (OH) presente em suas moléculas (VIELHAUER, [2017?]).

As resinas acrílicas são consideradas resinas nobres, normalmente com excelentes resistências químicas, graças às suas ligações carbono-carbono, mais resistentes do que as ligações éster presentes em resinas alquídicas e poliésteres. Porém também tem um custo maior em relação aos outros sistemas, mas isto muitas vezes é compensado pela sua alta qualidade (FAZENDA, 2009).

Figura 9 - Matérias primas mais utilizadas na composição de uma resina



Fonte: Autor, 2017.

2.5.1.1 Reação envolvida na polimerização

A polimerização é um tipo particular de reação química, na qual se parte de um ou mais tipos de moléculas (monômeros) ocorrendo à formação de uma molécula de alto peso molecular (polímero). Para que a reação de polimerização ocorra é necessário que as moléculas dos monômeros tenham no mínimo dois grupos reativos ou funcionais (HARE, 1994).

São conhecidas duas maneiras de se polimerizarem monômeros acrílicos. Esses dois tipos representam condições atuantes bem diferentes, tanto a nível de laboratório quanto escala industrial. Uma delas usa o mecanismo de radicais livres (cisão homolítica) e a outra usa o mecanismo iônico (cisão heterolítica) (FAZENDA, 2009).

O processo de obtenção de uma resina acrílica é simples, considerada uma polimerização de adição, segue o mecanismo de radicais livres, cisão homolítica. Nesse processo, usa-se um composto denominado iniciador (geralmente peróxido) que, decompõe-se

formando radical livre por ação do calor. Estes radicais livres são os responsáveis pelo início da polimerização da resina acrílica. A quebra da dupla ligação, com a consequente formação de ligação sigma (σ), libera, entretanto, uma quantidade muito grande de calor. Assim, o grande problema da obtenção de resina acrílica é a exotermia. Tal exotermia, se não for bem controlada, pode levar a explosão e incêndio no reator. O polímero formado é linear e a cadeia principal é formada por ligações C - C. Este tipo de ligação é muito forte por essa razão que a resistência química é bem alta. Dessa maneira, é necessária uma energia muito alta para romper esse tipo de ligação (FAZENDA, 2009).

2.5.1.2 Funcionalidade

Funcionalidade de uma molécula é o número de pontos reativos presentes nesta molécula. Para que uma molécula, de baixo peso molecular, dar origem a um polímero, é necessário que a sua funcionalidade seja pelo menos igual a 2, sendo bifuncionais. Moléculas polifuncionais (>3) produzem uma rede tridimensional (termorrígido). A bi funcionalidade pode ser conseguida via uma dupla ligação reativa ou dois radicais funcionais reativos (HARE, 1994).

2.5.1.3 Influência dos monômeros

Usam-se monômeros hidroxilados visando-se a obtenção de polímeros destinados a tintas ou vernizes de cura com resina amínicas. O estireno é usado para melhorar o aspecto do filme, especialmente em relação ao brilho e para reduzir o custo da fórmula. Não se pode usar, entretanto, teores altos de estireno, pois pode ocorrer craqueamento do filme submetido ao intemperismo. Usa-se ácido acrílico ou metacrílico para favorecer as reações da resina acrílica com resinas melamínicas ou uréicas. Os metacrilatos, devido os seus valores maiores de T_g , (Transição Vítea) fornecem filmes com dureza aumentada quando comparados com sistemas que usam acrilatos (LEWARCHIK, 2016).

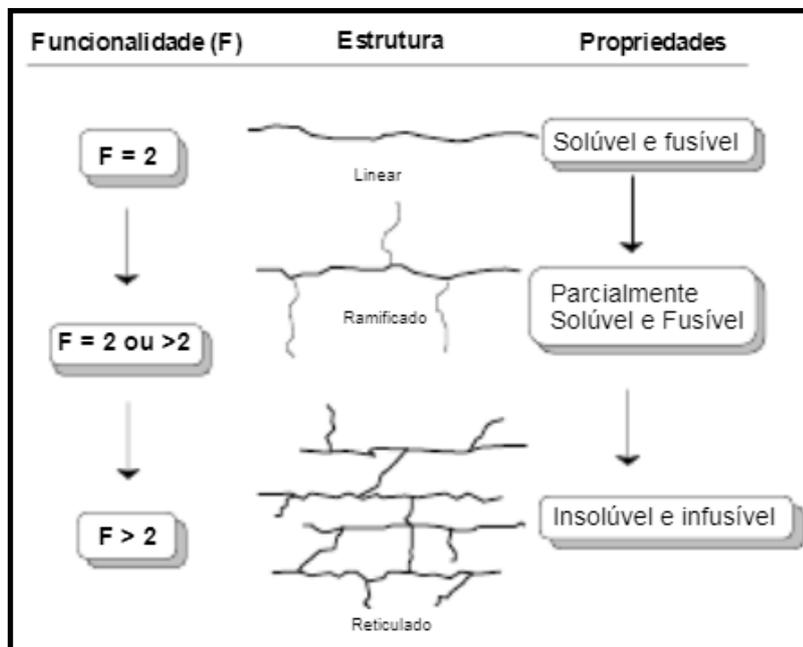
2.6 AGENTES RETICULANTES

A maioria dos vernizes para acabamento industrial são caracterizados por terem curas induzidas pelo calor. O agente reticulante é uma substância que reagindo quimicamente com outro polímero, promove uma ligação química entre as cadeias poliméricas e

consequentemente promove a sua cura. O tempo e a temperatura para secagem/cura são variáveis, mas o menor tempo e a menor temperatura são os quesitos principais para a produção em larga escala (HARE, 1994).

Após acontecer a polimerização com agentes reticulantes, forma-se um filme extremamente resistente e irreversível.

Figura 10 - Cadeias Poliméricas



Fonte: Mano, 1996.

Os principais agentes reticulantes utilizados na indústria de tintas e vernizes são derivados de resina amínica.

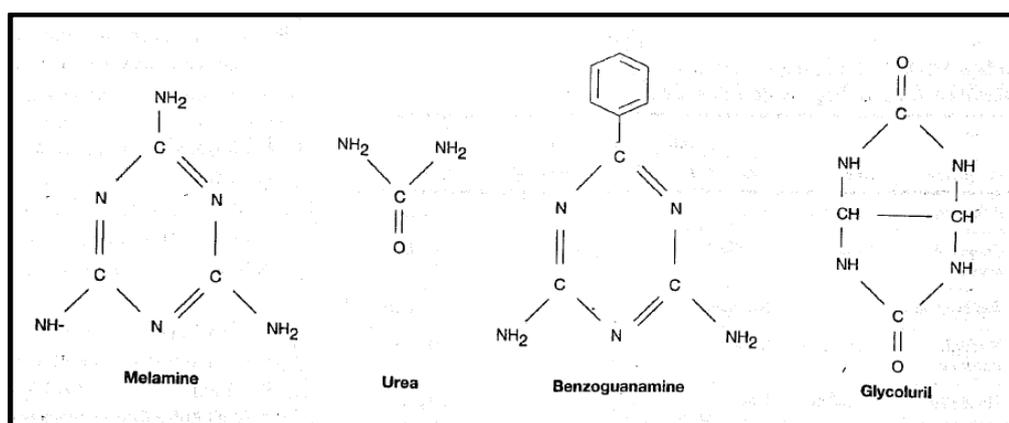
2.6.1 Resina Amínica

A definição geral de uma resina amínica é aquela que forma filme duro, que contribui para melhorar a resistência química. O uso das resinas amínicas como “agente de reticulação” nos possibilita dizer que podemos fazer com que máquinas aplicadoras, como na indústria automobilística ou na indústria de latas, tenham um ciclo contínuo de aplicação, contribuindo com a rapidez de secagem que podem variar entre 10 minutos a 140 °C ou 30 segundos a 205 °C (HARE, 1994).

As resinas amínicas podem ser divididas em vários grupos. Para a indústria de embalagens, na qual a resina acrílica é utilizada como a resina principal, as resinas amínicas mais usuais são:

- a) Resinas melamínica;
- b) Resinas uréia;
- c) Resinas glicoluril;
- d) Resinas Benzoguanamina.

Figura 11 - Agentes de reticulação – grupo de resinas amino

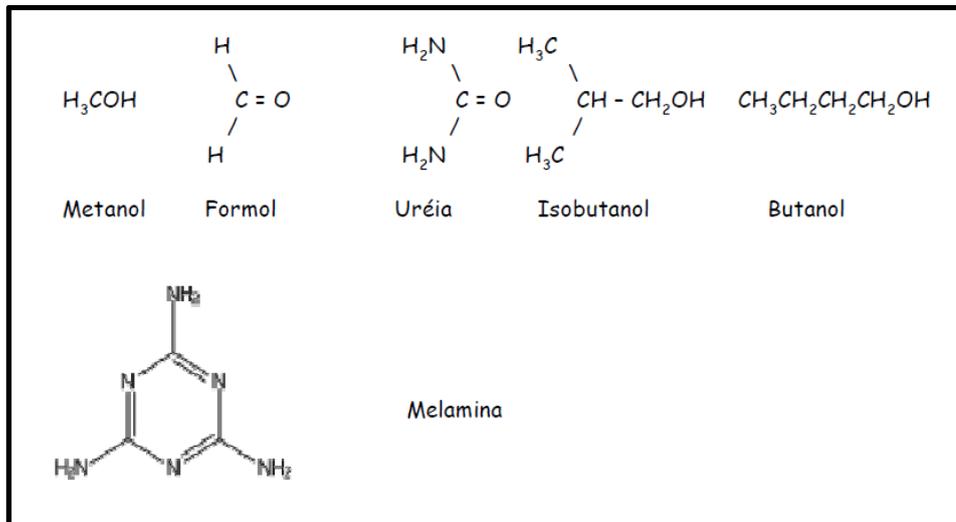


Fonte: Hare, 1994.

As resinas amínicas são resultantes da reação de aminas, amidas e imidas com formaldeído, seguida da polimerização por condensação dos grupos metilol. Elas são formadas pela reação de adição de formaldeído com melamina ou uréia denominado metilação e eterificado com um monoálcool (metanol, etanol, butanol ou isobutanol) chamada de alquilação. O grau de alquilação e metilação das resinas amínicas determinam a sua reatividade e seu desempenho nos filmes formados. A distribuição dos vários grupos funcionais de cada átomo de nitrogênio contido na resina amínica é o fator principal para determinar estas características como “Agente de reticulação” (HARE, 1994).

Na figura 12 estão algumas das matérias primas mais utilizada na fabricação das resinas amínicas.

Figura 12 - Componentes químicos das resinas amino



Fonte: CRQ-IV, 2010.

A maioria das resinas amino é baseada na reação de formaldeído com uréia ou melamina. Embora o formaldeído se combine com muitas outras amins, amidas e aminotriazinas para formar produtos úteis, apenas alguns são usados e são de menor importância em comparação com produtos à base de uréia e melamina. A benzoguanamina, por exemplo, é utilizada em resinas amino para revestimentos de embalagens porque proporciona excelente resistência química, uma característica muito importante. A resina melamínica possui excelentes características e principalmente, possui um valor bem competitivo, assim representa cerca de 80% das resinas amino; a resina uréia representa a maior parte do resto (HARE, 1994).

2.6.1.1 Resinas Melamínicas - C₃H₆N₆

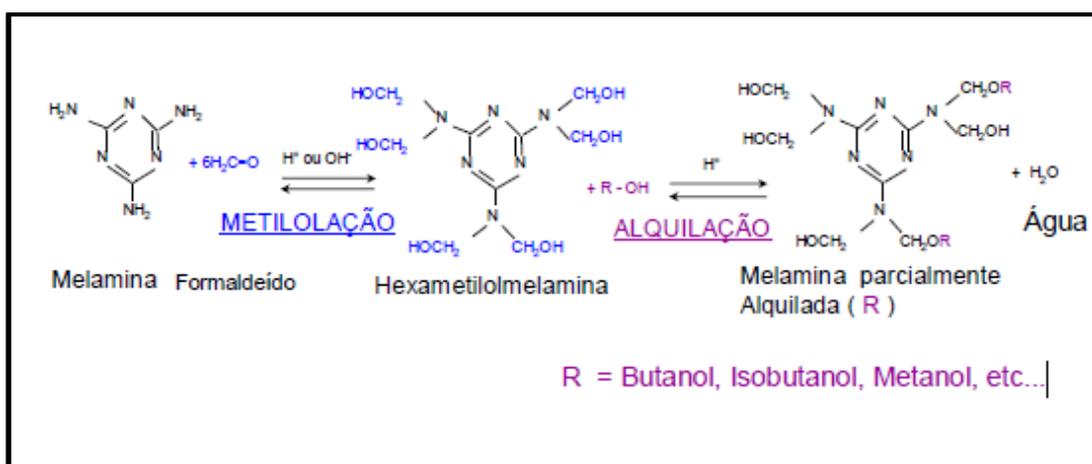
A melamina é amplamente utilizada na indústria graças à sua melhor estabilidade ao calor, secagem e dureza. Quimicamente, a melamina é um trímico da cianamida (N=C-NH₂). Possui seis hidrogênios reativos, sendo hexafuncional com o formaldeído. As resinas melamina-formaldeído são obtidas pela reação da melamina com formaldeído formando metoximelamina em uma primeira etapa e depois alquiladas com álcoois do tipo metanol, butanol ou isobutanol, formando misturas mais complexas (VIELHAUER, [2017?])

As resinas melamina-formaldeído podem promover:

- a) Alta flexibilidade;
- b) Brilho;
- c) Durabilidade;
- d) Resistência ao calor;
- e) Resistência à luz;

O seu principal emprego é em lacas nitrocelulose para repintura automotiva. São usadas com mais frequência em sistemas quaternários em conjunto com resinas alquídicas e plastificante, em uma proporção de até 10% (HARE, 1994).

Figura 13 - Reação com Melamina



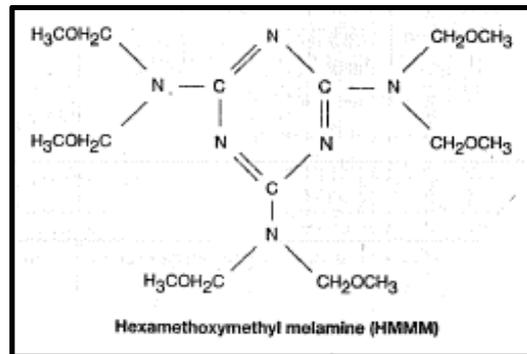
Fonte: CRQ-IV, 2010.

Como subdivisões, temos as resinas melamínicas metiladas e as resinas melamínicas butiladas.

Resinas melamínicas metiladas

As resinas melamínicas metiladas são versões comerciais de hexametoximetilmelamina (HMMM). São resinas melamínicas reagidas com metanol. Diferem, sobretudo no grau de alquilação e no conteúdo de monômero. Todas são eficientes agentes de reticulação para polímeros funcionais de hidroxilas, carboxilas e amidas. Ela apresenta uma excelente compatibilidade com polímeros básicos solúveis em água e oferece uma estabilidade muito boa em formulações de amina-estabilizada a base de água (HARE, 1994).

Figura 14 – Estrutura da HMMM

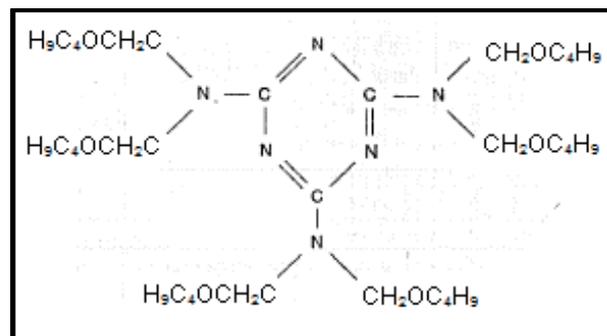


Fonte: Hare, 1994.

Resinas melamínicas n-butiladas

As resinas n-butiladas desta categoria têm uma natureza muito polimérica. São resinas melamínicas reagidas com butanol. Diferem na extensão de metilação, butilação e polimerização. Em geral, maiores extensões de metilação e butilação resultam em resinas mais hidrofóbicas com viscosidades mais baixas, maior estabilidade, flexibilidade, brilho e aderência da película ligeiramente superior, mas resposta à cura mais lenta (HARE, 1994).

Figura 15 - Estrutura da Melamina Butilada

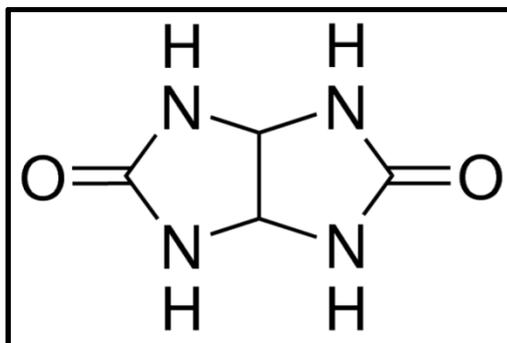


Fonte: Hare, 1994.

2.6.1.2 Resinas Glicoluril - $C_4H_6N_4O_2$

As resinas de glicoluril são semelhantes às suas contrapartidas melamínicas no sentido em que também se baseiam numa estrutura de anel, glicoluril, são menos funcionais, mas são resistentes a UV e podem ser utilizadas em revestimentos externos. O glicoluril é um produto químico orgânico composto por dois grupos de ureia cíclica unidos através da mesma cadeia de dois carbonos (HARE, 1994).

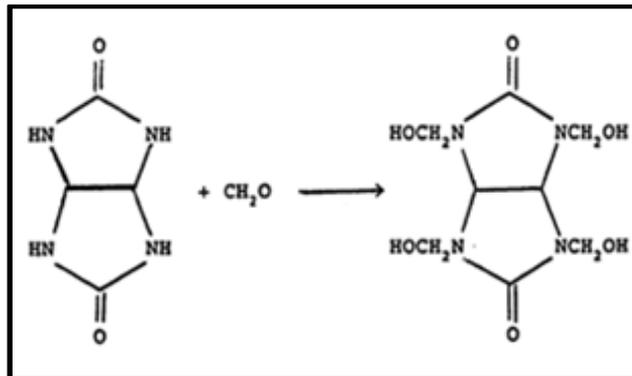
Figura 16 - Estrutura do glicoluril



Fonte: Autor, 2017.

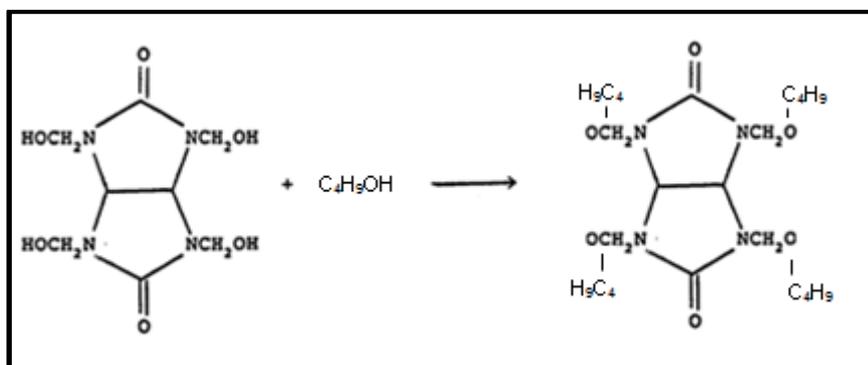
Sua propriedade de aderência oferece uma resistência adicional contra a corrosão e melhora a flexibilidade. Este recurso torna o produto um bom candidato para as bobinas de esmaltes de decoração de metal e primers. Além disso, libera significativamente menos quantidades de formaldeído durante o processo de cozimento quando comparado com outras resinas de amina (HARE, 1994).

Figura 17 - Glicoluril + formol



Fonte: Autor, 2017.

Figura 18 - Glicoluril butilada

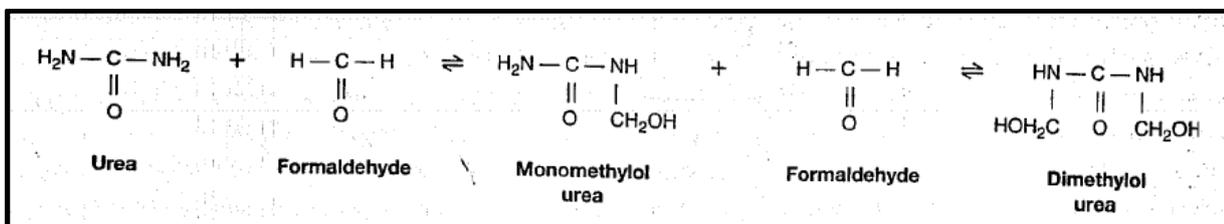


Fonte: Autor, 2017

2.6.1.3 Resinas Uréia - $(NH_2)_2CO$

Resinas uréicas são preparadas pela reação de uréia com formaldeído, podendo resultar em uma mistura de mono, di e trimetilolureias. Para obter-se resina solúvel em sistemas orgânicos, deve-se utilizar reação de eterificação com álcool nos últimos estágios do processamento. Os alcoóis mais usados são o n-butanol, o isobutanol e o metanol (HARE, 1994).

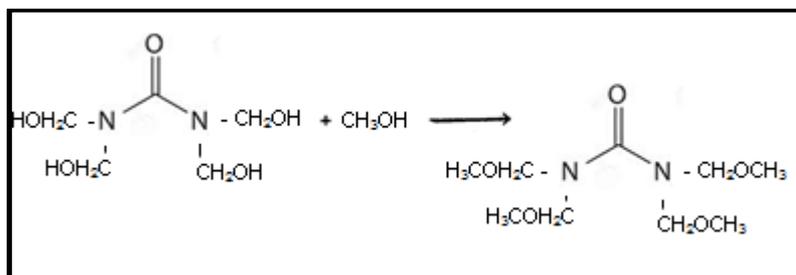
Figura 19 - Reações Uréia



Fonte: Hare, 1994.

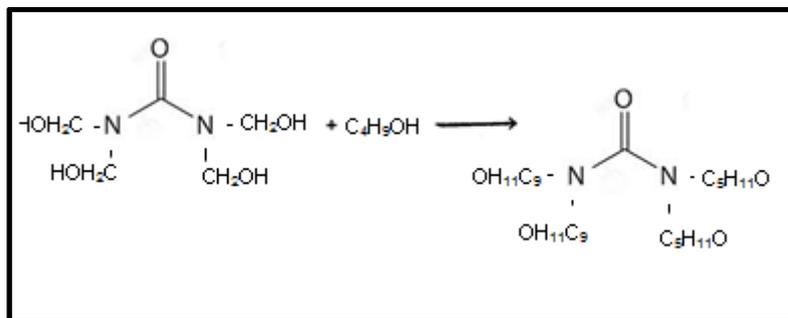
As resinas de uréia foram concebidas para fórmulas de base aquosa e de base solvente, para aplicações de interior e não resistentes a UV. Tal como ocorre com outras resinas amino, a maior extensão de alquilação resulta em melhor compatibilidade com a maioria das resinas, melhor estabilidade e melhor fluidez e nivelamento, embora com mais lenta resposta à cura.

Figura 20 - Uréia metilada



Fonte: Autor, 2017

Figura 21 - Uréia butilada

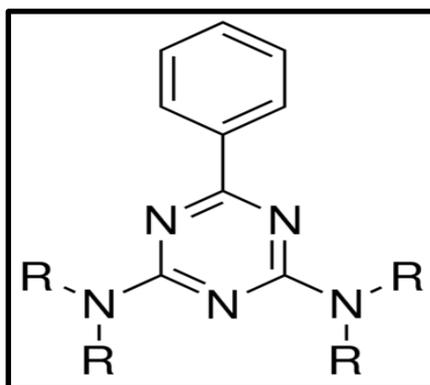


Fonte: Autor, 2017

2.6.1.4 Resinas Benzoguanamina

Resinas benzoguanaminas são obtidas de uma maneira similar as resinas melamina, pela adição de formol a benzoguanamina e posterior alquilação com butanol. Obtendo-se resinas de baixa viscosidade e de reatividade menor que resinas melamina (HARE, 1994).

Figura 22 - Estrutura benzoguanamina

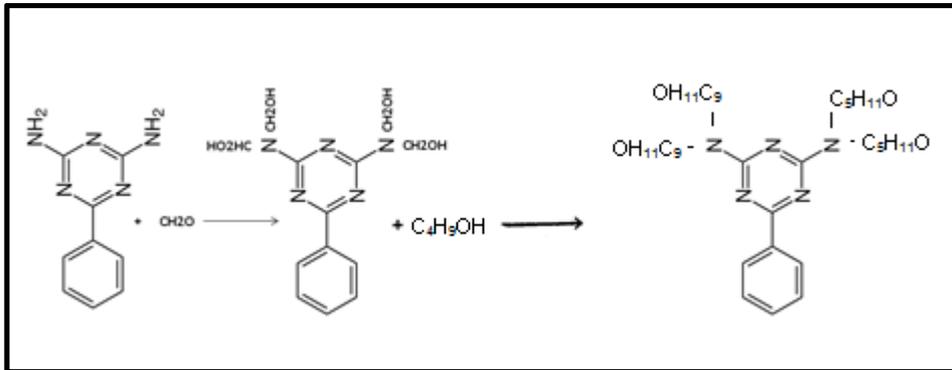


Fonte: Autor, 2017

A sua combinação permite a obtenção de lacas com melhoria no:

- Brilho;
- Corpo;
- Aderência.

Figura 23 - Estrutura da Benzoguanamina + formol



Fonte: Autor, 2017

3 METODOLOGIA EXPERIMENTAL

Neste capítulo estão descritos todos os equipamentos, métodos, procedimentos e os materiais utilizados neste trabalho.

Para a preparação dos vernizes foram utilizadas algumas matérias primas de uso comum na área de tintas e vernizes. Foi utilizada uma resina acrílica padrão e algumas matérias primas comerciais. Todas as fórmulas foram preparadas com as mesmas matérias primas, mudando somente o agente de reticulação. Em cada formulação, foi variado o tipo de agente de reticulação e também a concentração do agente de reticulação e da resina, assim observando a diferença de reatividade entre elas.

3.1 MATERIAIS UTILIZADOS

Para a realização deste trabalho foram utilizadas algumas matérias primas comerciais listadas no quadro 3. Na parte anexa deste trabalho estão as especificações dos agentes de reticulação.

No quadro 4 estão listados os equipamentos utilizados a realização deste trabalho.

Quadro 3 – Matérias primas utilizadas na preparação das amostras

Nomes de matérias primas	Descrição	Fornecedor
Butyl Cellosolve	Solvente	Dow Química
Água Deionizada	Solvente	Laboratório
Aguarrás Mineral	Solvente	Atlanta Química
Álcool Etilico	Solvente	Atlanta Química
Ácido Acrílico	Monômero	Basf Química
Estireno	Monômero	Innova
Metacrilato de metila	Monômero	Basf Química
Acrilato de butila	Monômero	Basf Química
Peróxido de benzoila	Catalisador	Basf Química
Dimetiletanolamina	Aditivo	Basf Química
Anti Espumante	Aditivo	Lubrizol
Agente para Flexibilidade	Aditivo	Basf Química
Resina epóxi para adesão	Aditivo	Basf Química
Acido para reticulação	Aditivo	Basf Química
Cera Carnaúba	Aditivo	Lubrizol
Cera PTFE	Aditivo	Lubrizol
Melamina Metilada	Agente Reticulante	Allnex
Melamina Butilada	Agente Reticulante	Allnex
Glicoluril	Agente Reticulante	Allnex
Uréia Metilada	Agente Reticulante	Allnex
Uréia Butilada	Agente Reticulante	Allnex
Benzoguanamina	Agente Reticulante	Allnex

Fonte: Autor, 2018

Quadro 4 - Equipamentos utilizados

Equipamentos Utilizados	Marca
Agitadores de bancada	Fisaton
Balanças	Toledo
Estufas elétricas	Nova Ética
Manta aquecedora	Nova Ética
FTIR	Thermofisher - Smart OMNI-Sampler Accessory
DSC	TA Instruments
pHmetro	Digimed
picnômetro	TKB
Copo ford 4	TKB
Wedge bend	TKB
Esclerômetro	TKB
Aparelho de Abrasão	Sheen Test
Coefficiente de atrito	ALTEK
Banho Maria	Nova Ética
Aplicadores Automáticos	BYK
Balão Volumétrico	Alpax
Extensores	TKB
Fita Adesiva	-
Estilete	-
Réguas	-

Fonte: Autor, 2018

3.2 PREPARAÇÃO DO VERNIZ LÍQUIDO

As amostras foram preparadas seguindo as metodologias usuais na indústria de tinta, sempre mantendo o mesmo padrão para todas as amostras.

3.2.1 Preparação Resina

Para a realização dos testes com agentes de reticulação, foi produzida uma resina acrílica genérica, cuja formulação é baseada na obra de FAZENDA (2009). Ela foi produzida em laboratório, sua formulação está descrita no Quadro 5 e o seu processo de produção está descrito no fluxograma 1.

Quadro 5 - Fórmula Resina Acrílica

item	MP		%
1	Butil glicol	Solvente de diluição que controla a isoterma do sistema	8
2	Acido Acrílico	Monômero que auxilia na formação do grupo funcional carboxílico	4,375
3	Estireno	Monômero que auxilia no aumento da molécula, deixa o verniz mais brilhante	10,736
4	Metacrilato de Metila	Monômero, deixa o verniz mais duro e aumenta o Tg	8,947
5	Acrilato de Butila	Monômero que auxilia na flexibilidade	10,942
6	Peroxido de benzoila	Iniciador de reação	0,15
7	Dimetiletanolamina	Neutraliza e auxilia na solubilidade em água	2,706
8	Água	Solvente de diluição	54,144
			100

Fonte: Autor "Adaptado de" Fazenda, 2009.

- a) Em balão volumétrico com três bocas de adições foi adicionado o butil glicol e aqueceu-se até 135 - 140 °C;
- b) Em outro recipiente, foi misturado o ácido acrílico, o estireno, o metacrilato de metila e o acrilato de butila (pré mistura 1), deixou-se sob agitação por 15 minutos, após esse tempo de agitação, foi determinado o índice de acidez (95-100) e adicionou-se o peróxido de benzoila, mantendo em agitação mais 15 minutos;
- c) No balão volumétrico, na temperatura de 135 - 140 °C, foi adicionado sob gotejamento a pré mistura 1, totalizando 4 horas de adição sob agitação constante;
- d) Em outro recipiente foi misturado o dimetiletanolamina e a água, agitou-se por 15 minutos (pré mistura 2).
- e) Após a completa adição da pré mistura 1 no balão, abaixou-se a temperatura para 98-100 °C e foi adicionado a pré mistura 2, totalizando 30 minutos de adição. Após isso, o balão foi resfriado e após 24h foram realizados os testes de controle de qualidade.

3.2.2 Preparação Verniz

Para todas as preparações foi utilizado agitador Fisaton com o dispersor tipo cowles com 1000 RPM. A ordem da adição foi realizada conforme o fluxograma 1, tendo 5 minutos de agitação entre cada adição. Após a finalização, foi agitado por 1 hora.

Após isso, deixou-se o verniz em repouso por aproximadamente 24 h e foi realizado as análises necessárias. Todos os vernizes foram feitos em triplicata, para a confirmação dos resultados.

Fluxograma 1 - Preparação Verniz



Fonte: Autor, 2017

No caso da análise da tinta úmida, são realizados os testes de viscosidade, sólidos, etc. No caso da avaliação do verniz seco (película de verniz), é necessário aplicar os vernizes em folhas de alumínio e realizar a avaliação.

3.2.3 Proporções utilizadas

Na indústria de tintas e vernizes, a formulação padrão de um verniz acrílico base de água é baseada na proporção 70% de resina e 30% de agente de reticulação, essa proporção é calculada através do teor de sólidos de cada item. Para os testes realizados, os vernizes com identificação 1, 2, 3, tiveram variação nas proporções próximas a esse valor, verniz 1 - proporção de 80% resina, 20% reticulante, verniz 2 - proporção de 70% resina, 30% reticulante, verniz 3 - proporção de 60% resina, 40% reticulante.

Essas proporções são calculadas pelo teor de não voláteis da resina e do agente de reticulação.

Quadro 6 - Cálculo para definir a concentração da resina e do agente de reticulação utilizada em cada formulação

SÓLIDOS %		% na fórmula	proporção %
Resina	33	52,4	80
Agente de Reticulação	98	4,3	20
			100

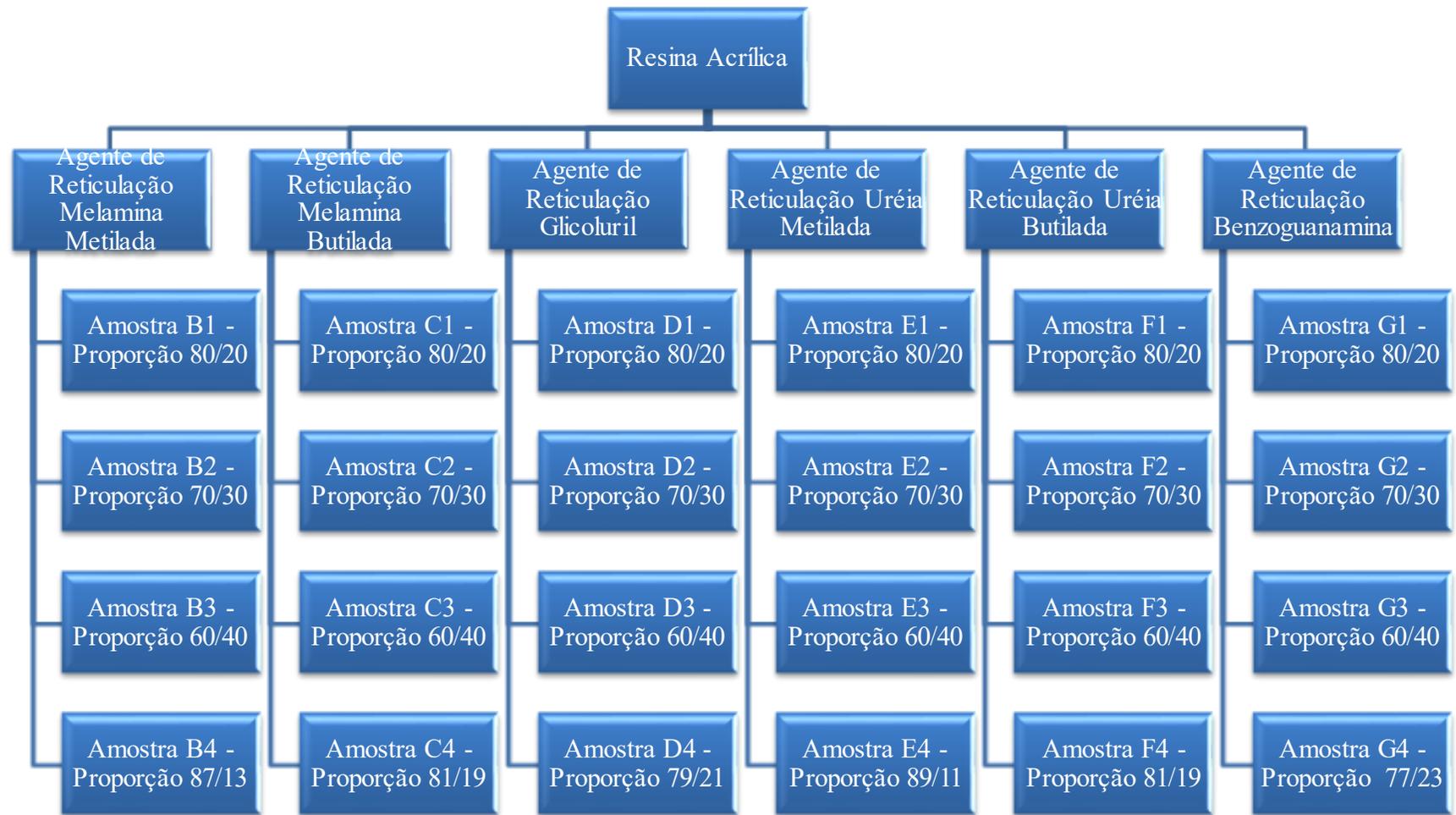
Fonte: Autor, 2017

Já para o teste 4, foi calculada a estequiometria dos mesmos, levando em consideração a funcionalidade de cada matéria prima testada.

Os outros itens da fórmula são aditivos (antiespumante, cera) e solventes (água, butil glicol), ambos para ajudarem no alastramento e aspecto do filme. Esses aditivos não alteram as reações de reticulação.

Veja o fluxograma 2, onde demonstra exatamente as concentrações utilizadas para cada resina.

Fluxograma 2 - Amostras Testadas



Fonte: Autor, 2017.

3.2.4 Estequiometria Resina x Agente de Reticulação

Para calcular a estequiometria da resina e do agente de reticulação é necessário primeiramente calcular o valor do equivalente, para isso calcula-se a massa molar de cada item e verifica-se quantos grupos funcionais cada item possui. O valor do Eq. da resina acrílica é um valor padrão, calculada através da formulação, 443,99 g/equivalente.

$$Eq = MM/\text{Funcionalidade}$$

Com o valor do equivalente dos agentes de reticulação, calcula-se a fórmula para proporção de 100%. Conforme quadro 7 abaixo.

Quadro 7 - Proporção Resinas x Agente Reticulação

	Massa Molar	Funcionalidade	Equivalente	Proporção para 100%	
				Resina	Agente de reticulação
Melamina Metilada	390	6	65	87	13
Melamina Butilada	606	6	101	81	19
Glicoluril	484	4	121	79	21
Uréia Metilada	224	4	56	89	11
Uréia Butilada	405	4	101	81	19
Benzoguanamina	532	4	133	77	23

Fonte: Autor, 2017

3.2.5 Formulações

No quadro 8 estão as fórmulas que foram utilizadas nos vernizes. Todas as amostras possuem as mesmas matérias primas, tanto na concentração como no número de lote, a diferença está somente no agente de reticulação e a proporção resina x agente de reticulação. A fórmula completa pode ser consultada no Apêndice C deste trabalho.

A amostra A não possui agente reticulante, esse verniz é considerado um teste em branco.

Quadro 8 - Fórmulas utilizadas para a produção das amostras de vernizes

Nome e Função	% sólidos	Amostra A	Amostra B1 (%)	Amostra B2 (%)	Amostra B3 (%)	Amostra B4 (%)	Amostra C1 (%)	Amostra C2 (%)	Amostra C3 (%)	Amostra C4 (%)	Amostra D1 (%)	Amostra D2 (%)	Amostra D3 (%)	Amostra D4 (%)
Resina Acrílica	33	49,00	52,40	49,30	46,40	55,00	52,40	49,30	46,40	55,00	52,10	49,00	46,30	53,00
Melamina Metilada	98		4,30	6,90	10,10	2,70								
Melamina Butilada	98						4,30	6,90	10,10	2,70				
Glicoluril	96										4,30	7,00	10,30	4,50
Ureia Metilada	96													
Ureia Butilada	96													
Benzoguanamina	98													

Nome e Função	% sólidos	Amostra E1 (%)	Amostra E2 (%)	Amostra E3 (%)	Amostra E4 (%)	Amostra F1 (%)	Amostra F2 (%)	Amostra F3 (%)	Amostra F4 (%)	Amostra G1 (%)	Amostra G2 (%)	Amostra G3 (%)	Amostra G4 (%)
Resina Acrílica	33	52,10	49,00	46,30	55,00	52,40	49,30	46,40	52,20	52,40	49,30	46,40	51,50
Melamina Metilada	98												
Melamina Butilada	98												
Glicoluril	96												
Ureia Metilada	96	4,30	7,00	10,30	2,30								
Ureia Butilada	96					4,30	7,00	10,30	4,20				
Benzoguanamina	98									4,30	6,90	10,10	5,20

Fonte: Autor, 2017.

3.3 CARACTERIZAÇÃO DO VERNIZ LÍQUIDO

Essas análises se baseiam no verniz líquido, verniz pronto para ser utilizado, mas ainda no estado líquido. Ressalta-se que todos os testes foram realizados em triplicata para confirmação dos mesmos

3.3.1 Determinação da massa específica

Este método determina a massa específica de tintas, líquidos, soluções e dispersões, cujo resultado é expresso em gramas/cm^3 . Baseia-se na relação entre a massa de uma substância e o volume por ela ocupado.

O material em teste deve ser bem homogeneizado e a sua temperatura precisa estar em $25 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. O equipamento utilizado nesse teste é o picnômetro, para tintas e vernizes o recomendado é o picnômetro metálico, figura 24. O método consiste em pesar o picnômetro vazio, enchê-lo com o material até o seu vazamento, colocar a tampa, secá-lo e pesá-lo novamente.

A massa específica será obtida pela fórmula:

$$ME = \frac{PT}{100}$$

ME: massa específica

MT: massa total

Para esse teste, foi utilizada como referência a norma ABNT 5829. (ABNT, 2014).

Figura 24 – Picnômetro para determinar massa específica



Fonte: Autor, 2017.

3.3.2 Determinação de viscosidade Copo Ford (25 +/- 1 °C)

Este método determina a viscosidade de materiais líquidos desde que se encontram na faixa de 10 a 300 segundos a 25 +/- 1 °C. É baseado no tempo de escoamento do fluxo contínuo de um líquido. Neste método, foi utilizado o copo Ford 4.

A metodologia consiste em ajustar a temperatura da amostra em 25 °C e com a ajuda de uma espátula e derramar vagarosamente a amostra dentro do copo Ford até atingir a borda. Ao mesmo tempo em que retirar o dedo indicador do orifício é acionado o cronômetro. O resultado é a leitura em segundos, marcado pelo cronometro, do tempo gasto para esvaziar o copo Ford.

Para esse teste, foi utilizada como referência a norma ASTM D1200-10. (ASTM, 2014).

Figura 25 - Copo Ford para viscosidade



Fonte: Autor, 2017.

3.3.3 Determinação de não voláteis – 2 horas à 135 +/- 3 °C

Aplica-se a determinação de não voláteis para tintas, vernizes ou soluções de resinas. O teor de substâncias não voláteis de um produto não é a quantidade absoluta, mas depende da temperatura e do tempo de aquecimento utilizado. Sempre que possível, utilizar um padrão para a comparação dos resultados. Para este ensaio foram pesados dois gramas da amostra e colocada na estufa elétrica na temperatura de 135 °C por 2 h. Pesou-se a amostra antes e depois do forneio. O teor de não voláteis é fornecido pela fórmula:

$$\text{MR-MP} \cdot 100 / \text{MA} - \text{MP}$$

MR: Massa do prato com sólidos

MP: Massa do prato vazio

MA: Massa do prato com a amostra inicial

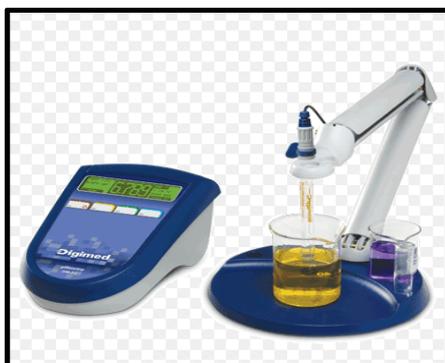
Como referência foi utilizada a norma ASTM D2369. (ASTM, 2007).

3.3.4 Determinação de pH

A verificação de pH de produtos é utilizado para assegurar um bom funcionamento das tintas nos processos de pinturas. O pH refere-se à quantidade de material ácido ou básico contido na tinta / verniz. Normalmente o pH para vernizes é próximo de 8,50. Para a análise foi utilizado um medidor de pH, conforme figura 26. O resultado do pH é a leitura direta no equipamento.

Como referência foi utilizada a norma ASTM D4584. (ASTM, 2005).

Figura 26 - pHmetro



Fonte: Digimed [2017?].

3.3.5 Aspecto do verniz líquido

Este teste é a análise do aspecto do verniz líquido para verificação de anormalidades. Baseia-se na observação direta da amostra, quanto às características visíveis, como cor, estrutura e presença de materiais estranhos. Esta análise é realizada em 3 etapas, avaliação no primeiro dia de fabricação, após 10 dias de fabricação e após 30 dias de fabricação. Sempre é realizado um comparativo tendo como o melhor resultado, o que não possui nenhum tipo de variação durante os 30 dias. A figura 27 demonstra como deveria ser o aspecto de um bom verniz, já na figura 28 está apresentado o que acontece com o aspecto após alguns dias de fabricação. Isso acontece na maioria dos vernizes que possuem ceras em sua formulação.

Todos os vernizes testados possuem validade de 6 meses, portanto o aspecto não deveria mudar nesse período. Apesar do problema de separação de fases, se a amostra for agitada, ela volta a obter as suas propriedades iniciais, portanto a separação de fases não influencia diretamente no desempenho do produto, mas o verniz necessita de uma agitação constante, assim elevando o custo das indústrias de embalagens. A norma técnica utilizada é específica para indústria de tintas e vernizes*.

Figura 27 - Aspecto do verniz
sem separação



Fonte: Autor, 2017.

Figura 28 - Aspecto do
verniz separado



Fonte: Autor, 2017.

* Norma Técnica utilizada em indústrias de tintas e vernizes, item confidencial.

3.3.6 Estabilidade acelerada do verniz líquido - (16 horas à 60+/- 5 °C)

O teste de estabilidade acelerada representa o envelhecimento do verniz, este teste é utilizado na maioria das indústrias de tinta, pois ele determina o prazo de validade do verniz. Nele é avaliada a viscosidade, presença de sedimentos, mudança de tonalidade e separação de fases (aspecto). Para a realização do mesmo, coloca-se uma amostra dentro de um recipiente transparente e deixa-se na estufa por um período de 16 horas a 60 °C.

Como referência utilizamos a norma ASTM D869-85 – (ASTM, 2015).

3.4 APLICAÇÕES E ANÁLISES REALIZADAS PARA VERNIZ APLICADO – FILME

O verniz é aplicado em chapas de alumínio em formato A4 que possuem 0,213 mm e são fornecidas pelo fabricante da lata de bebida, portanto é o mesmo material utilizado na linha de produção.

Figura 29 - Folhas de Alumínio



Fonte: Autor, 2017.

Para a aplicação do verniz foi usado um extensor cilíndrico de 30 micrometros de espessura.

Figura 30 - Extensor de Aplicação de verniz nas folhas de alumínio



Fonte: Autor, 2017.

Após a aplicação, fez-se a secagem (cura), deixando no total 4 minutos dentro da estufa à 200 °C, assim é realizando a solidificação dos componentes através da evaporação dos solventes.

3.5 CARACTERIZAÇÃO DO FILME APLICADO

São análises do filme aplicado. Ressaltando que todos os vernizes foram aplicados com a mesma camada de filme, aproximadamente 2,3 MSI e curados por 4 minutos à 200 °C.

3.5.1 Aspecto do filme aplicado

Esta análise consiste na observação do aspecto para verificação de anormalidades. É a observação direta da amostra, quanto às características visíveis, como cor, alastramento, crateras, grumos e casca de laranja. Trata-se de um procedimento é bem simples, aplica-se a amostra na folha de alumínio, coloca-se essa folha para secar e depois faz se a análise do aspecto do filme, sempre comparado com um padrão.

A norma técnica utilizada é específica para Indústria de Tinta e Verniz.

3.5.2 Aspecto do filme aplicado após estabilidade acelerada (16 horas a 60 +/- 5 °C)

Este teste se baseia na observação do aspecto para verificação de anormalidades após a estabilidade acelerada. É verificado no filme aplicado as características visíveis, como cor, alastramento, crateras, grumos e casca de laranja. O método de aplicação é o mesmo do item anterior, faz-se a aplicação em folhas de alumínio, coloca-se na estufa para secar e se faz a análise do filme.

A norma técnica utilizada é específica para Indústria de Tinta e Verniz.

3.5.3 Determinação de pegajozidade (*tack*)

Este teste é realizado para determinar o nível de secagem de tintas e vernizes. Dependendo da quantidade de resina e agente de reticulação, o nível de secagem pode ser diferente. Para esta análise aplica-se o verniz em folhas de alumínio, faz-se a cura total do produto, retire a folha aplicada da estufa, deixe esfriar por 5 minutos e toque com a lateral da mão e verificar se está pegajoso. O resultado é expresso em bom e pegajoso.

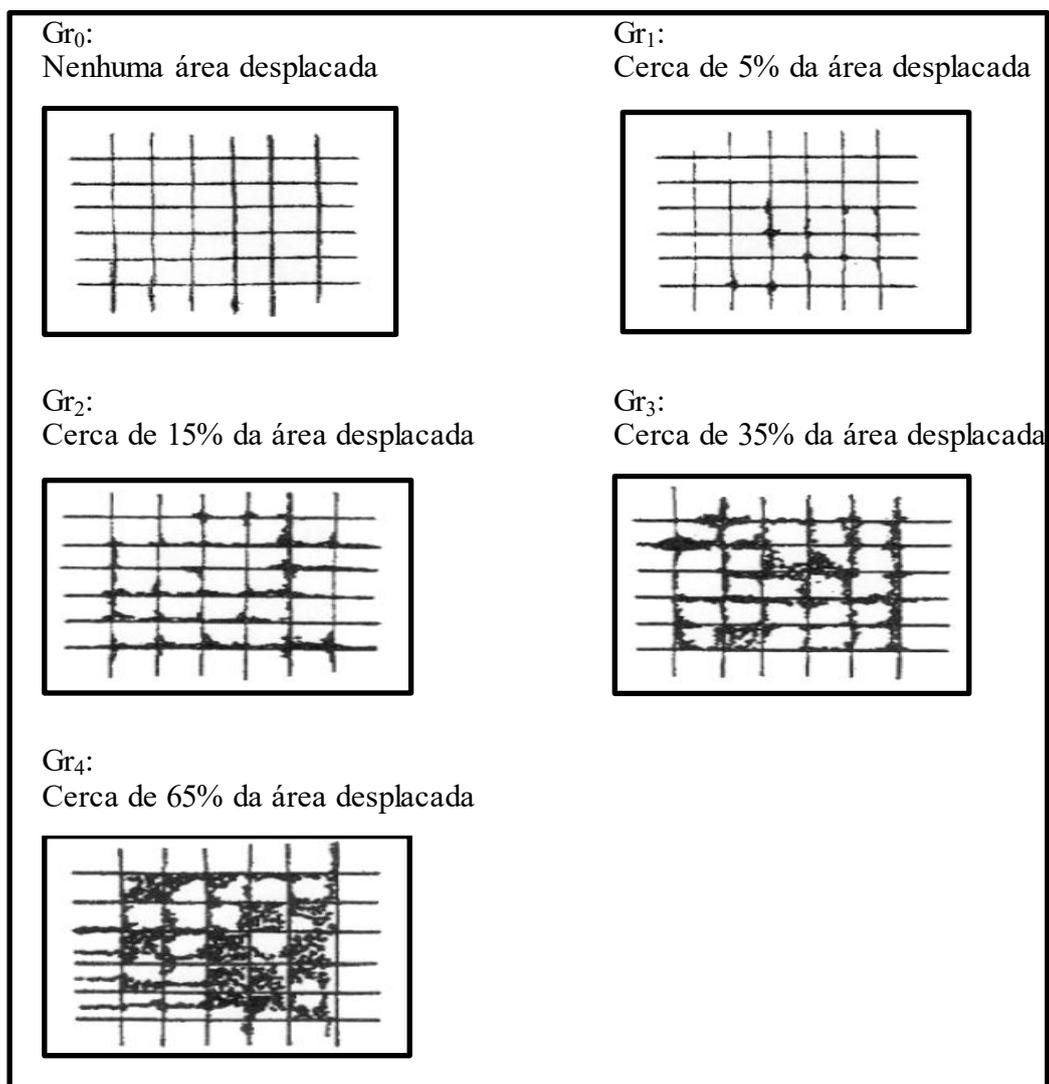
A norma técnica utilizada é específica para Indústria de Tinta e Verniz.

3.5.4 Determinação de Aderência

A determinação da aderência é muito importante para a indústria química, a aderência é analisada entre 2 filmes ou entre um filme e o substrato (aço, alumínio, aço, madeira, plástico, etc.). Para realizar esse teste, foram utilizadas folhas de alumínio aplicadas e curadas. O teste consiste em traçar riscos paralelos na vertical e horizontal, depois colar uma fita adesiva sobre o corte e puxá-la com rapidez. Observa-se se houve a remoção do filme.

O resultado é expresso conforme figura 31, a seguir. Como referência foi utilizada a norma NBR 11003. (ABNT, 2009).

Figura 31 – Modelo de resultados do teste de aderência



Fonte: Autor, 2017.

3.5.5 Impacto OMICRON - WEDGE BEND

Este teste avalia a flexibilidade de esmaltes e vernizes utilizados como revestimentos de embalagens metálicas. Ele simula as condições do revestimento aplicado sobre folhas metálicas no processo de conformação da embalagem.

É utilizado um corpo de prova (folha de alumínio devidamente aplicado com verniz e curado). Para esse teste dobra-se a folha ao meio, em formato de U, (figura 32) coloca-se no equipamento (figura 33) e acione o martelo de impacto até cair completamente. O resultado é avaliado através do deslocamento na parte da dobra.

Figura 32 - Corpo de prova após
dobramento



Fonte: Autor, 2017.

Figura 33 - Equipamento Wedge
Bend

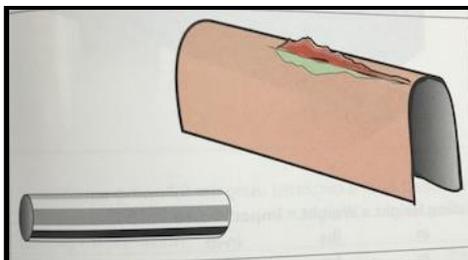


Fonte: Autor, 2017.

A meta deste teste é 0 %, portanto verniz bom é aquele que não tenha deslocamento ao sofrer o impacto, isso significa que o verniz está com bastante flexibilidade. Flexibilidade é importante para a conformação das latas, pois para a formação completa da lata, após a aplicação do verniz, ela passa por aproximadamente 25 prensas.

A norma técnica utilizada é específica para indústrias de tintas e vernizes.

Figura 34 - Desplacamento do filme em teste de wedge bend



Fonte: Fazenda, 2009.

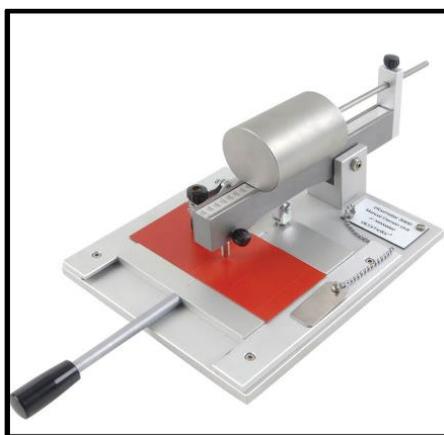
3.5.6 Dureza com Esclerômetro manual Clemens (Haste com ponta em cunha)

Este teste determina a resistência do revestimento contra riscos do filme aplicado, é utilizado o aparelho Esclerômetro Manual Clemens. Este aparelho possui uma haste com ponta de cunha na ponta e na parte superior são adicionados pesos de massa crescente até que comece a remoção do verniz.

O resultado é expresso comparativo, tendo como meta mínima 400 g. O resultado é expresso em gramas. Esse teste representa a abrasão entre as latas, tanto no envase, quanto no transporte até o consumidor final.

Como referência, foi utilizada a norma ASTM D2197-16 – (ASTM, 2016).

Figura 35 - Equipamento Esclerômetro



Fonte: Elcometer, 2017.

3.5.7 Resistência a risco do método SHEEN TEST

Este teste é muito parecido com o anterior (Dureza com esclerômetro manual Clemens), a diferença que neste teste é utilizado um aparelho automático, assim descarta o erro humano. Outra diferença é que enquanto no esclerômetro se utiliza uma faquinha para o corte, neste aparelho é utilizado uma ponta esférica (parecido com a ponta da caneta de tungstênio). Através da penetração da ponta esférica é avaliada a resistência do filme. Por ser um equipamento automático, quando começar a ter o rompimento do filme, o aparelho para de funcionar.

A norma técnica utilizada é específica para indústrias de tintas e vernizes.

Figura 36 – Equipamento de resistência ao risco automático - Sheen Test



Fonte: Autor, 2017.

3.5.8 Teste de Mobilidade

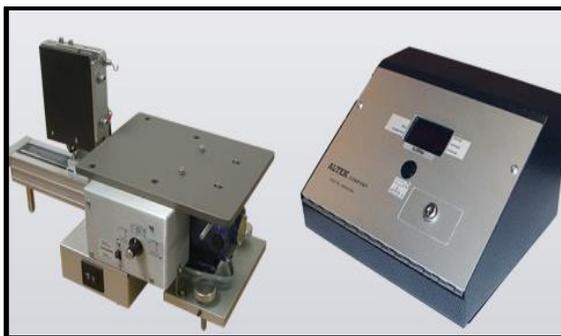
O teste de mobilidade determina a mobilidade (deslizamento) dos esmaltes e vernizes. Ele determina o coeficiente de atrito de superfícies revestidas, para isso é utilizado um aparelho da marca ALTEK. Para este teste é necessário ter as folhas aplicadas e cortadas no tamanho do aparelho, fixá-las e iniciar o ensaio. Neste aparelho há um peso arredondado padrão que é puxado em cima da amostra, o resultado é numérico que significa a força que o aparelho precisa fazer para movimentar este peso, para um bom resultado, quanto menor o coeficiente de atrito, melhor o produto.

Esse teste representa o deslizamento das latas durante o envase. Em uma linha de envase, com aproximadamente 2000 latas por minuto em esteiras bem compridas, as latas são envasadas uma a uma e enviadas nas esteiras para os pallets, nesse percurso a lata precisa ter

um bom deslizamento, sem parar nas esteiras. Também, o deslizamento ajuda na conformação de algumas etapas da lata.

A norma técnica utilizada é específica para indústrias de tintas e vernizes

Figura 37 – Equipamento de mobilidade



Fonte: Altek Company, 2017.

3.5.9 Resistência a MEK (metil etil cetona)

A resistência a MEK é um teste muito comum na área de tintas que determina a resistência química do verniz. São realizadas fricções com um chumaço de algodão umedecido com MEK, no sentido para frente e para trás, sempre na mesma área. Um bom resultado é possuir resistência acima de 100 fricções, sem retirar a camada de verniz. Sempre se utiliza um padrão para comparação. Todo verniz precisa ter uma boa resistência química, neste caso, o verniz estudado é o verniz externo, que também precisa ter muita resistência química por causa do envase.

Como referência, foi utilizada a norma ASTM D5402. (ASTM, 2015).

3.5.10 Resistência a violeta de metila

O teste de resistência à violeta de metila determina o grau de cura do verniz / tinta, através da absorção do violeta de metila. Pra esse teste foi preparado uma solução de violeta de metila 10% em butil glicol. Nesta solução é imerso um chumaço de algodão e friccionado no filme aplicado. Após 1 minuto é visualizado a absorção, quanto mais violeta ficar o local, menos resistência química o verniz possui.

O resultado é expresso através da coloração do verniz, quanto mais escuro ficar o local, mais poroso está o verniz. O melhor resultado se dá quando não há absorção do violeta

de metila. Quando o verniz fica com outra coloração, quer dizer que o filme não está completamente fechado, curado ou reagido.

A norma técnica utilizada é específica para indústrias de tintas e vernizes.

3.5.11 Pasteurização com cerveja, detergente e água

A pasteurização é um teste específico para área de latas de bebidas. Cada solução tem uma finalidade:

Cerveja: é feita a pasteurização para eliminar as atividades microbiológicas existentes no líquido. Para esse teste é deixado 30 minutos à 60 °C

Água: simula a pasteurização das bebidas, como o teste acima. Para esse teste a amostra é deixada por 30 minutos a 80 °C.

Detergente: simula a lavagem das latas no final do processo de envase. Proporção 1% de detergente e 99% de água. Para esse teste é deixado a amostra 30 minutos à 80 °C

Para todos esses testes é necessária uma folha aplicada com verniz para ser imersa em cada simulante.

A norma técnica utilizada é específica para indústrias de tintas e vernizes.

3.6 CARACTERIZAÇÃO DAS AMOSTRAS VIA FTIR E DSC

De acordo com PRIOLA, a análise de FTIR tem uma boa performance se for analisada a eficiência de cura dos vernizes, assim necessita-se analisar a amostra antes e depois da cura. Para isso foi elaborado um método de análise.

Todas as amostras foram submetidas a vácuo. Foi pesada a mesma quantidade de amostra e colocada em vários recipientes. Cada uma delas foi seca a vácuo, com temperatura ambiente por 15 horas. Após esse processo a amostra apresentou um estado pastoso, acredita-se que a maioria dos solventes foram evaporados. Após esse processo foram realizadas as análises de FTIR e DSC.

Após as análises, as amostras foram submetidas à cura, todas foram curadas 10 minutos à 200 °C e foram realizados os testes de FTIR e DSC novamente.

3.6.1 FTIR - Espectrometria na região do infravermelho com transformada de Fourier

A análise de FTIR é um método espectroscópico de análise que consiste na emissão de radiação eletromagnética na região do infravermelho por uma fonte gerador. Essa radiação emitida pela fonte incide sobre uma amostra, que por sua vez absorve parte dessa radiação transformando-a em energia molecular vibracional. A técnica se baseia na medida da fração de radiação absorvida ou transmitida em determinado comprimento de onda em relação à radiação incidente. Esta técnica é amplamente utilizada na identificação e caracterização de materiais, incluindo os polímeros, pois é possível utilizar modos de reflexão ou de transmissão. O espectro infravermelho de um composto químico é considerado como uma das propriedades físico-químicas mais características, sendo muito utilizado para controle e acompanhamento de reações e processos, quantificação de substâncias orgânicas e determinação de pureza. (CHART, 2004).

Como a técnica de FTIR tem a função de identificar os principais grupamentos funcionais por meio da vibração dos grupos, utilizou-se a técnica para caracterizar as mudanças químicas e estruturais dos agentes de reticulação, com o objetivo de avaliar a estrutura do polímero e comprovar a ocorrência de reticulação no material.

Os espectros foram obtidos utilizando o espectrômetro fabricado pela Thermo Fisher Scientific, com acessório Omini Sampler. Foram realizados 128 scans na resolução 4, modelo absorvância. Vale ressaltar que todas as amostras foram analisadas com o auxílio da técnica de reflectância total atenuada (ATR), que consiste em um acessório muito utilizado para obter espectros de infravermelho. A técnica mede as mudanças que ocorrem em um feixe de infravermelho que sofre reflexão interna total, ao entrar em contato com uma amostra. De acordo com a técnica, uma ponteira pressiona o material sólido, mantendo-o em contato com o cristal de elevado índice de refração e baixa absorção na região do infravermelho. O feixe de infravermelho incidente atinge a superfície do cristal, criando uma onda evanescente, que se propaga até o interior da amostra que é mantida em contato com o cristal. Nas regiões em que a amostra absorve energia, a onda é atenuada ou alterada. A energia atenuada retorna para o feixe e sai pela extremidade oposta do cristal, atingindo assim o detector e gerando o espectro de infravermelho. (BARBOSA, 2007).

A razão entre a energia radiante transmitida por uma amostra e a energia radiante que nela incide é denominada transmitância. A intensidade das bandas de um espectro de

infravermelho pode ser expressa em termos de transmitância (T) ou absorvância (A). (GILLHAM, 1987).

Figura 38 - Equipamento FTIR



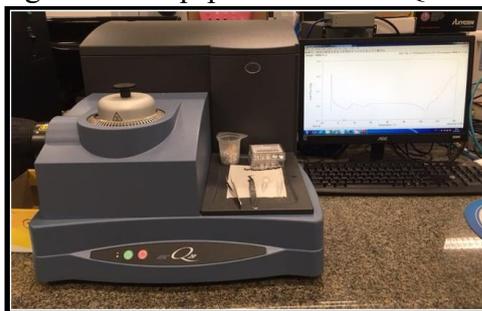
Fonte: Autor, 2018.

3.6.2 DSC – Calorimetria Exploratória Diferencial

É uma técnica utilizada para medir as mudanças de propriedades físicas e químicas ocorridas em uma amostra, em função do aumento ou diminuição da temperatura. Efeitos térmicos resultantes de mudanças físicas ou químicas durante o aquecimento de materiais podem ser aplicados para propósitos analíticos absolutos ou comparativos e a análise dos parâmetros dessas mudanças permite conclusões sobre a composição, estrutura e comportamento físico-química dos produtos. (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

As medições de DSC fornecem informações sobre os efeitos térmicos que são caracterizados por uma mudança na entalpia e pela faixa de temperatura, como o comportamento de fusão, cristalização, transições solido-solido e reações químicas. Neste caso a variável monitorada é a diferença no fluxo de calor que entra e sai da amostra, em comparação com a referência. Foi utilizado o aparelho Q20 da TA Instruments, com rampas de aquecimento de 10 °C por minuto, até 300 °C. Foram utilizados cadinhos de alumínio com orifício na tampa.

Figura 39 - Equipamento DSC Q20



Fonte: Autor, 2018.

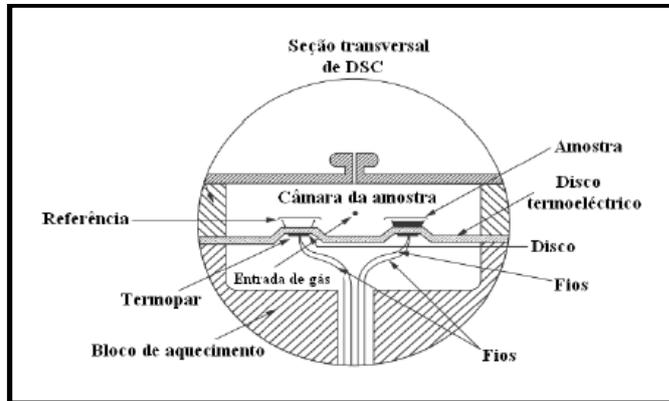
Em um sistema de calorimetria exploratória diferencial, a amostra é colocada em um ambiente no qual é possível observar, direta ou indiretamente, uma modificação em função da temperatura e do tempo. As mudanças ocorridas na amostra são monitoradas por um transdutor apropriado, que produz um sinal elétrico análogo à mudança física ou química. Este sinal é amplificado de modo eletrônico e aplicado ao dispositivo de leitura em um registrador (MOTHÉ; AZEVEDO, 2002).

Este sistema possui algumas vantagens como, por exemplo, a fácil preparação das amostras, aplicação de sólidos e líquidos e análises em uma ampla gama de temperaturas.

Como desvantagens temos como o mais importante e preocupante o fato dos resultados virem alterados devido a erros sistemáticos baseados em calibrações incorretas, por acondicionamento e preparação deficiente das amostras ou pela referência considerada.

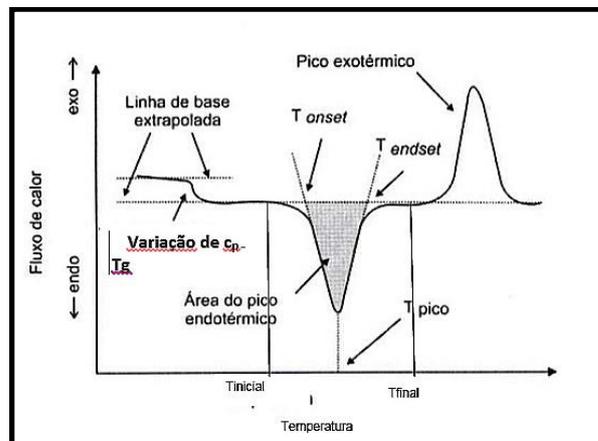
A figura 40 abaixo apresenta um diagrama de uma célula de DSC do tipo fluxo de calor. O disco termoeletrico representa o meio de transferência de calor para a amostra e a referência, as quais estão inseridas em “painéis” suportadas em plataformas situadas sobre o disco. Os sensores de temperatura (termopares) estão situados numa junção entre o disco termoeletrico e um disco de cromo, o qual cobre a face inferior de cada plataforma. (MENCZEL; PRIME, 2009).

Figura 40 - Esquema do princípio de funcionamento do método DSC



Fonte: Menczel e Prime, 2009.

Figura 41 - Leitura do gráfico do DSC



Fonte: Menczel e Prime, 2009.

4 RESULTADOS E DISCUSSÕES

Este capítulo tem como objetivo apresentar as análises e caracterizações dos vernizes estudados. Serão apresentados a seguir os resultados obtidos nos ensaios realizados bem como a discussão dos mesmos. Todas as análises estão disponíveis no Apêndice deste trabalho.

A amostra A, conforme formulação, não possui agente de reticulação, é uma fórmula somente com resina, solventes e aditivos. Como essa amostra não possui agente de reticulação, ela não secou na estufa, ficando bastante pegajosa, portanto foram realizados somente os testes com o verniz líquido.

4.1 CARACTERIZAÇÃO DO VERNIZ LÍQUIDO

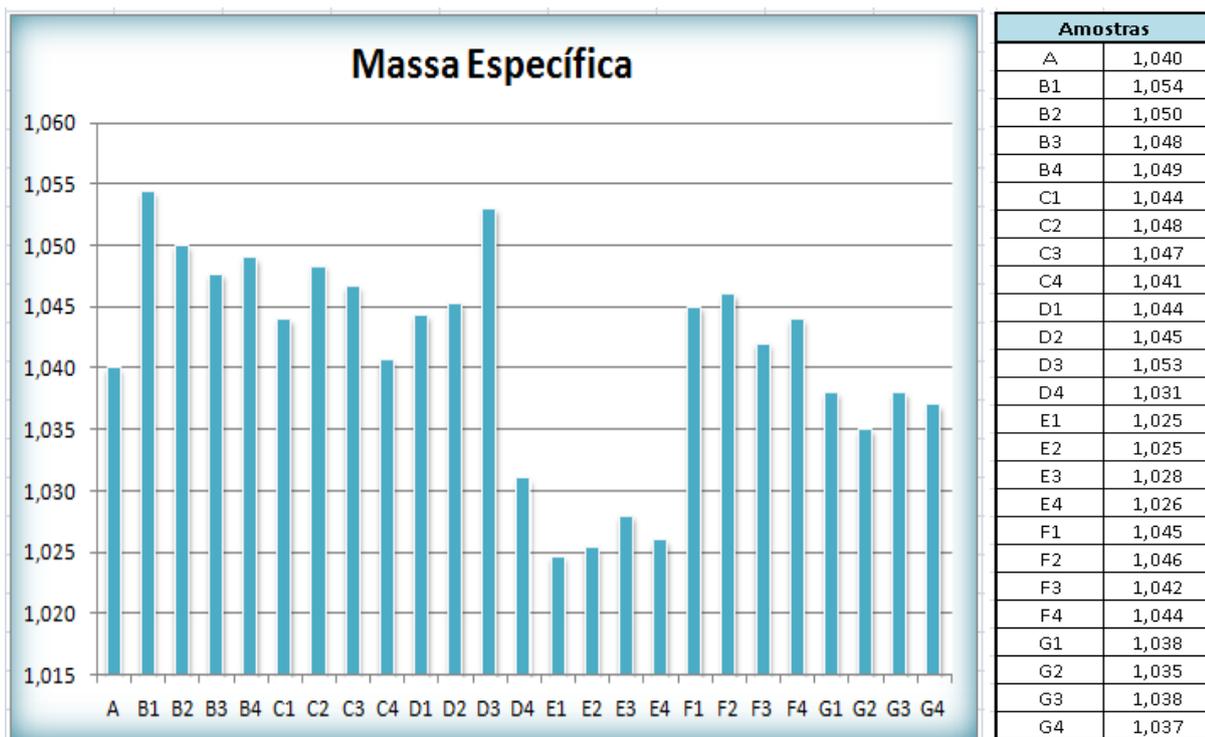
Resultados das análises do verniz líquido.

4.1.1 Determinação da massa específica

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.3.1. Todos os resultados foram próximos, estando entre 1,02 – 1,06 g/cm³. Para a indústria de tintas e vernizes, esse teste é importante para controlar lotes de produtos, mas no caso de desenvolvimento, não há uma meta de aprovação estabelecida. O peso específico varia conforme cada matéria prima utilizada.

No Gráfico 1, estão apresentados todos os resultados.

Gráfico 1 - Massa Específica



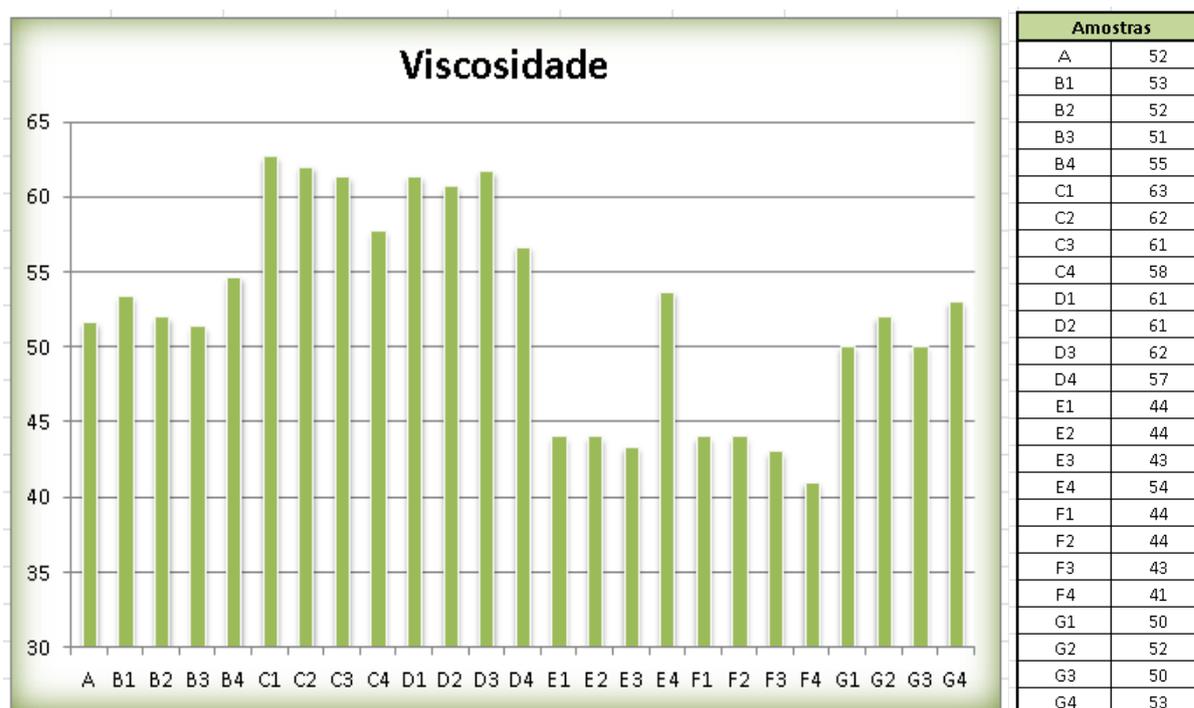
Fonte: Autor, 2017.

4.1.2 Determinação de viscosidade Copo Ford (25 +/- 1 °C)

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.3.2. Assim como no peso específico, esse teste é importante para controlar lotes de produtos, mas no caso de desenvolvimento, não há uma meta de aprovação estabelecida. Nas linhas dos clientes, a viscosidade é ajustada, de acordo com a necessidade de cada equipamento.

No Gráfico 2 pode-se observar os resultados.

Gráfico 2 – Viscosidade das amostras



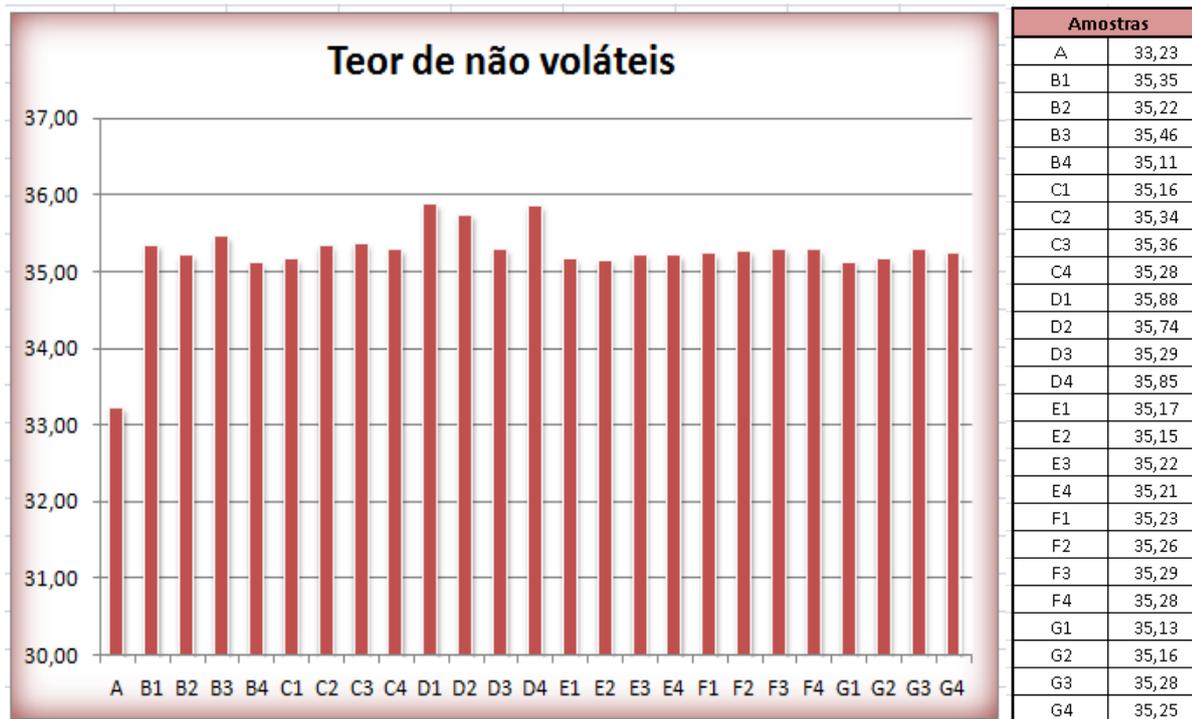
Fonte: Autor, 2017.

4.1.3 Determinação de não voláteis – 2 horas à 135 +/- 3 °C

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.3.3.

Como está apresentado no Gráfico 3, os resultados estão bem próximos. Na indústria de embalagens, não há uma meta especificada, mas quanto maior é teor de sólidos no verniz, melhor é o rendimento, então, para a empresa de latas, quando o verniz possui um alto teor de sólidos, há mais produção de latas. Resultado expresso em %.

Gráfico 3 - Teor de Não Voláteis



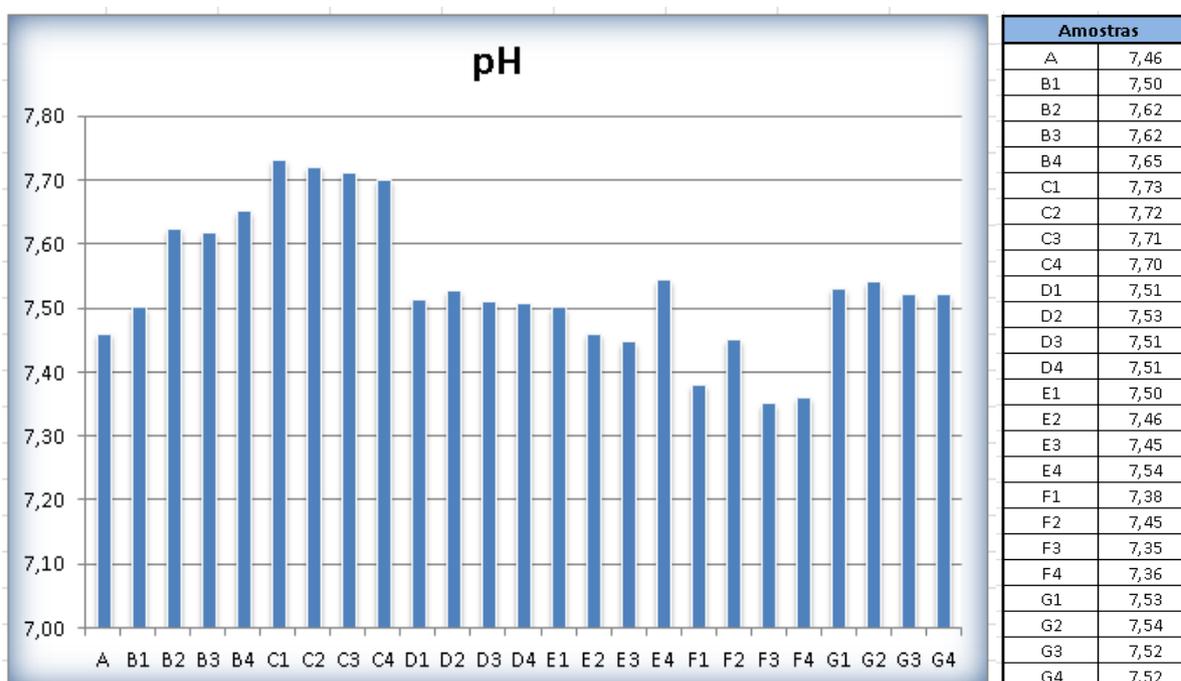
Fonte: Autor, 2017.

4.1.4 Determinação de pH

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.3.4.

Conforme mostrado no Gráfico 4, os resultados estão bem próximos. Na indústria de embalagens, recomenda-se que o pH do verniz esteja sempre entre 6,5 - 8,5, pois assim fica mais compatível com a tinta de impressão do rótulo da lata.

Gráfico 4 - Análises pH



Fonte: Autor, 2017.

4.1.5 Aspecto do Verniz Líquido

Resultados das análises do verniz líquido.

4.1.5.1 Dia 1

No dia 1, todas as amostras estavam parecidas e todas com o aspecto adequado. Normalmente no primeiro dia de fabricação, todos os vernizes tendem a ter resultados positivos, pois ainda não tiveram tempo suficiente para a acomodação das partículas.

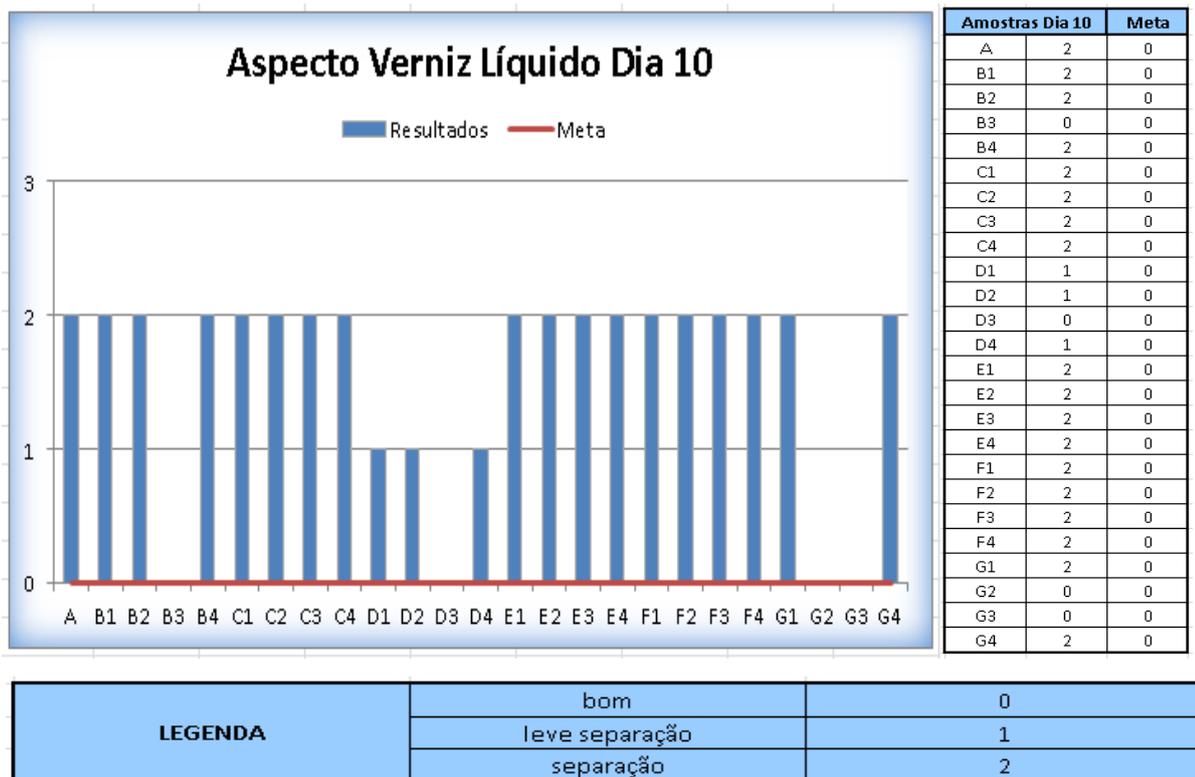
4.1.5.2 Dia 10

No dia 10, somente as amostras B3, D3, G2 e G3 tiveram resultados satisfatórios. Com 10 dias de fabricação, as partículas já se acomodaram, assim já é possível ver o nível de separação de cada um. O ideal é que o verniz não tenha nenhuma separação, mas 90% dos vernizes comerciais apresentam essa característica.

Um verniz com separação não tem problemas de performance, somente problema visual e um gasto a mais com agitadores, pois em tanques de estocagem haverá necessidade de ter agitação 24 h. Uma das possíveis causas da separação de fases são as matérias primas com massa específica diferente, neste caso são as ceras particuladas. Para conseguir um deslizamento bom, há necessidade de se adicionar ceras na formulação e nem todas são completamente compatíveis com o meio.

No Gráfico 5, estão os resultados encontrados.

Gráfico 5 - Análises Dia 10



Fonte: Autor, 2017.

4.1.5.3 Dia 30

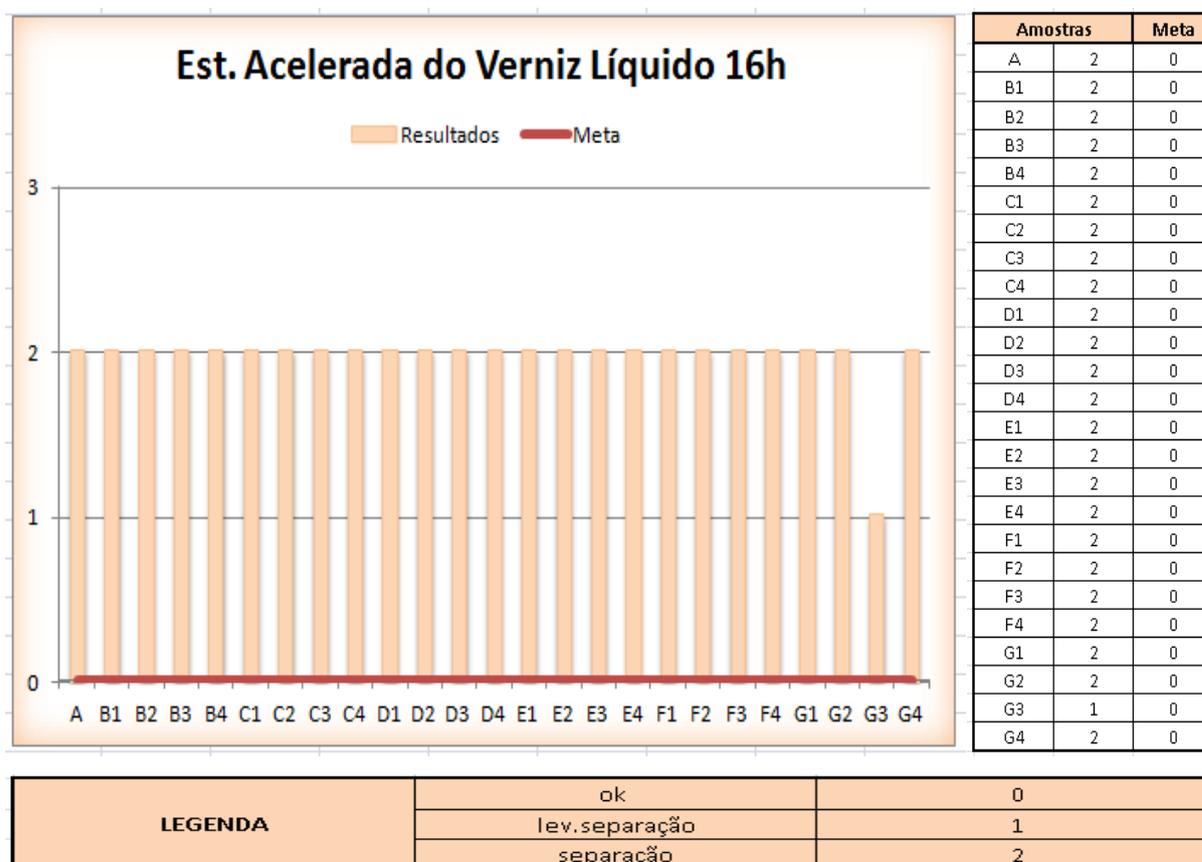
Após 30 dias de fabricação, sem agitação, todas as amostras ficaram insatisfatórias, possuindo decantação de partículas. Resultados no apêndice A deste trabalho.

4.1.6 Estabilidade Acelerada do verniz líquido - (16 horas a 60 +/- 5 °C)

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.3.6. A estabilidade representa o envelhecimento do verniz, se no teste “aspecto com 30 dias” todos os vernizes ficaram ruins, não é de se surpreender que na estabilidade acelerada também fique ruim.

Neste teste, somente a amostra G3 obteve um resultado satisfatório comparado com os outros. Mas mesmo assim, não é o suficiente para a aprovação. No Gráfico 6 estão os resultados.

Gráfico 6 – Estabilidade Acelerada do verniz líquido



Fonte: Autor, 2017.

4.2 CARACTERIZAÇÃO DO FILME APLICADO

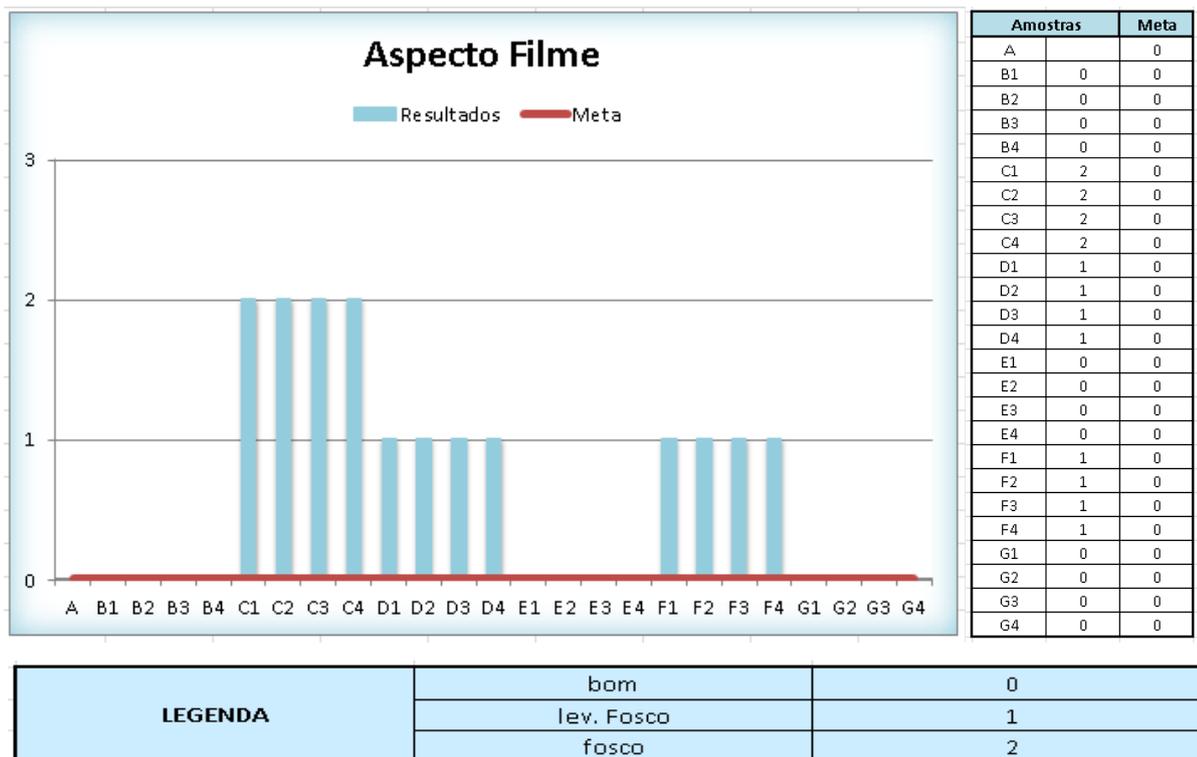
Como comentado anteriormente, não foi possível realizar análises com a amostra A, devido à falta de agente de reticulação para completar a reação, essa amostra não seca, ficando bastante pegajosa.

4.2.1 Aspecto do filme aplicado

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.1. Não gráfico 9, estão os resultados dos testes realizados. As amostras boas foram: B1, B2, B3, B4, E1, E2, E3, E4, G1, G2, G3 e G4.

As amostras D e F apresentaram um leve fosqueamento e as amostras C ficaram foscas.

Gráfico 7 – Aspecto do filme

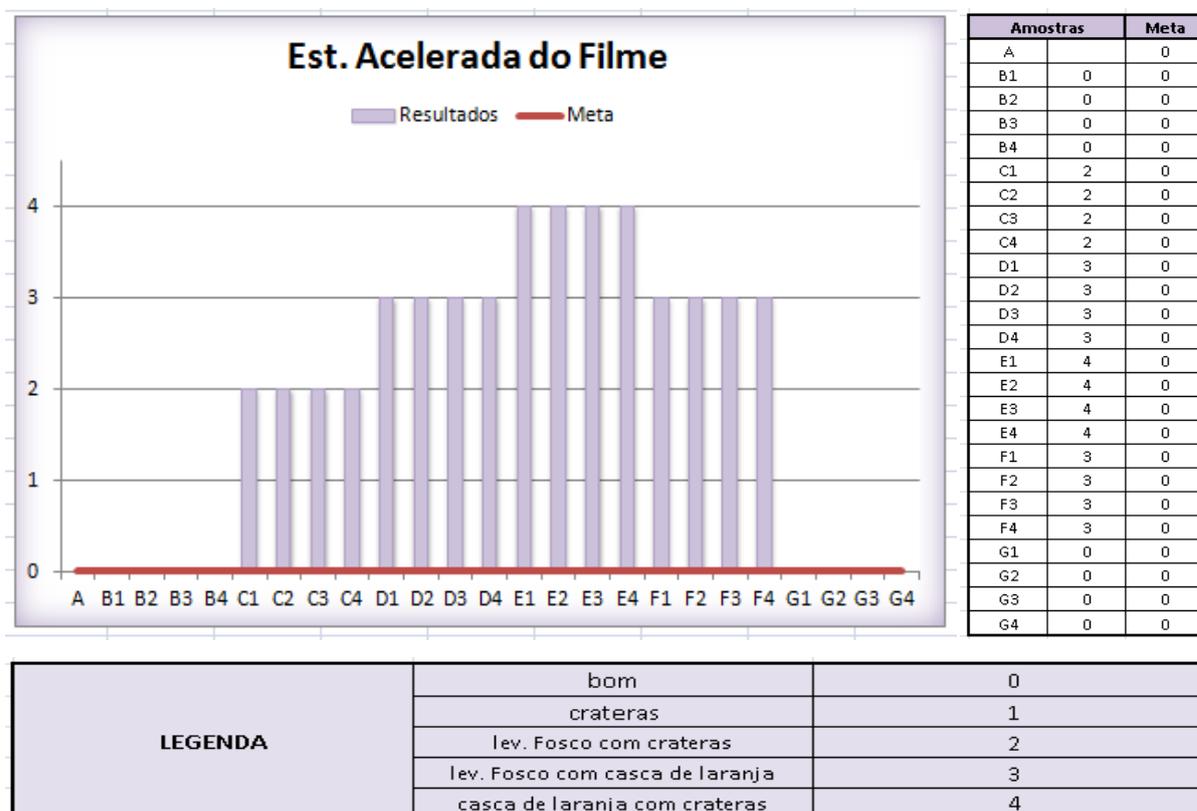


Fonte: Autor, 2017.

4.2.2 Aspecto do filme aplicado após estabilidade acelerada (16 horas à 60 +/- 5 °C)

No Gráfico 8, estão os resultados dos testes realizados. As amostras satisfatórias foram: B1, B2, B3, B4, G1, G2, G3 e G4.

Gráfico 8 - Estabilidade Acelerada do filme

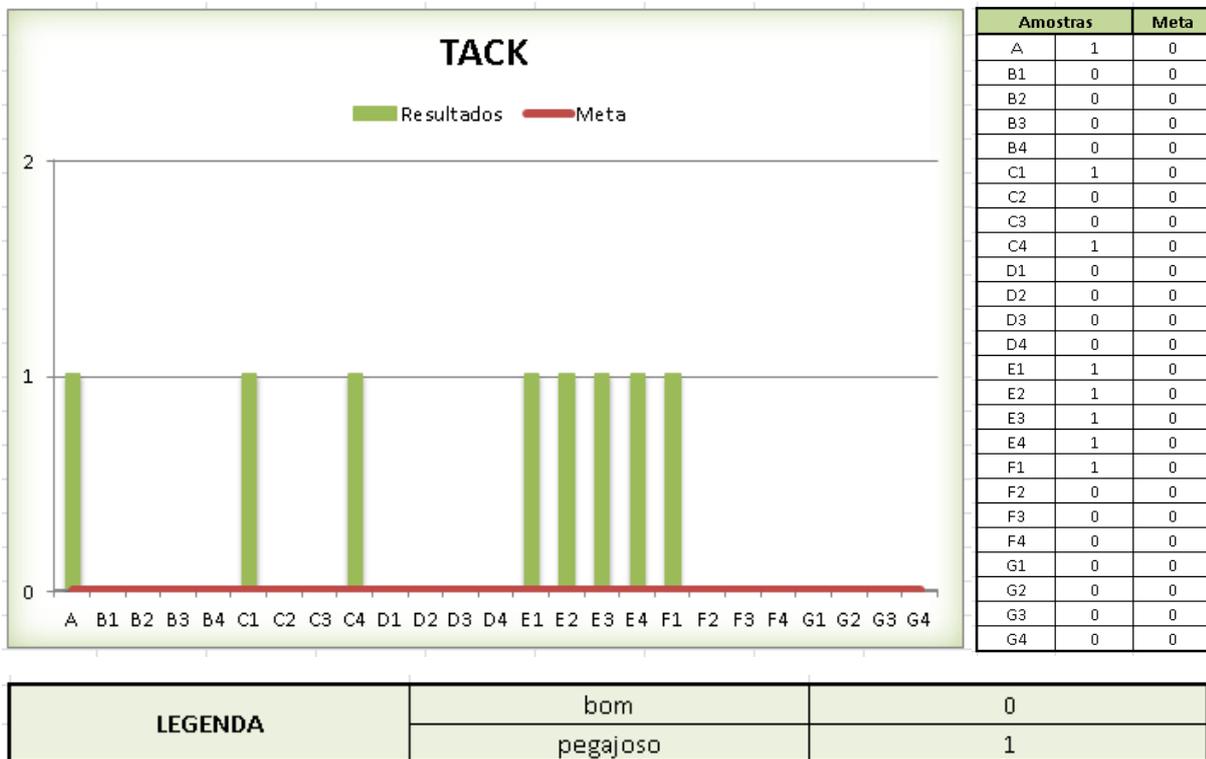


Fonte: Autor, 2017.

4.2.3 Determinação de pegajozidade (*tack*)

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, item 3.5.3. Conforme demonstrado no Gráfico 9, as amostras satisfatórias foram: B1, B2, B3, B4, C2, C3, D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, F4, G1, G2, G3 e G4.

Gráfico 9 – Determinação do TACK



Fonte: Autor, 2017.

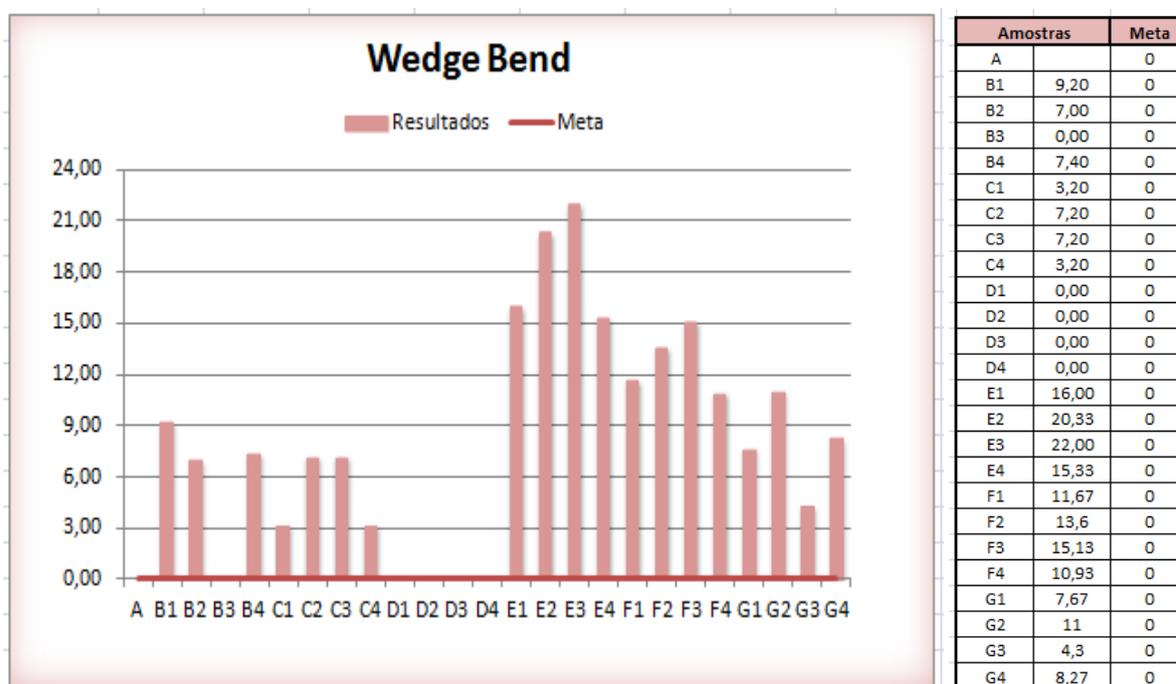
4.2.4 Determinação de Aderência

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.5.4. Nenhuma das amostras houve o destacamento de qualquer película dos corpos de prova. Isso mostra que os diferentes tipos de agentes de reticulação e a variação de concentração, não interferem na qualidade da aderência.

4.2.5 Impacto OMICRON - WEDGE BEND

Teste descrito no item 3.5.5. Conforme mostrado no Gráfico 10, as amostras B3, D1, D2, D3, D4 tiveram bons resultados, todos ficaram com 0 % de quebra. Quanto menos a % de quebra, melhor é o resultado.

Gráfico 10 - Wedge Bend

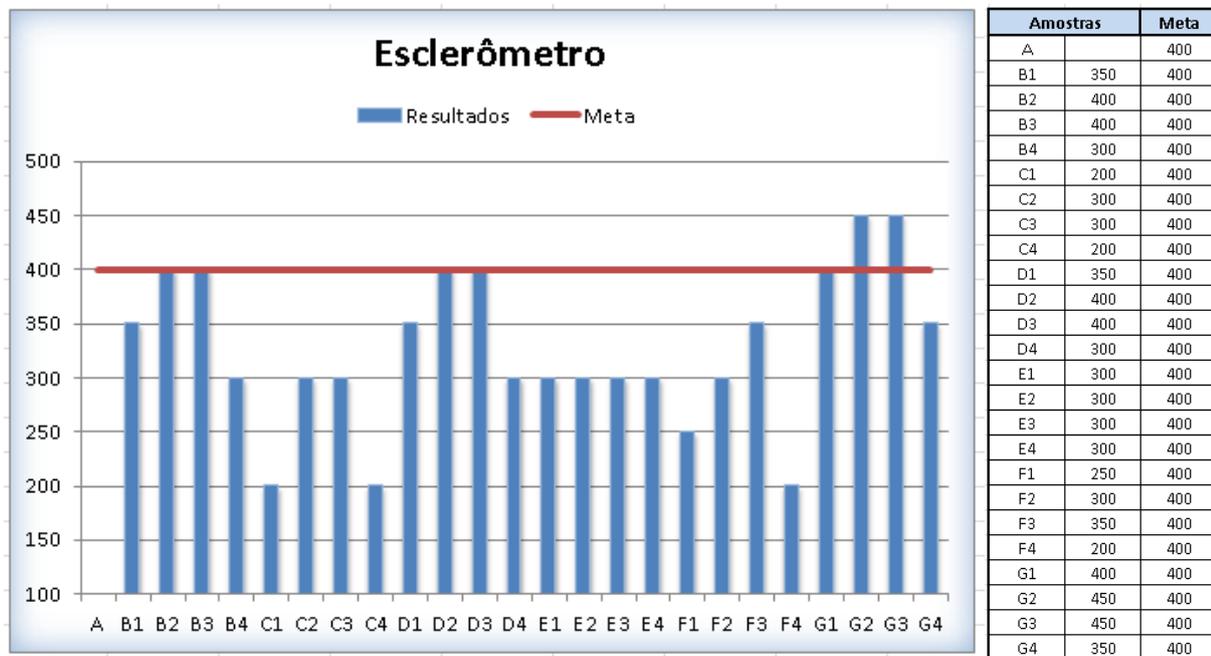


Fonte: Autor, 2017.

4.2.6 Dureza com Esclerômetro manual Clemens (Haste com ponta em cunha)

Teste descrito no item 3.5.6. No Gráfico 11, podemos observar que as amostras B2, B3, D2, D3, G1, G2, G3 apresentaram resultados satisfatórios, todas com 400 g ou mais. Ressaltando que a amostra G2 e G3 apresentaram 450 g, um resultado melhor, comparado com as outras amostras.

Gráfico 11 - Esclerômetro

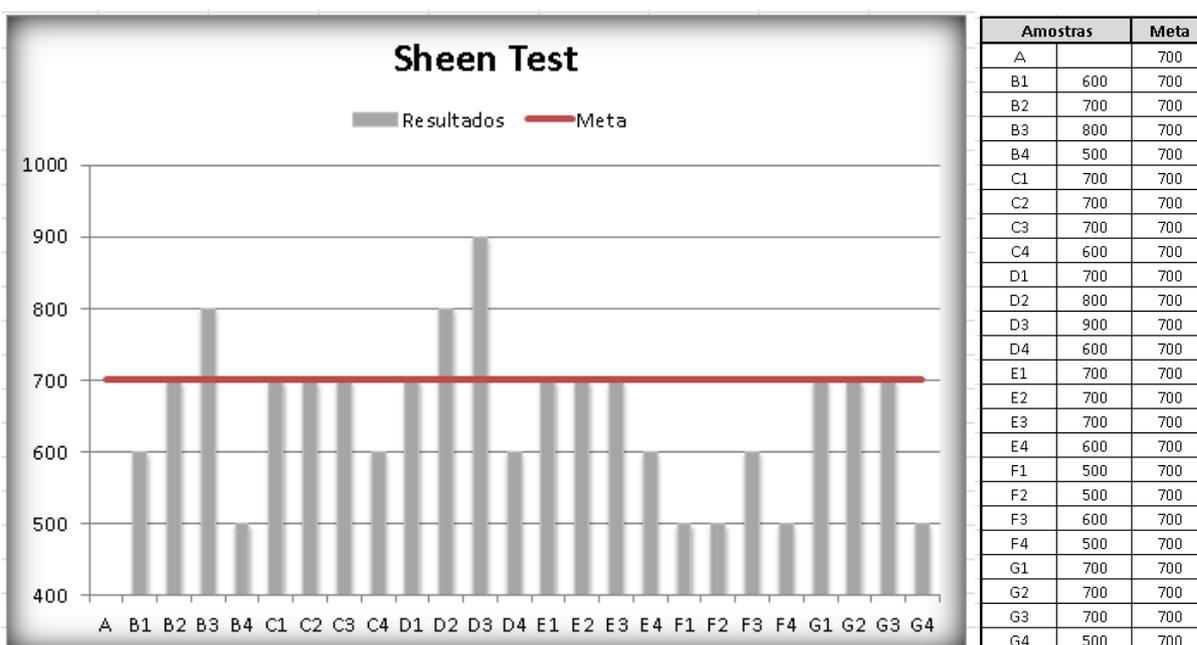


Fonte: Autor, 2017.

4.2.7 Resistência a risco do método *SHEEN TEST*

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.7. O Gráfico 12, demonstra que as amostras B2, B3, C1, C2, C3, D1, D2, D3, E1, E2, E3, G1, G2, G3 apresentaram resultados satisfatórios, sendo que as B3 e D2 apresentaram um resultado superior, 800 g, já a D3 obteve 900 g. Quanto maior o peso, mais resistente é o verniz.

Gráfico 12 – Resultados do *Sheen Test*

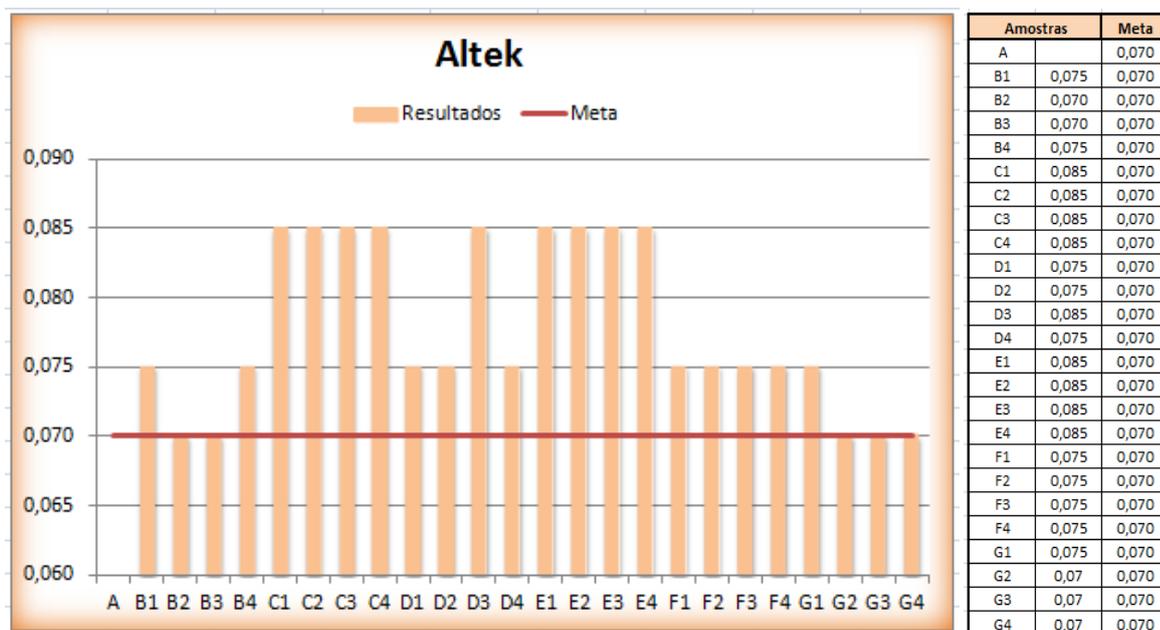


Fonte: Autor, 2017.

4.2.8 Teste de Mobilidade - ALTEK

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.8. A meta para um verniz aprovado, é que tenha um valor até 0,070 de coeficiente de atrito. No Gráfico 13, observa-se que as amostras B2, B3, G2, G3 E G4 apresentaram valores dentro do especificado, neste caso, quanto menos é o valor de Altek, melhor é o resultado.

Gráfico 13 - Altek

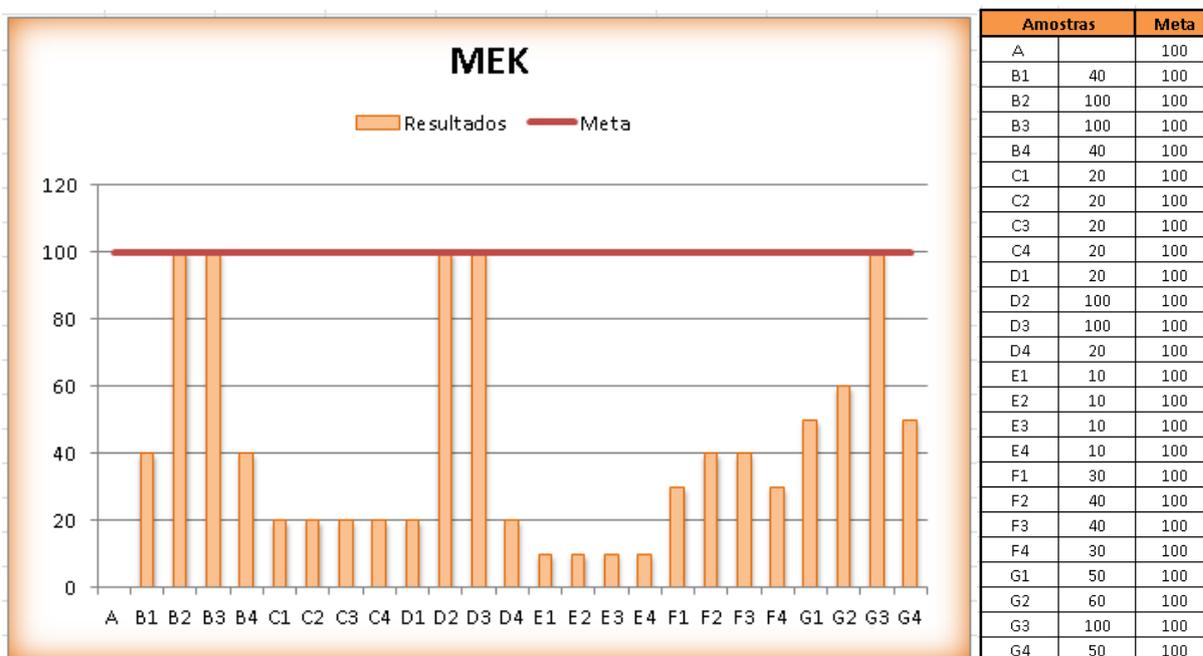


Fonte: Autor, 2017.

4.2.9 Resistência a MEK

Os ensaios foram realizados conforme o item 3.5.9. A meta é de 100 passes, mas quanto maior a quantidade de passes, melhor a resistência química. Conforme Gráfico 14, as amostras B2, B3, D2, D3 e G3 apresentaram resultados satisfatórios.

Gráfico 14 – Resistência a MEK

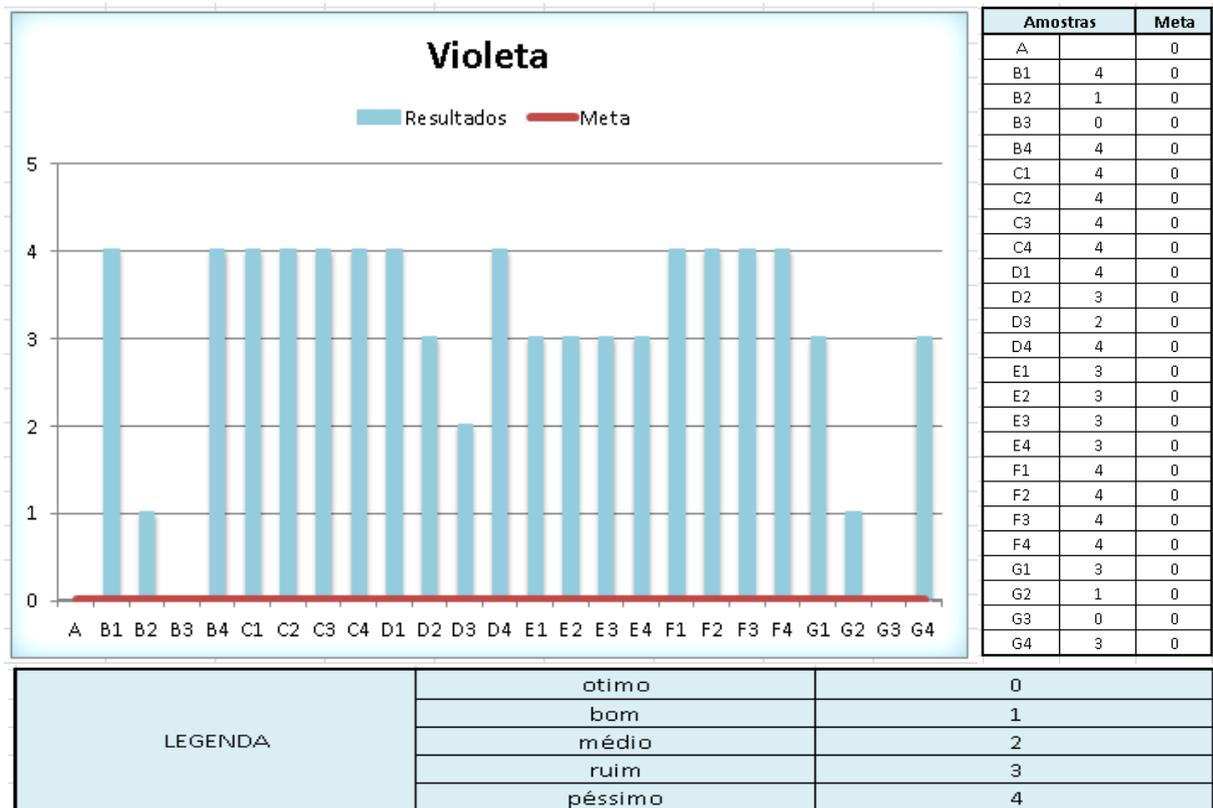


Fonte: Autor, 2017.

4.2.10 Resistência a Violeta de metila

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.10. No Gráfico 15, estão os resultados dos testes realizados. As amostras B3 e G3 apresentaram resultados satisfatórios.

Gráfico 15 - Violeta



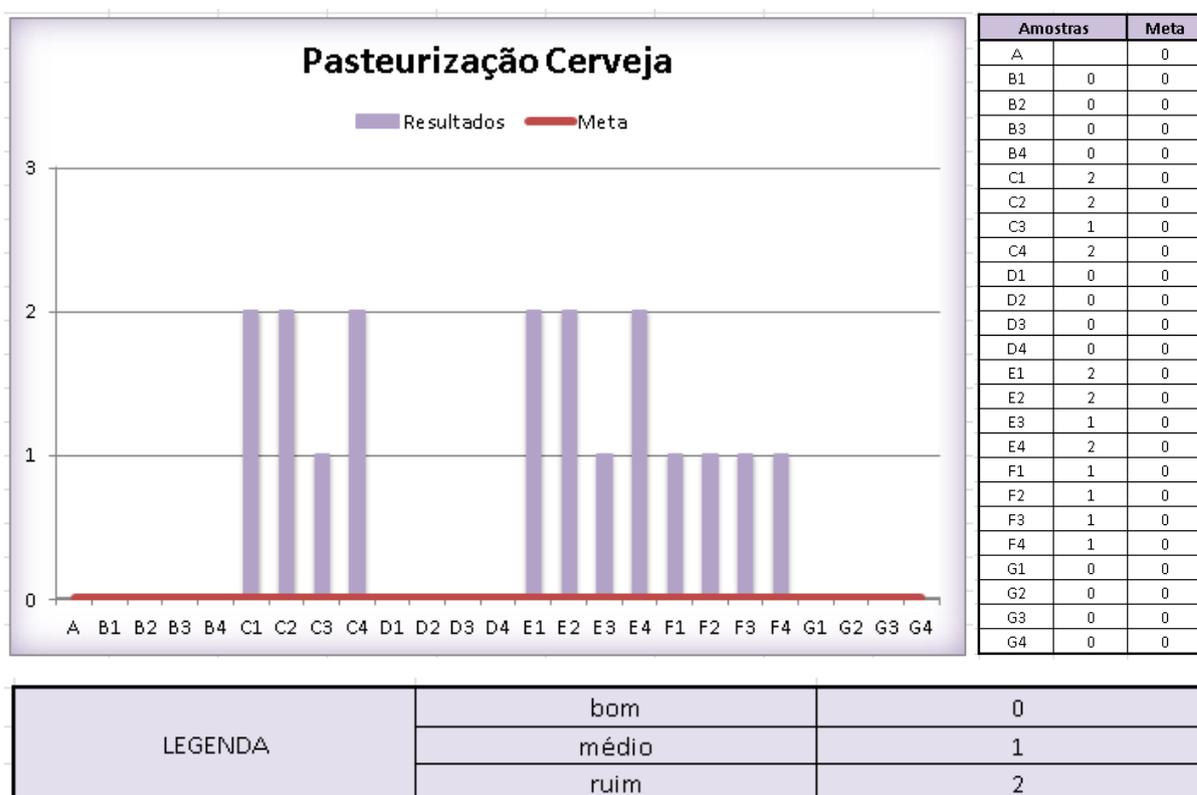
Fonte: Autor, 2017.

4.2.11 Pasteurização com cerveja

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.11.

Conforme Gráfico 16, as amostras B1, B2, B3, B4, D1, D2, D3, D4, G1, G2, G3 e G4 apresentaram resultados satisfatórios.

Gráfico 16 - Pasteurização Cerveja

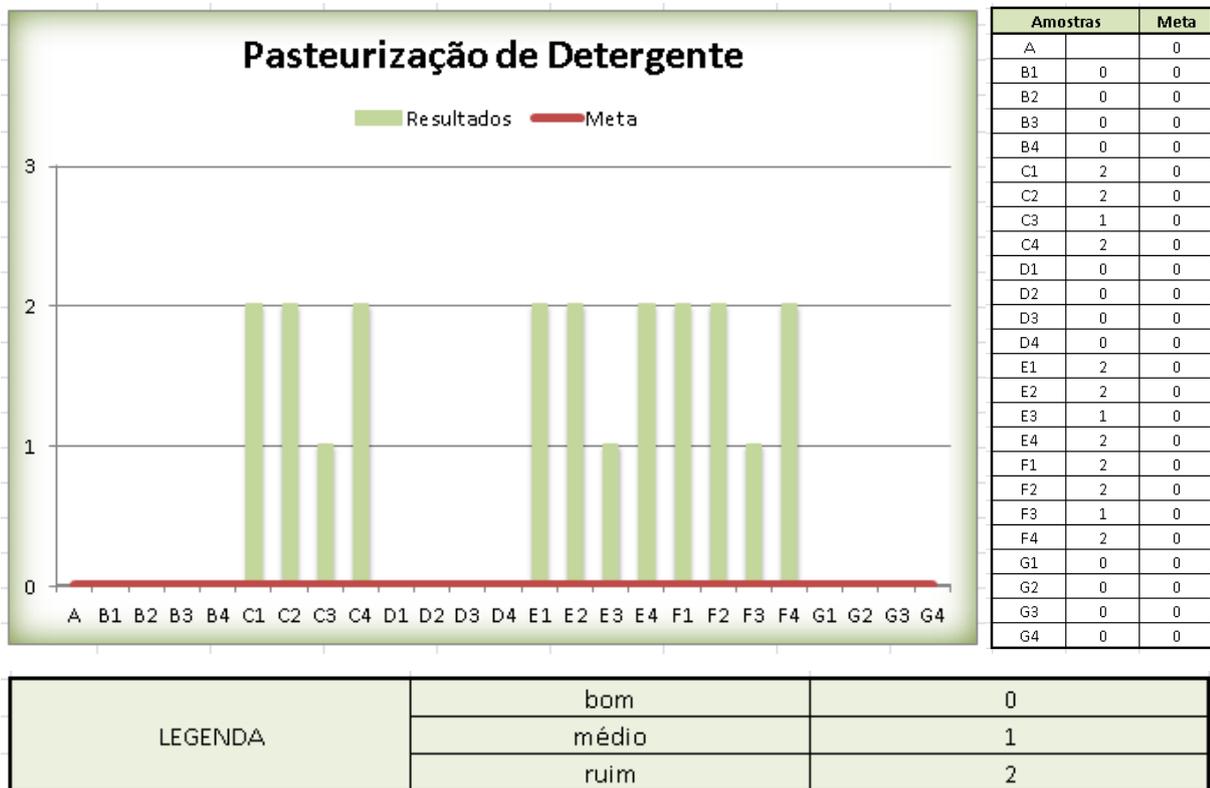


Fonte: Autor, 2017.

4.2.12 Pasteurização com Detergente

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.12. Conforme Gráfico 17, as amostras B1, B2, B3, B4, D1, D2, D3, D4, G1, G2, G3 e G4 apresentaram resultados satisfatórios.

Gráfico 17 - Análises Pasteurização Detergente

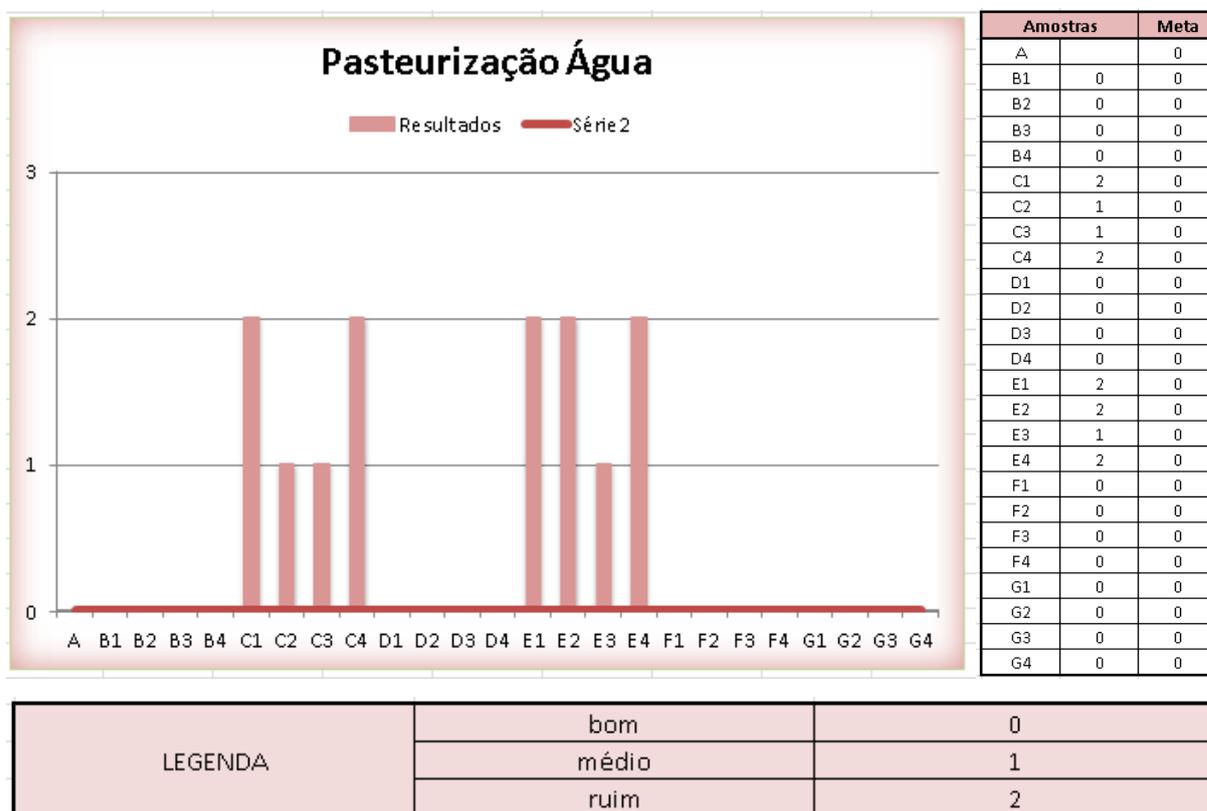


Fonte: Autor, 2017.

4.2.13 Pasteurização com água

Teste realizado de acordo com norma utilizada nas empresas de tintas e vernizes, descrita no item 3.5.13. Conforme mostrado no Gráfico 18, as amostras B1, B2, B3, B4, D1, D2, D3, D4, F1, F2, F3, F4, G1, G2, G3 e G4 apresentaram resultados satisfatórios.

Gráfico 18 - Análises Pasteurização Água



Fonte: Autor, 2017.

4.3 ESTUDO DE CURA DOS VERNIZES

Esta sessão visa estudar as características das amostras antes e depois de curadas, assim estabelecendo uma correlação entre as análises físicas, químicas e mecânicas com o desempenho do verniz.

4.3.1 FTIR

A análise FTIR foi realizada na tentativa de se identificar bandas que pudessem estar relacionadas ao grau de complementação das reações ocorridas quando há a adição de um tipo ou outro de agente reticulante antes e após a cura conforme descrito no item 3.6.1. Buscou-se

também, fazer uma comparação de possíveis variações no espectro das amostras, visando identificar correlações entre essas variações e as propriedades de cura do verniz.

A seguir estão comparadas as análises de algumas amostras, foram selecionados os dois vernizes com melhores resultados e os dois vernizes com piores resultados (os resultados estão apresentados no item 4.4 deste trabalho e as demais amostras, encontram-se no Apêndice B deste trabalho).

Os espectros de infravermelho da amostra B3 obtidos antes e depois da cura estão apresentados na figura 42 de forma separada, na figura 43 os espectros estão juntos para ressaltar as diferenças de picos.

Pode-se observar que após a cura, alguns picos aumentaram e outros diminuíram. Essas mudanças de intensidade significa que aconteceu alguma reação, como no caso da banda 2920 cm^{-1} atribuída estiramento do grupo CH_3 do grupo metilol, que aumentou consideravelmente.

Já no comprimento de onda entre $3500\text{-}3300\text{ cm}^{-1}$, houve diminuição da banda de OH^- . A diminuição dessa banda está relacionada a extensão de cura. Assim quanto menor a altura da banda OH^- , maior a chance da amostra estar bem curada, segundo Córdoba, (2018).

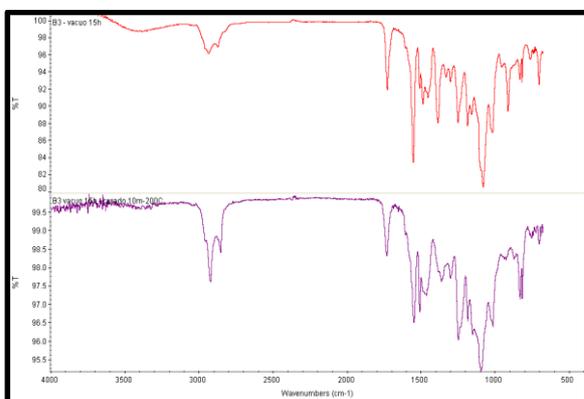
Esse OH^- é proveniente do agente de reticulação que quando reagido com a resina acrílica e ácidos da formulação, promove a reticulação do polímero, diminuindo a banda de OH^- e aumentando a banda do grupo éter.

Os picos por volta de 1700 cm^{-1} representam os ácidos carboxílicos provenientes da resina acrílica. A resina possui muitos grupos carboxílicos, quanto mais grupos carboxílicos a resina tiver, maior é a sua solubilidade em água.

O pico por volta de 831 cm^{-1} é referente ao grupo Triazina proveniente da resina melamínica.

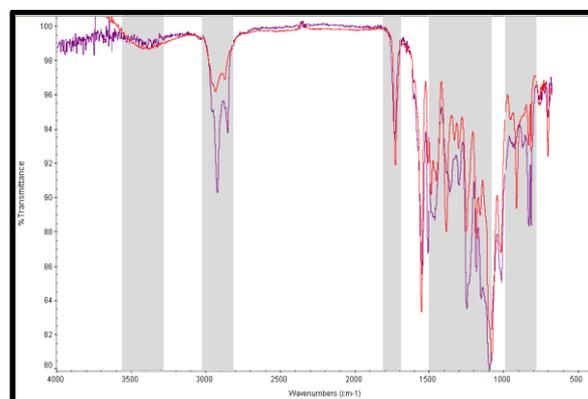
No quadro 9 estão apresentados os picos com maior diferença antes e depois da cura.

Figura 42 - Amostra B3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B3 vácuo-curado (violeta)



Fonte: Autor, 2018.

Figura 43 – Sobreposição amostra B3 vácuo líquido (vermelho) x Amostra B3 vácuo-curado (violeta)



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 9 - Análises de FTIR - Estiramento para a amostra B3

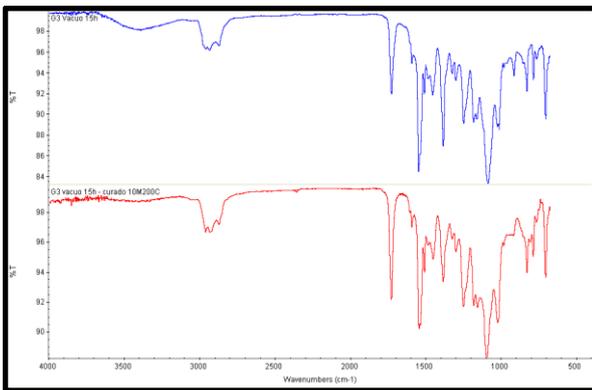
Comprimento de Onda (cm ⁻¹)	Tipo de Vibração	Grupo Funcional
2920	Estiramento CH ₂	Alcano
1732	Estiramento C=O	Carbonila
1093	Estiramento C-O	Éter
831	Def. angular do anel	Triazina

Fonte: Autor, 2018.

Nas figuras 44 e 45 está apresentado o espectro de infravermelho da amostra G3.

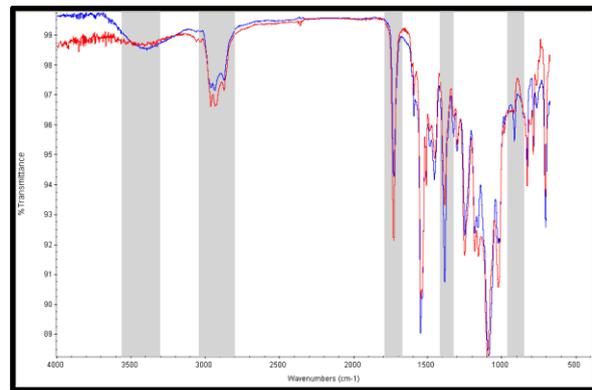
Como na amostra B3, no comprimento de onda entre 3500-3300 cm^{-1} , houve diminuição de picos, já nas outras bandas, podemos observar que os picos da amostra aumentaram, após a sua cura. No quadro 10 pode-se observar as maiores diferenças encontradas antes e após a cura.

Figura 44 - Amostra G3 vácuo-líquido (azul) x Amostra G3 vácuo-curado (vermelho)



Fonte: Autor, 2018.

Figura 45 – Sobreposição amostra G3 vácuo-líquido (azul) x Amostra G3 vácuo-curado (vermelho)



Fonte: Autor, 2018.

Quadro 10 - Análises de FTIR - Estiramento para a amostra G3

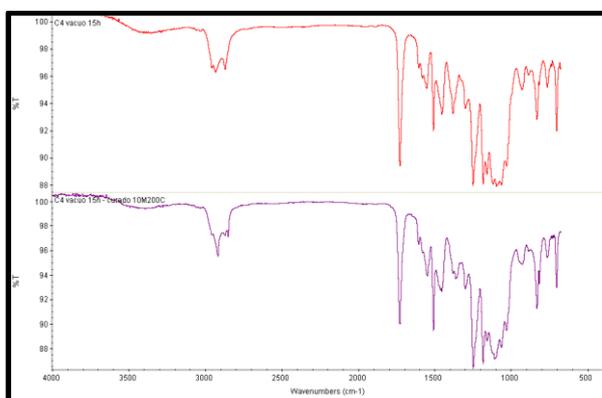
Comprimento de Onda (cm^{-1})	Tipo de Vibração	Grupo Funcional
2961	Estiramento CH_3	Alcano
1729	Estiramento $\text{C}=\text{O}$	Carbonila
1550	Estiramento $\text{N}-\text{H}$	Amina
831	Def. angular do anel	Triazina

Fonte: Autor, 2018.

Nas figuras 46 e 47 está apresentado o espectro de infravermelho da amostra C4, quase não houve alteração nos picos.

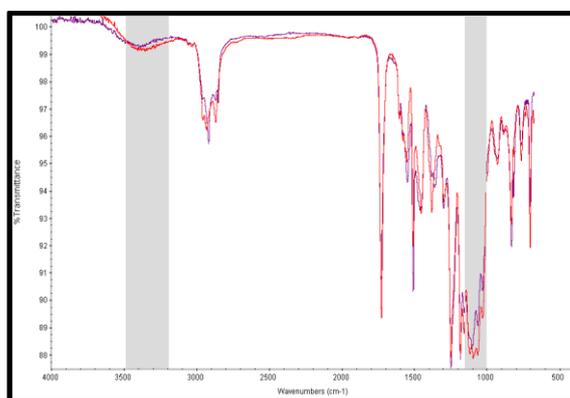
Na banda de 1100 cm^{-1} pode-se notar um leve aumento, já no comprimento de onda entre $3500\text{--}3300\text{ cm}^{-1}$, não houve alteração.

Figura 46 - Amostra C4 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C4 vácuo-curado (violeta)



Fonte: Autor, 2018.

Figura 47 – Sobreposição amostra C4 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C4 vácuo-curado (violeta)



Fonte: Autor, 2018.

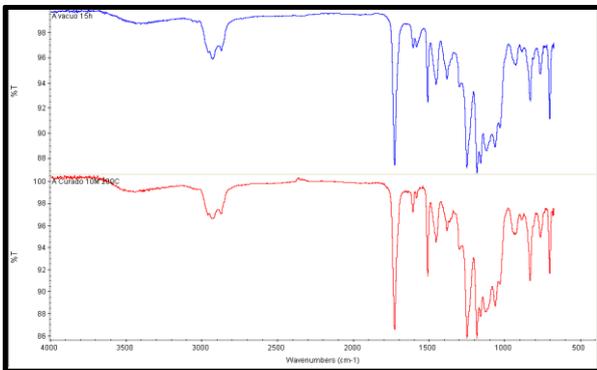
Quadro 11 - Análises de FTIR - Estiramento para a amostra C4

Comprimento de Onda (cm^{-1})	Tipo de Vibração	Grupo Funcional
1093	Estiramento C-O	Éter

Fonte: Autor, 2018.

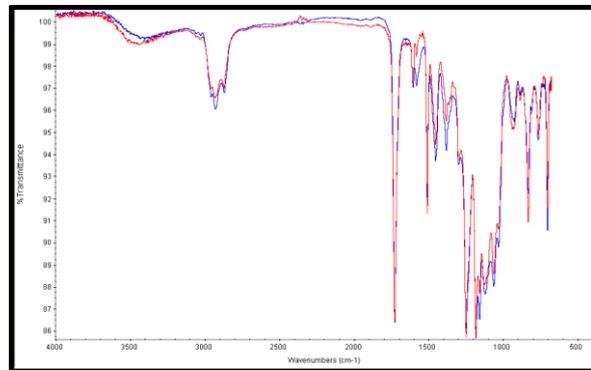
Nas figuras 48 e 49 está apresentado o espectro de infravermelho da amostra A, indica aparentemente que não houve alteração nos picos, portanto a amostra não teve nenhum tipo de reação.

Figura 48 - Amostra A vácuo-líquido (azul) x Amostra A vácuo-curado (vermelho)



Fonte: Autor, 2018.

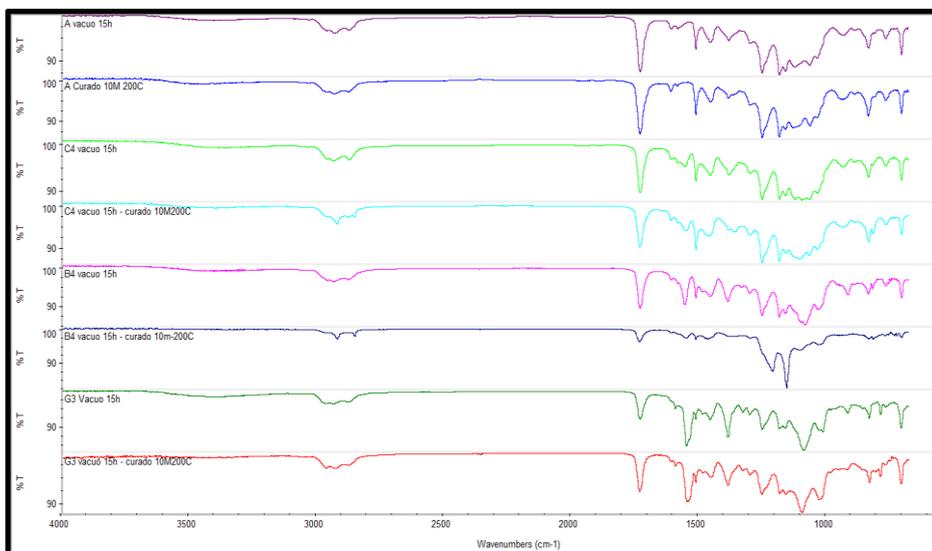
Figura 49 – Sobreposição amostra A vácuo-líquido (azul) x Amostra A vácuo-curado (vermelho)



Fonte: Autor, 2018.

Na figura 50 estão comparadas as duas melhores amostras com as duas piores.

Figura 50 - Comparação das duas melhores amostras x duas piores



Fonte: Autor, 2018.

4.3.2 DSC

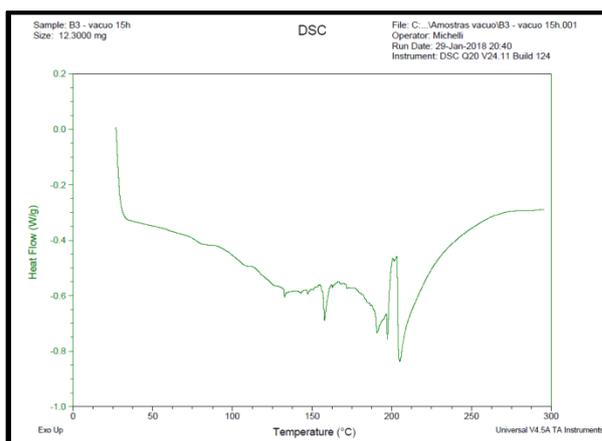
A análise DSC foi realizada na tentativa de se identificar mudanças físicas e químicas ocorridas em uma amostra, em função do aumento ou diminuição da temperatura. Foi mantido como padrão de análise utilizar temperatura máxima de 300 °C com subida a 10 °C/min.

Como no FTIR, foram testadas as 2 amostras com melhores resultados e 2 amostras com os piores resultados.

Nas figuras 51, 52 e 53, 54 amostras B3 e G3 respectivamente, pode-se observar que os picos diminuíram, todos esses picos são picos endotérmicos onde identifica a evaporação de solventes. Esses picos não são observados nas amostras ruins.

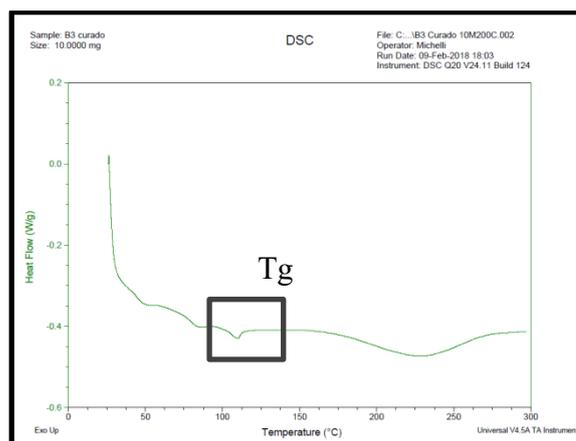
- a) 80-110 °C - liberação de água;
- b) 150-200 °C – liberação de CH₃OH, como álcoois e Butil Glicol presentes na fórmula;
- c) Provavelmente Tg do material por volta de 110-120 °C.

Figura 51 - Amostra B3 vácuo



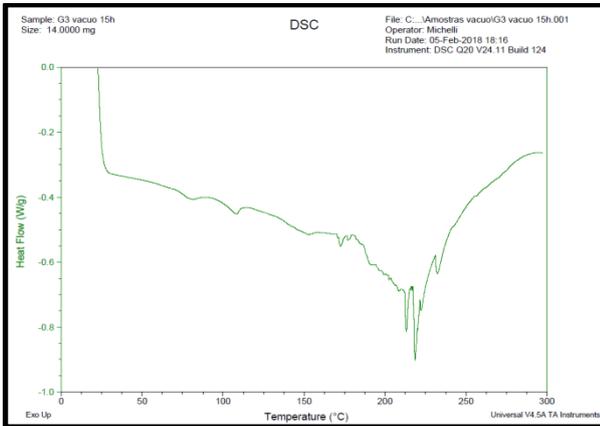
Fonte: Autor, 2018.

Figura 52 - Amostra B3 curado



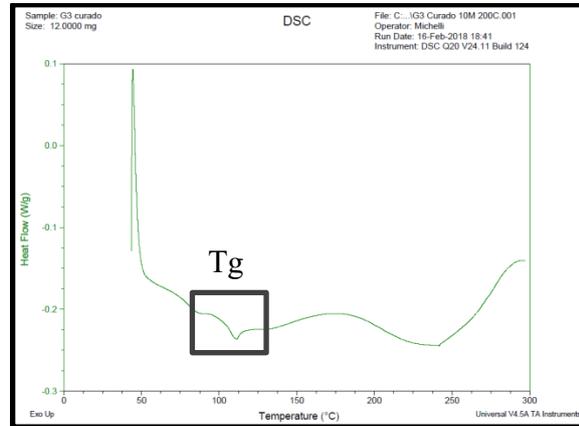
Fonte: Autor, 2018.

Figura 53 - Amostra G3 vácuo



Fonte: Autor, 2018.

Figura 54 - Amostra G3 curado

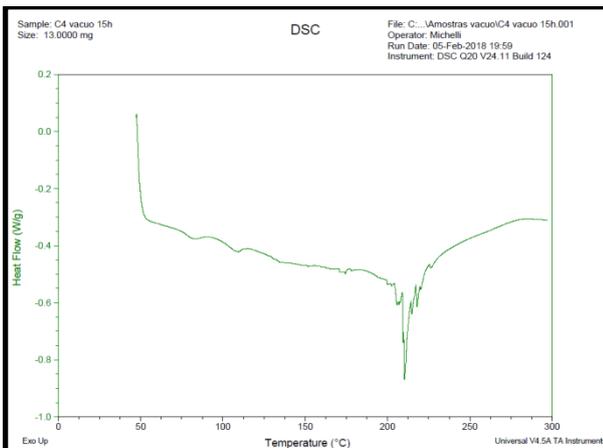


Fonte: Autor, 2018.

Nas figuras 55, 56 e 57, 58 amostras C4 e A respectivamente, pode-se observar que houve uma incoerência nos gráficos, os picos diminuíram e aumentaram, podendo ser ocasionados por falta de reação química.

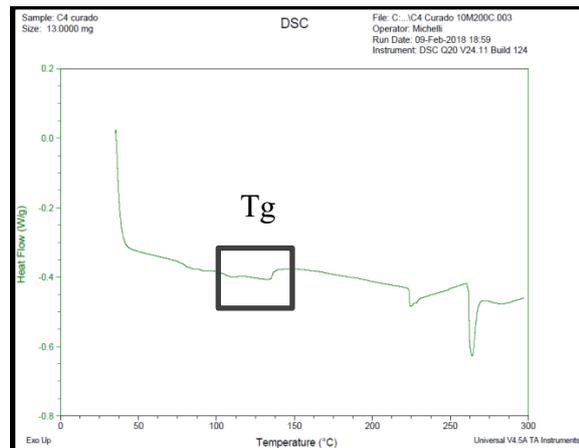
Provavelmente Tg do material por volta de 110-120 °C.

Figura 55 - Amostra C4 vácuo



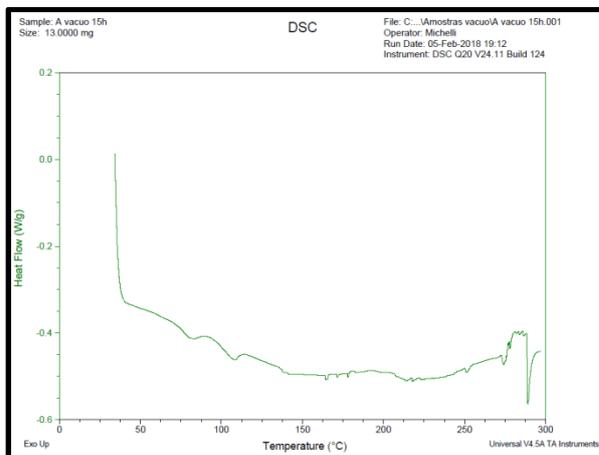
Fonte: Autor, 2018.

Figura 56 - Amostra C4 curado



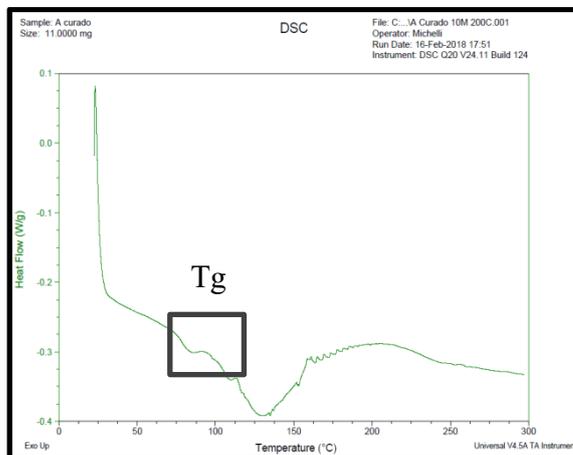
Fonte: Autor, 2018.

Figura 57 - Amostra A vácuo



Fonte: Autor, 2018.

Figura 58 - Amostra A curado



Fonte: Autor, 2018.

4.4 AVALIAÇÃO CONJUNTA DOS RESULTADOS

Para a avaliação dos resultados práticos foram definidos alguns valores para cada teste, dando valores maiores para os testes principais e valores menores para os outros testes.

Na somatória dos valores, a pontuação máxima que um verniz pode atingir é de 41 pontos, assim atendendo todas as necessidades do mercado de latas. Neste trabalho o máximo de pontuação alcançada foi de 37 pontos. No quadro 12 abaixo, estão demonstrados os valores para cada teste realizado.

Quadro 12 - Pesos de cada teste

Peso 1
Determinação da massa determinação da massa específica
Determinação de viscosidade Copo Ford (25 +/- 1 °C)
Determinação de não voláteis – 2 horas à 135 +/- 3 °C
Determinação de pH
Peso 2
Aspecto do verniz líquido
Aspecto do verniz líquido após estabilidade acelerada (16 horas à 60 +/- 5 °C)
Aspecto do filme aplicado
Aspecto do filme aplicado após estabilidade acelerada (16 horas à 60 +/- 5 °C)
Determinação do TACK
Determinação de Aderência
Resistência á risco do método SHEEN TEST
Resistência a MEK
Resistência a violeta de metila
Pasteurização com cerveja
Pasteurização com detergente
Pasteurização com água
Peso 3
Impacto OMICRON - WEDGE BEND
Dureza com Esclerômetro manual Clemens (Haste com ponta em cunha)
Teste de Mobilidade – ALTEK

Fonte: Autor, 2018.

A avaliação de todos os resultados se encontra no quadro 13, onde estão definidas as melhores amostras através de um *ranking* de pontuação.

A amostra com maior pontuação foi a B3, que atingiu um valor de 37 pontos. Na amostra B3 foi utilizado o agente de reticulação - melamina metilada, com proporção de 60% resina / 40% agente de reticulação.

Em 2º lugar, está a amostra G3, com 35 pontos. Ela teve problemas no aspecto do verniz líquido e também no teste de Wedge Bend. Na amostra G3 foi utilizado o agente de reticulação – benzoguanamina, com proporção de 60 % resina / 40 % agente de reticulação.

As amostras piores foram a A e a C4, com problemas em quase todos os testes. A amostra A não tem agente reticulante, então não teve nenhuma reação, confirmando a teoria que há necessidade de um agente de reticulação para obter bons resultados físicos e mecânicos. Já a amostra C4 possui proporção de 81 % resina / 19 % agente de reticulação, resina acrílica x melamina butilada.

Quadro 13 - Análise dos Resultados

TESTES E AMOSTRAS	MASSA ESPECÍFICA	VISCOSIDADE	TEOR DE NÃO VOLÁTEIS	PH	ASPECTO DO VERNIZ LÍQUIDO DIA 1	ASPECTO DO VERNIZ LÍQUIDO DIA 10	ASPECTO DO VERNIZ LÍQUIDO DIA 30	ESTABILIDADE DO VERNIZ LÍQUIDO APÓS 16H	ASPECTO DO FILME	ESTABILIDADE ACELERADA DO FILME	DETERMINAÇÃO DE TACK	ADERENCIA	WEDGE BEND	ESCLEROMETRO	SHEEN TEST	AL TEK	RESISTÊNCIA A MEK	RESISTÊNCIA A VIOLETA	PASTEURIZAÇÃO COM CERVEJA	PAST. COM DETERGENTE	PAST. COM AGUA	TOTAL POR AMOSTRA	MÉDIA POR GRUPO
Peso	1	1	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	3	3	2	3	2	2	2	2	2	41	
A	1	1	1	1	2																	6	1
B1	1	1	1	1	2				2	2	2	2							2	2	2	20	26,8
B2	1	1	1	1	2				2	2	2	2		3	2	3	2		2	2	2	30	
B3	1	1	1	1	2	2			2	2	2	2	3	3	2	3	2	2	2	2	2	37	
B4	1	1	1	1	2				2	2	2	2							2	2	2	20	
C1	1	1	1	1	2							2			2							10	10,5
C2	1	1	1	1	2						2	2			2							12	
C3	1	1	1	1	2						2	2			2							12	
C4	1	1	1	1	2							2										8	
D1	1	1	1	1	2							2	3		2				2	2	2	21	23,5
D2	1	1	1	1	2							2	3	3	2		2		2	2	2	26	
D3	1	1	1	1	2	2						2	3	3	2		2		2	2	2	28	
D4	1	1	1	1	2							2	3						2	2	2	19	
E1	1	1	1	1	2				2			2			2							12	11,5
E2	1	1	1	1	2							2			2							12	
E3	1	1	1	1	2							2			2							12	
E4	1	1	1	1	2				2			2										10	
F1	1	1	1	1	2						2	2									2	12	12
F2	1	1	1	1	2						2	2									2	12	
F3	1	1	1	1	2						2	2									2	12	
F4	1	1	1	1	2						2	2									2	12	
G1	1	1	1	1	2				2	2	2	2		2	2				2	2	2	24	27,8
G2	1	1	1	1	2	2			2	2	2	2		2	2	3			2	2	2	29	
G3	1	1	1	1	2	2		2	2	2	2	2		2	2	3	2	2	2	2	2	35	
G4	1	1	1	1	2				2	2	2	2				3		2	2	2	2	23	

Fonte: Autor, 2018.

Para resultado individual, a amostra B3 foi a melhor classificada. No quadro 14 está a classificação completa, por ordem crescente de pontuação.

Quadro 14 - Resultados Individuais

Resultados Individuais																								
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22	23	24	25
B3	G3	B2	G2	D3	D2	G1	G4	D1	B1	B4	D4	C2	C3	E1	E2	E3	F1	F2	F3	F4	C1	E4	C4	A
37	35	30	29	28	26	25	23	21	20	20	19	12	12	12	12	12	12	12	12	12	10	10	8	6

Fonte: Autor, 2018.

Também foi levado em consideração os agentes de reticulação. No quadro 15, pode-se verificar os melhores resultados por grupo de agente reticulante.

Quadro 15 - Resultados por grupo

Resultados por Grupo		
1	G	27,8
2	B	26,8
3	D	23,5
4	F	12
5	E	11,5
6	C	10,5

Fonte: Autor, 2018.

Para evidenciar qual é a melhor proporção de resina / agentes de reticulação, foi elaborado o quadro 16, que mostra a proporção 60 % / 40 % como melhor resultado.

Quadro 16 – Resultados por proporção de agentes reticulantes

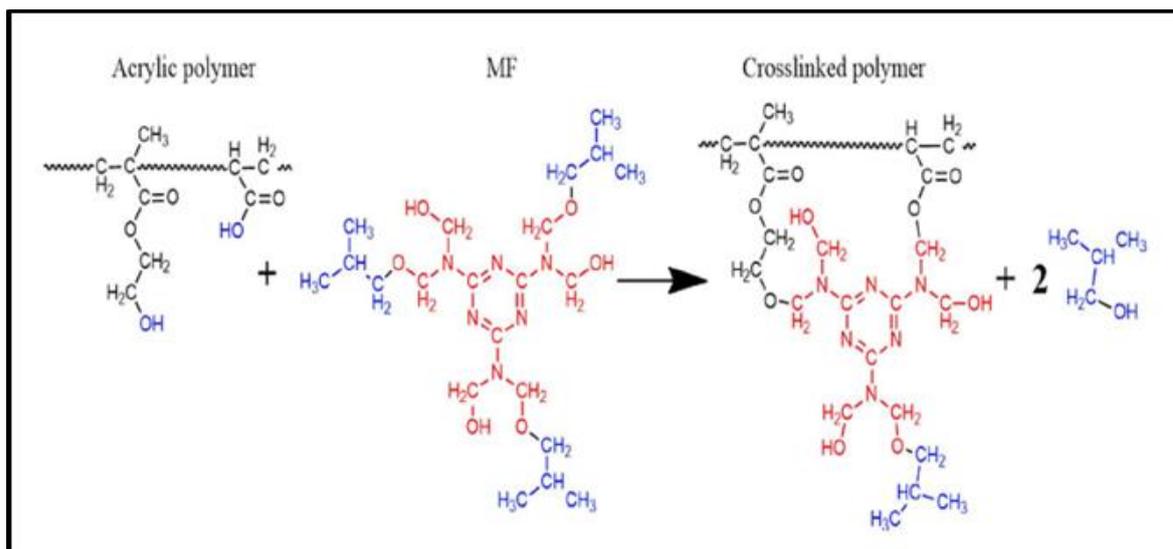
80 / 20		70/30		60 / 40		Estequiométrico	
B1	20	B2	30	B3	37	B4	20
C1	10	C2	12	C3	12	C4	8
D1	21	D2	26	D3	28	D4	19
E1	12	E2	12	E3	12	E4	10
F1	12	F2	12	F3	12	F4	12
G1	24	G2	29	G3	35	G4	23
Total	99		121		136		92

Fonte: Autor, 2018.

4.4.1 Reação Envolvida na melhor amostra

Na amostra B3, acredita-se que ocorreu a seguinte reação química, figura 51:

Figura 59 - Reação Química amostra B3



Fonte: Córdoba, 2018.

Pode-se observar que o polímero acrílico possui grupos funcionais carboxilados e hidroxilados e a MF possui ligações com álcool (metanol e butanol) para ter estabilidade, após o seu aquecimento, esses grupos evaporam e deixam a cadeia aberta para a reação com o COOH e o OH.

Após a reação, o grupo carboxílico (COOH) liga-se com a MF formando um grupo éster e o grupo álcool (OH) forma-se um grupo éter.

Para os outros agentes de reticulação, acredita-se que o princípio de reação seja o mesmo.

5 CONCLUSÕES

Neste estudo foi possível evidenciar que para obter melhores resistências químicas e físicas, o verniz necessita ter em sua composição algum tipo de agente de reticulação, pois as melhorias nas suas propriedades são realmente significativas.

Para a resina acrílica utilizada, dois dos agentes de reticulação amínicos avaliados apresentaram resultados satisfatórios e os outros quatro demonstraram desempenho inferior. Os melhores resultados nos testes práticos foram obtidos utilizando como agente de reticulação as resinas melamina metilada e a benzoguanamina.

Uma possível explicação para esse melhor desempenho foi obtida pelas análises de FTIR que mostraram que as amostras com esses agentes de cura apresentavam diminuição das bandas OH⁻ (uma possível indicação do grau de extensão da cura), aumento da triazina com diminuição dos grupos carboxílicos no caso da amostra contendo melamina, ou aumento dos grupos carboxílicos sem variação da triazina no caso do benzoguanamina. No DSC verificou-se para esses dois agentes de cura uma possível exotermia durante a evaporação uma possível evaporação do hidrolisado dos grupos esterificados que ocorre perto da temperatura de cura. E uma possível compatibilidade da temperatura dos processos de cura com a temperatura escolhida para a cura. Esses comportamentos não foram observados nas outras amostras.

Também foi possível verificar que todos os melhores resultados para todos agentes de reticulação estão na proporção de 40 % agente de reticulação / 60 % resina, ressaltando que esses valores representam um grande excesso em relação às proporções estequiométricas.

Como comentado na Introdução desse trabalho, os principais problemas das latas são os arranhões e as corrosões que acontecem durante o transporte. A utilização da melamina metilada como agente de reticulação poderá ajudar a solucionar esse problema, já que nos estudos realizados essa mistura obteve melhorias nos testes que representam a abrasão.

REFERÊNCIAS

- ABAL - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DO ALUMÍNIO. **Aplicações do alumínio**. [2017?]. Disponível em <<http://abal.org.br/aplicacoes/embalagens/>>. Acesso em: 10 Jul. 2017.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 11003:2009** Tintas — Determinação da aderência. Rio de Janeiro, 2009.
- ABNT - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DE NORMAS TÉCNICAS. **NBR 5829:2014**: Tintas, vernizes e derivados – Determinação de massa específica. Rio de Janeiro, 2014.
- ABRALATAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE LATAS DE ALUMÍNIO. **A história de sucesso da lata de alumínio no Brasil e no mundo**. Brasília, 2004. Apostila.
- ABRALATAS - ASSOCIAÇÃO BRASILEIRA DOS FABRICANTES DE LATAS DE ALUMÍNIO. **Lata de Alumínio [2017?]**. Disponível em <<http://www.abralatas.org.br/>>. Acesso em: 15 Jul. 2017.
- ALTEK COMPANY. **Coefficiente de Atrito**. [2017?]. Disponível em <<http://www.altekcompany.com/tech/products.html>>. Acesso em: 20 de Out. 2017.
- ANÁLISES TÉRMICA. **Como interpretar curvas de TGA e DSC**. [2017?]. Disponível em <<http://www.analistermicas.com.br/como-interpretar-curvas-de-tga-e-dsc/>>. Acesso em: 20 de Out. 2017.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D869-85(2015)**: Standard Test Method for Evaluating Degree of Settling of Paint. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D1200-10(2014)**: Standard Test Method for Viscosity by Ford Viscosity Cup. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2014.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2197-16**: Standard Test Method for Adhesion of Organic Coatings by Scrape Adhesion. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2016.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D2369-07**: Standard Test Method for Volatile Content of Coatings. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2007.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D4584-05**: Standard Test Method for Measuring Apparent pH of Electrocoat Baths. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2005.
- ASTM - AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS. **D5402-15** Standard Practice for Assessing the Solvent Resistance of Organic Coatings Using Solvent Rubs. ASTM International, West Conshohocken, PA, 2015.

BANOV, Abel. **Paints & coatings handbook**. 2. ed. New York ; St Louis: Access intelligent, c1982.

BARBOSA, L. C. D. A. **Espectroscopia no Infravermelho na caracterização de compostos orgânicos**. 1. ed.. Viçosa: Universidade Federal de Viçosa, 2007.

BECK, Marcio. **Cerveja em lata de alumínio completa 25 anos no Brasil**. [2017?]. Disponível em <<http://blogs.oglobo.globo.com/dois-dedos-de-colarinho/post/cerveja-em-lata-de-aluminio-completa-25-anos-no-brasil-556815.html>>. Acesso em: 15 Jul. 2017.

CANEVAROLO, JR., S. V. **Ciência dos polímeros**: Um texto básico para tecnólogos e engenheiros. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2002.

CANEVAROLO, JR., S. V. **Técnicas de caracterização de polímeros**. São Paulo: Artliber, 2007.

CEMPRE. **Latas de alumínio**. [2017?]. Disponível em <<http://cempre.org.br/artigo-publicacao/ficha-tecnica/id/5/latas-de-aluminio>>. Acesso em: 16 Jul. 2017.

CENTRAL ANALÍTICA INSTITUTO DE QUÍMICA-USP. **Análise térmica – TGA, DSC e DMA**. [2017?]. Disponível em <http://ca.iq.usp.br/novo/paginas_view.php?idPagina=8>. Acesso em: 20 de Out. 2017.

CHART, F. et al., Esquema para interpretação de espectros de substâncias orgânicas na região do infravermelho. **Química Nova**, v. 27, n. 4, p. 670-673, 2004.

CHRISTENSON, R. M. The chemistry of organic film formers. **Journal of polymer science**. New York, vol. 6, p. 253-254, January 1968.

CÓRDOBA, C. et al. Crosslinkable acrylic-melamine latex produced by miniemulsion polymerization. **Progress In Organic Coatings**, Argentina, v. 118 p. 82-90, May 2018.

COUTINHO, Carlos A. **A história da lata**. [2015]. Disponível em <<http://latopedia.blogspot.com/2015/05/a-historia-da-latinha.html>>. Acesso em: 16 jul. 2017.

CRQ-IV - CONSELHO REGIONAL DE QUÍMICA. **Polímeros na formulação de tintas**, 2010. Apostila.

CAROLINO, Tiago A.; ZANUNI, Everton F.; LUZ, Marco A. S. O. **Fusão de latas de alumínio para bebidas, pelo processo side-well**. São Bernardo do Campo: FEI, 2007.

DE PAOLI, Marco Aurélio. **Degradação e estabilização de polímeros**. 2. ed. São Paulo: Artliber, 2008.

DIGIMED. **pHmetro**. [2017?]. Disponível em: <<https://www.digimed.ind.br/br/produtos/phmetro>>. Acesso em 29 de Out.2017.

ELCOMETER. **Esclerômetro**. [2017?]. Disponível em <<http://www.elcometer.com/es/equipos-de-pruebas-fsicas/dureza-y-rayado.html>>. Acesso em 22 Set. 2017.

ERIC G., ALAN R. **Abrasive product having binder comprising an aminoplast resin.** US Pat. EP 0370658 A2. 30 maio 1990. 24 p.

EXCELENCIA EM EMBALAGEM WORDPRESS. **Evolução das Embalagens.** [2011]. Disponível em <<https://excelenciaemembalagem.wordpress.com/2011/11/10/evolucao-das-embalagens-metalicas-no-japao/>>. Acesso em: 15 Jul. 2017.

GAVA, Altanir J. **Princípios de tecnologia de alimentos.** São Paulo: Nobel, 1984.

GILLHAM, John K. Formation and properties of thermosetting and high t_g polymeric materials, **Polymer Engineering & Science** New Jersey, v.26 p. 1429-1433, January 1987.

GRASSIE, Norman; SCOTT, Gerald. **Polymer degradation and stabilization.** New York: CUP Archive, 1988.

HARE, Clive H. **Protective Coatings: Fundamentals of chemistry and Composition.** Pensilvânia: Tecnology 1994.

HELMANN, Caroline L. et al. A gestão da inovação e gestão do conhecimento: Retenção de conhecimento técnico no processo de inovação. **Espacios.** v 37, n 3, 2016.

FAZENDA, Jorge M.R. **Tintas & Vernizes: Ciência e Tecnologia.** 4. ed. São Paulo: Edgard Blücher, 2009.

JOBS, Steve. “**Cada sonho que você deixa para trás é um pedaço do seu futuro que deixa de existir**”. FEI, 2017.

LEWARCHIK, R. **Acrylic Resin Fundamentals.** [2016]. Disponível em <<https://knowledge.ulprospector.com/4320/pc-acrylic-resin-fundamentals/>>. Acesso em: 25 Set. 2017.

LIMA, Ana C. S.; AFONSO, Júlio C. A química do refrigerante. **Química Nova**, São Paulo, v 31, n 3, agosto 2009.

MANO, Eloisa. B.; MENDES, Luis. C. **Introdução a Polímeros.** 2. ed. São Paulo: Blucher, 1999.

MANO, E. B. **Polímeros Como Materiais de Engenharia.** São Paulo: Edgard Blucher, 1996.

MATSUKI, et al. Resin composition for water borne coatings and water borne coating composition. **US Patent 6,627,316B1**, August/2003.

MATTIELLO, Joseph J. **Protective and decorative coatings: paints, varnishes, lacquers, and inks.** New York: John Wiley, London: Chapman & Hall, c1947, c1941. v 1.

MELO, Sérgio S. J. **Química de polímeros: contribuições portuguesas.** Coimbra: Imprensa da universidade de Coimbra, 2004.

MENCZEL, J. D.; PRIME, R. B.; "**Thermal analysis of polymers - Fundamentals and Applications**": John Wiley & Sons, New Jersey; 2009.

MOTHÉ, C. G.; AZEVEDO, A. D., **Análise térmica de materiais**. São Paulo: Artliber, 2009.

MIRON, Maria V. G.; CAVALCANTI, Flávio C. B.; WONGTSCHOWSKI, Pedro. Inovação tecnológica e produção no setor químico. **Química Nova**, São Paulo, v. 28, 2005.

MOHTADIZADEH, F. et al. Tetra-functional epoxy-acrylate as crosslinker for UV curable resins: Synthesis, spectral, and thermo-mechanical studies. **Progress in Organic Coatings, Elsevier**, Iran, May 2015.

NASCIMENTO, Renata M. M.; VIANA, Marina M. M.; SILVA, Glaura G.; BRASILEIRO, Lillian B. Embalagem cartonada longa vida. **Química Nova**. v. 25, maio 2007.

NITRO QUÍMICA. **Manual Técnico de aplicações** – parte 2. [20?]. Apostila.

OOKA, M.; OZAWA, H. Recent developments in crosslinking technology for coating resins. **Progress In Organic Coatings**, v. 23, n. 4, May, 1994.

OOSUMI, Kenji. **Influence of paint on recycling of Aluminum used beverage cans**. Tóquio: Kobelco Technology, 1995.

PRIOLA, A. et al. Properties of polymeric films obtained from u.v. cured poly (ethylene glycol) diacrylates. **Polymer**, v. 34, n.17, sept 1992.

RICHEY, B.; BURCH, M. Applications for decorative and protective coatings. In: URBAN, Dieter; TAKAMURA, Koichi. **Polymer dispersions and their industrial applications**. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.

ROOSE, P. Residual stress in radiation-cured acrylate coatings. **Reactive and Functional Polymer**, v. 73, n. 2, Feb 2013.

SANTER, J.O. Etherified amino resins: Synthesis and reactions in surface coatings applications. **Progress in Organic Coatings**, v. 12, p. 309-320, 1984.

SEBRAE. Guia para Inovação – **Instrumento de orientação de ações para melhorias das dimensões da inovação**. Curitiba, 2010. Apostila.

SHIMADZU. **Espectrofotômetro de Infravermelho por Transformada de Fourier**. [2017?]. Disponível em: <<http://www.shimadzu.com.br/analitica/produtos/spectro/ftir/irtracer-100.shtml>>. Acesso em: 22 Set. 2017.

STEVENS, M.P. **Polymer chemistry: an introduction** 3rd ed. New York: Oxford University Press, 1999.

STOLOV, A. et al. Simultaneous Measurement of Polymerization Kinetics and Stress Development in Radiation-Cured Coatings: a new experimental approach and relationship between the degree of conversion and stress. **Macromolecules**, v. 33, p. 6970-6976, 2000.

SITIVESP. **Indicadores**. [2017?]. Disponível em: <<http://www.sitivesp.org.br/indicadores-consumo-de-tintas/>>. Acesso em: 10 Jul. 2017.

TAKAHASHI, T. et.al. **Recycling of used aluminum beverage cans (UBC)**. Tóquio: Kobelco Technology, 1999.

UFVJM - Universidade Federal dos Vales do Jequitinhonha e Mucuri. **Características, Aplicações e processamento de Polímeros**, 2011. Apostila.

UPDEGRAFF, Ivor H. **Handbook of Adhesives**. New York: Van Nostrand Reinhold, 1990.

VIELHAUER, L. et al. **Self - Reticulação Acrylic and Acrylic/Polyurethane Resins**. [2017?]. Disponível em <<http://www.pcimag.com/articles/97761-self-reticula%C3%A7%C3%A3o-acrylic-and-acrylicpolyurethane-resins>>. Acesso em: 10 Jul. 2017.

VALE DO RIO DOCE ALUMÍNIO. **The perspectives of the aluminum industry in Brazil: Brazilian Aluminum Industry**. Rio de Janeiro: Aluvale, 1997.

VAN PARYS, Marc. **Coatings**. Minho: Universidade de Minho, 1994.

VOLPATO, Gilson L.; BARRETO, Rodrigo E. **Estatística sem dor!!** 1.ed. Botucatu: Best writing, 2011.

WIKIPEDIA. **Otto Rohm**. [2017?]. Disponível em <https://en.wikipedia.org/wiki/Otto_R%C3%B6hm> . Acesso em: 10 Jul. 2017.

WIKIPEDIA. **Reticulação**. [2017?]. Disponível em <<https://pt.wikipedia.org/wiki/Reticula%C3%A7%C3%A3o>>. Acesso em: 10 Jul. 2017.

WIKIPEDIA. **Napoleão Bonaparte**. [2017?]. Disponível em <https://pt.wikipedia.org/wiki/Napole%C3%A3o_Bonaparte>. Acesso em: 14 Nov. 2017.

ULLMANN'S. **Encyclopedia of industrial Chemistry**. 7. ed. [s.l.]: Wiley-VCH reference, 2011.

APÊNDICE A – RESULTADOS DOS TESTES

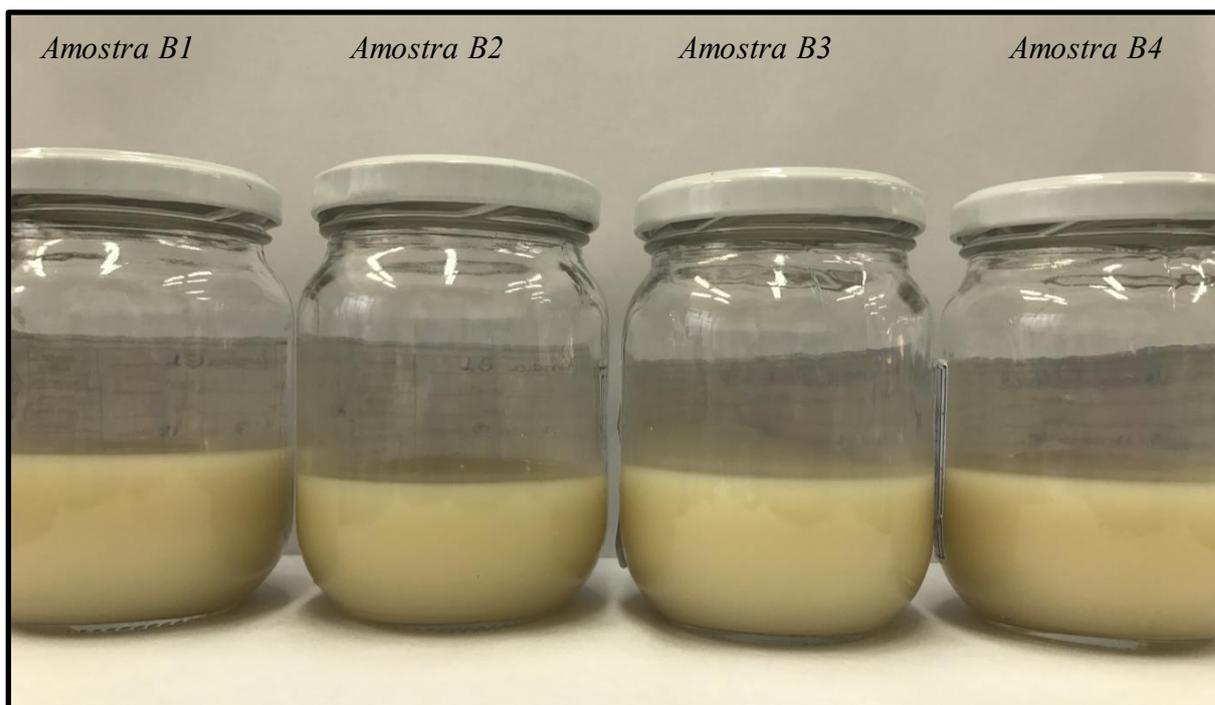
ASPECTO DO VERNIZ LÍQUIDO

Figura 60 – Amostra A Dia 1



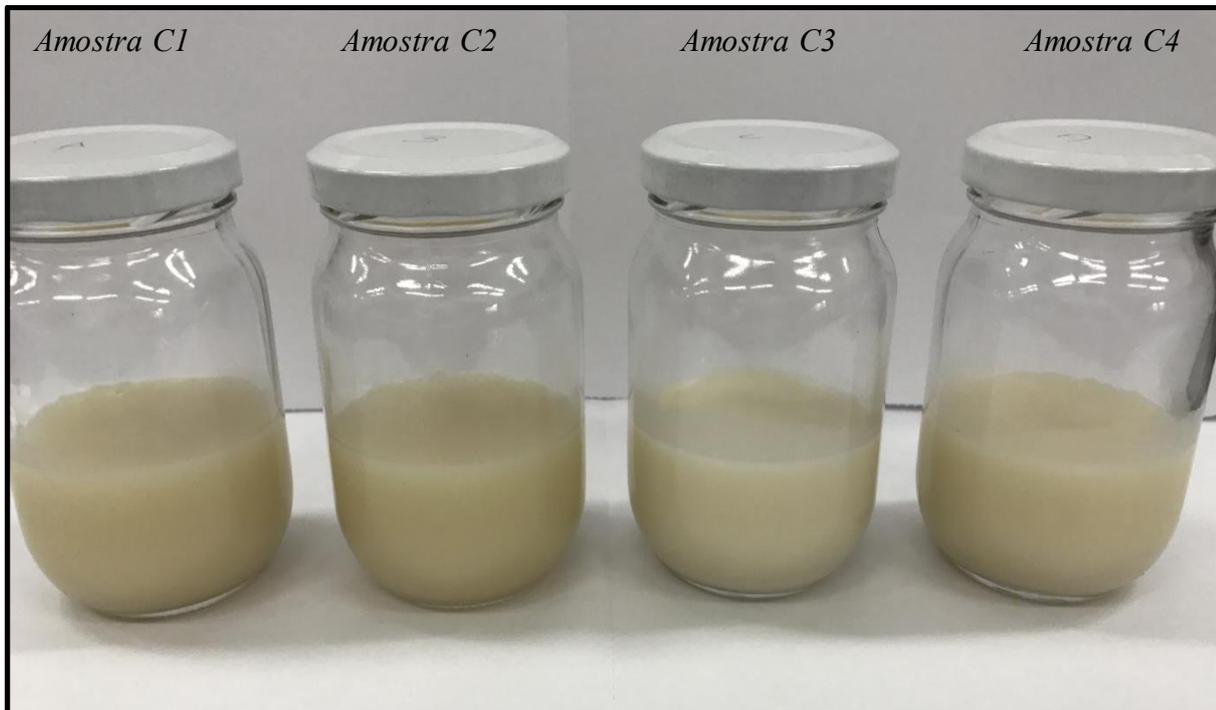
Fonte: Autor, 2017.

Figura 61 - Amostra B - Dia 1



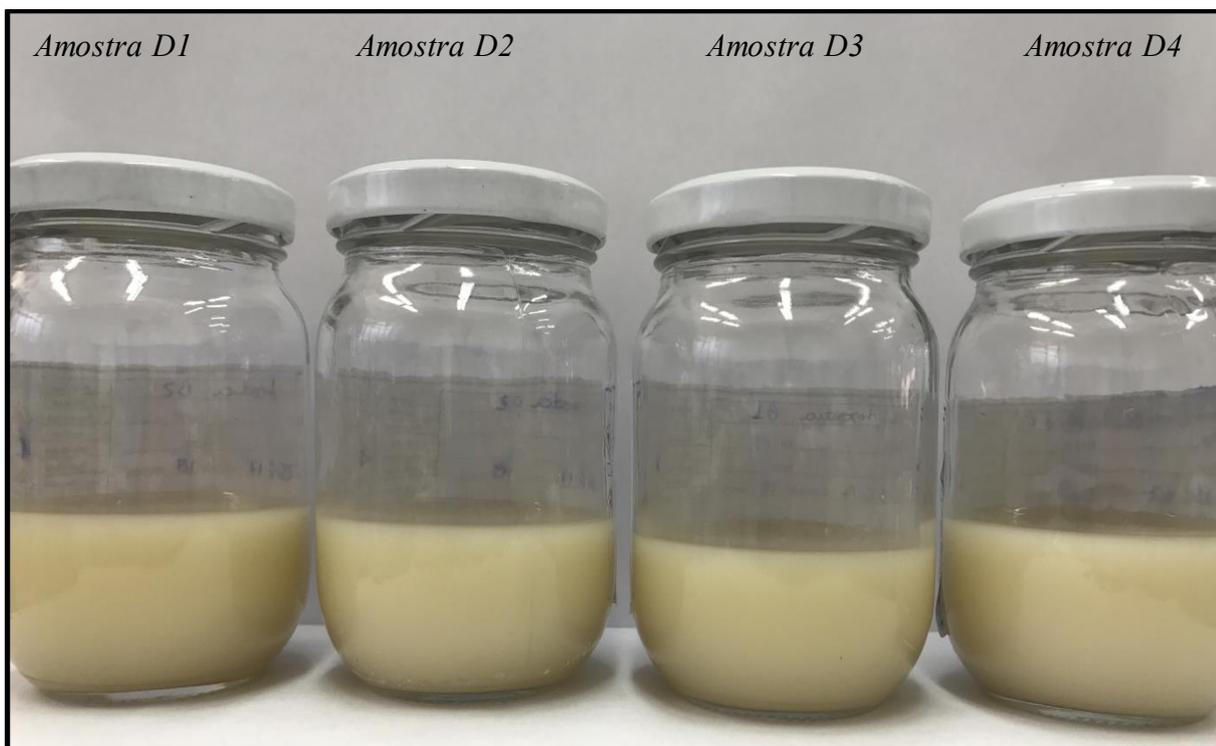
Fonte: Autor, 2017.

Figura 62 - Amostra C - Dia 1



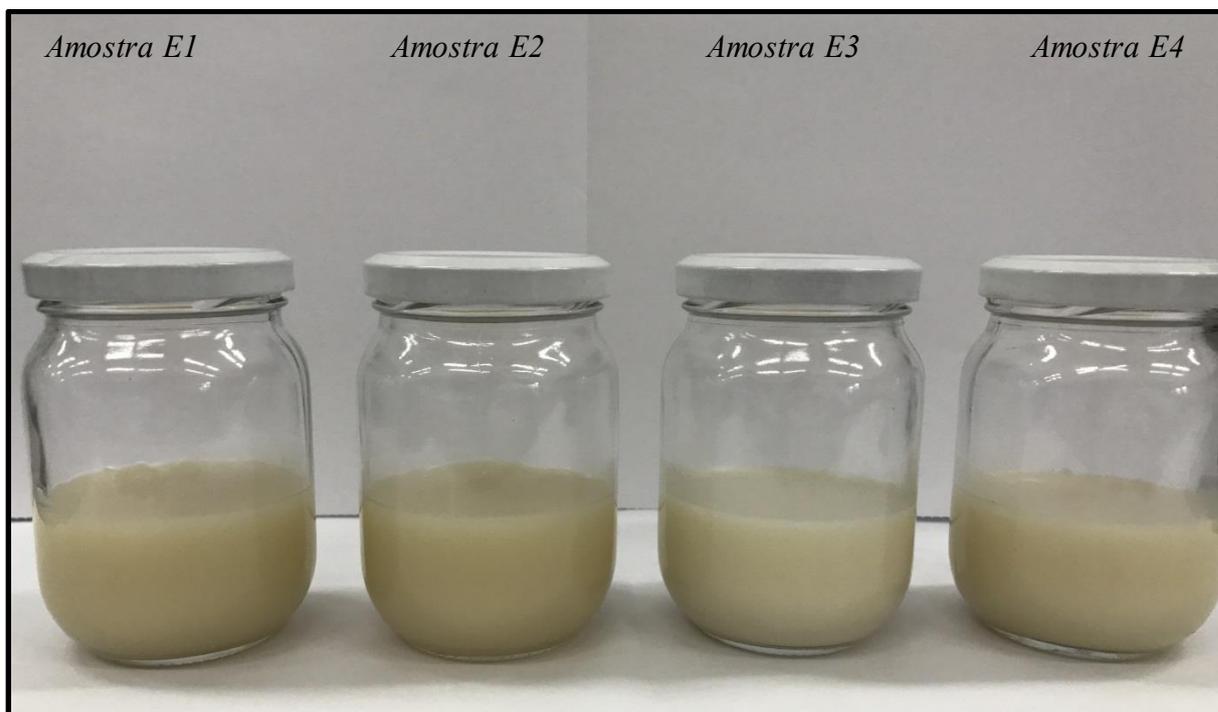
Fonte: Autor, 2017.

Figura 63 - Amostra D - Dia 1



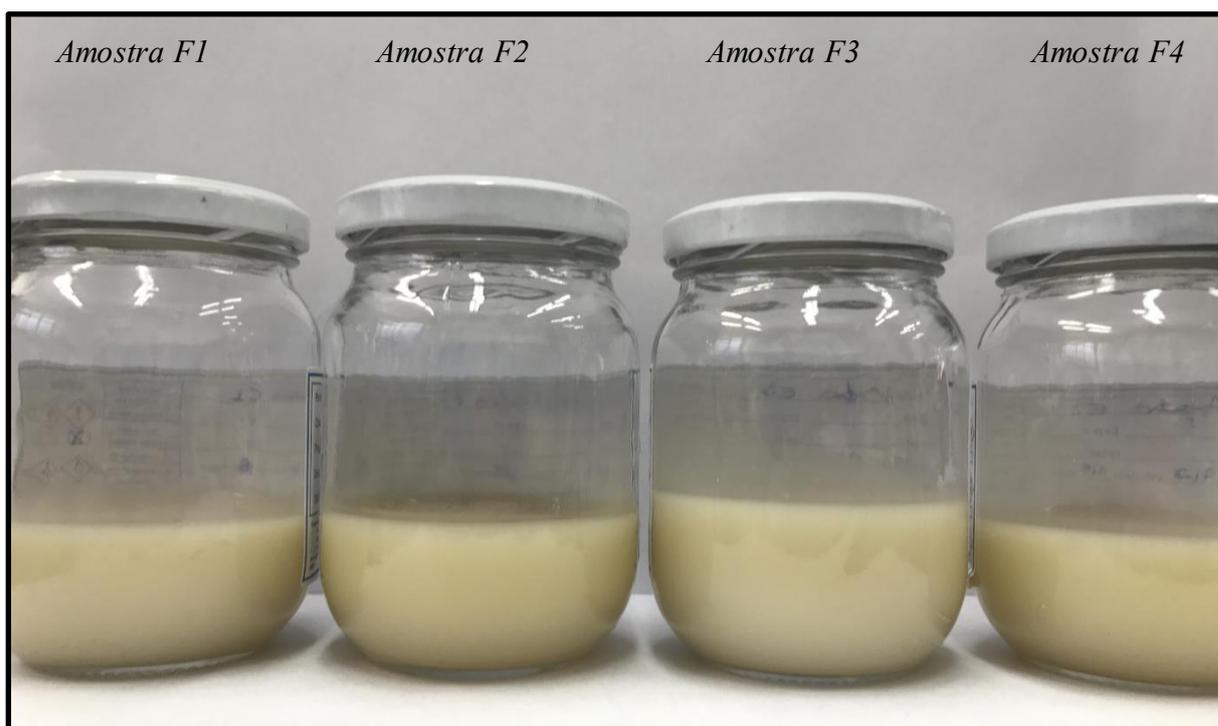
Fonte: Autor, 2017.

Figura 64 - Amostra E - Dia 1



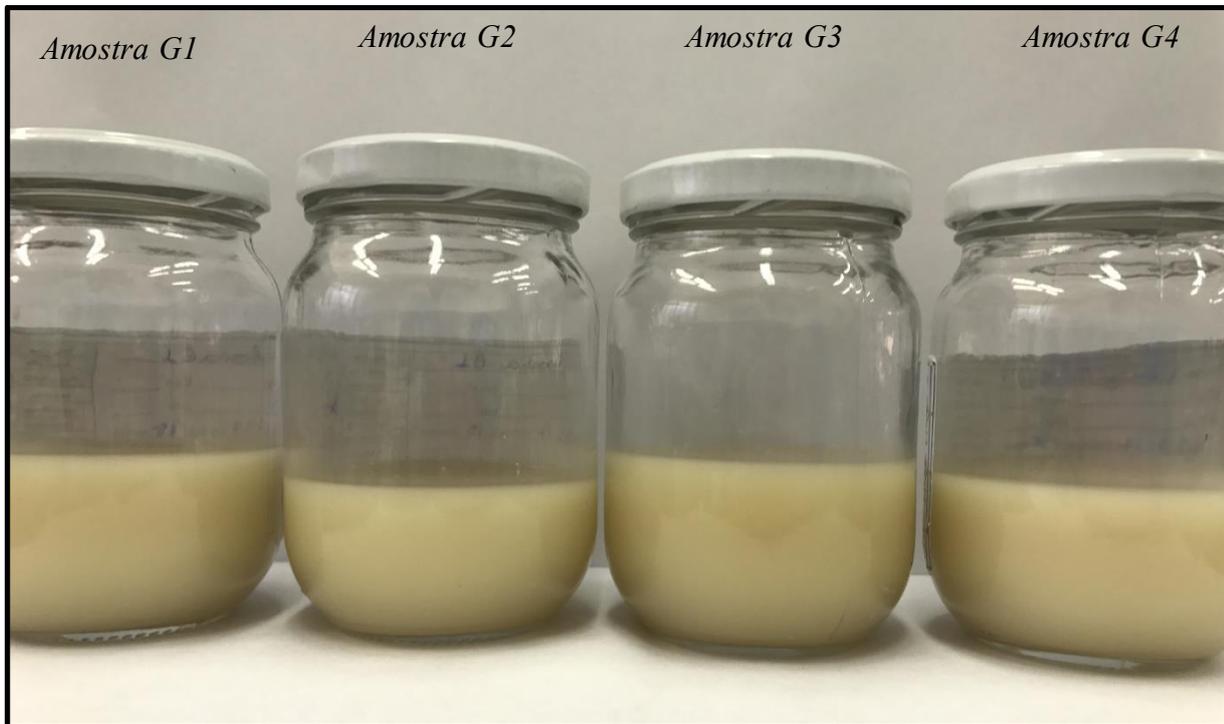
Fonte: Autor, 2017.

Figura 65 - Amostra F - Dia 1



Fonte: Autor, 2017.

Figura 66 - Amostra G - Dia 1



Fonte: Autor, 2017.

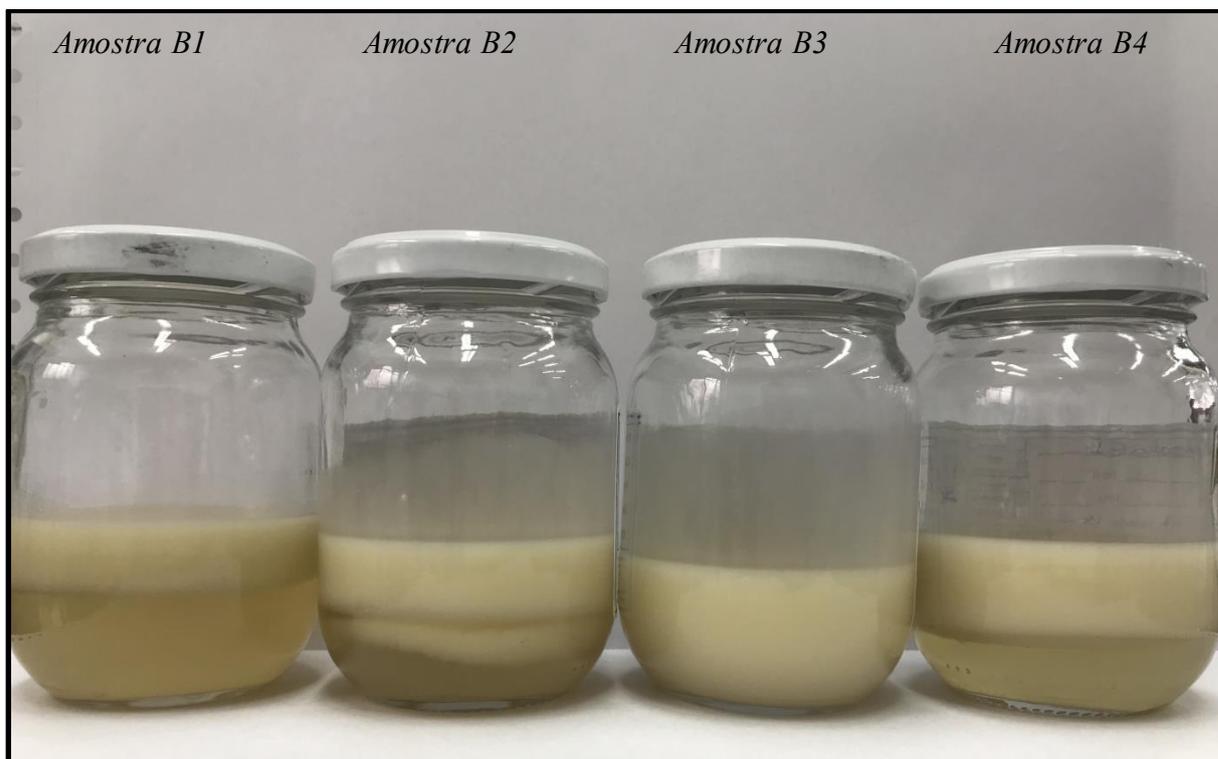
Dia 10

Figura 67 - Amostra A - Dia 10



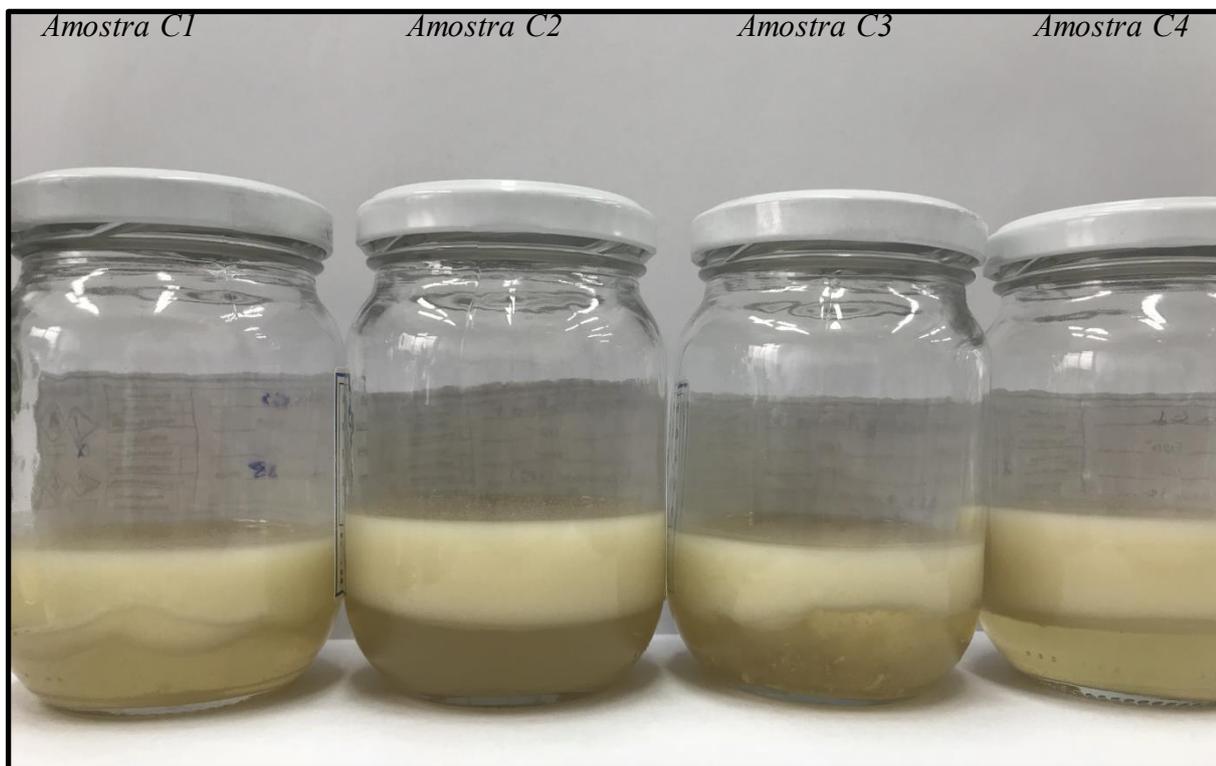
Fonte: Autor, 2017.

Figura 68 - Amostra B - Dia 10



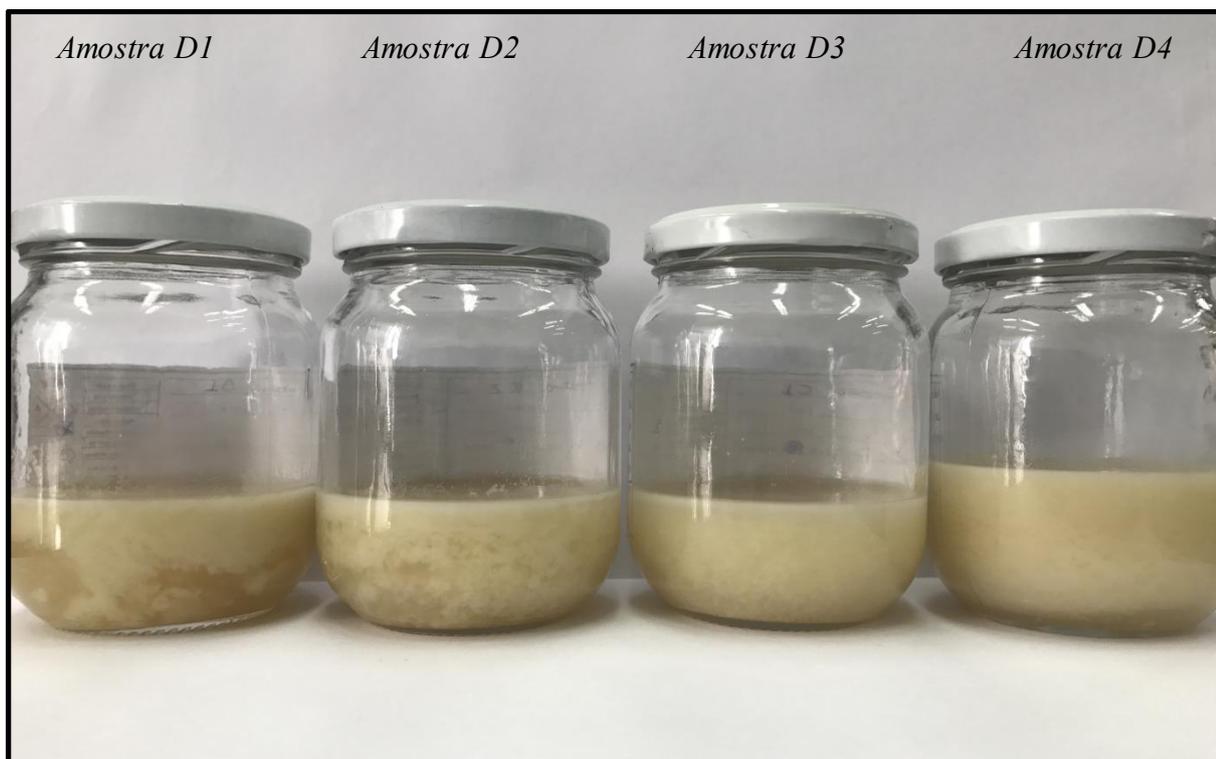
Fonte: Autor, 2017.

Figura 69 - Amostra C - Dia 10



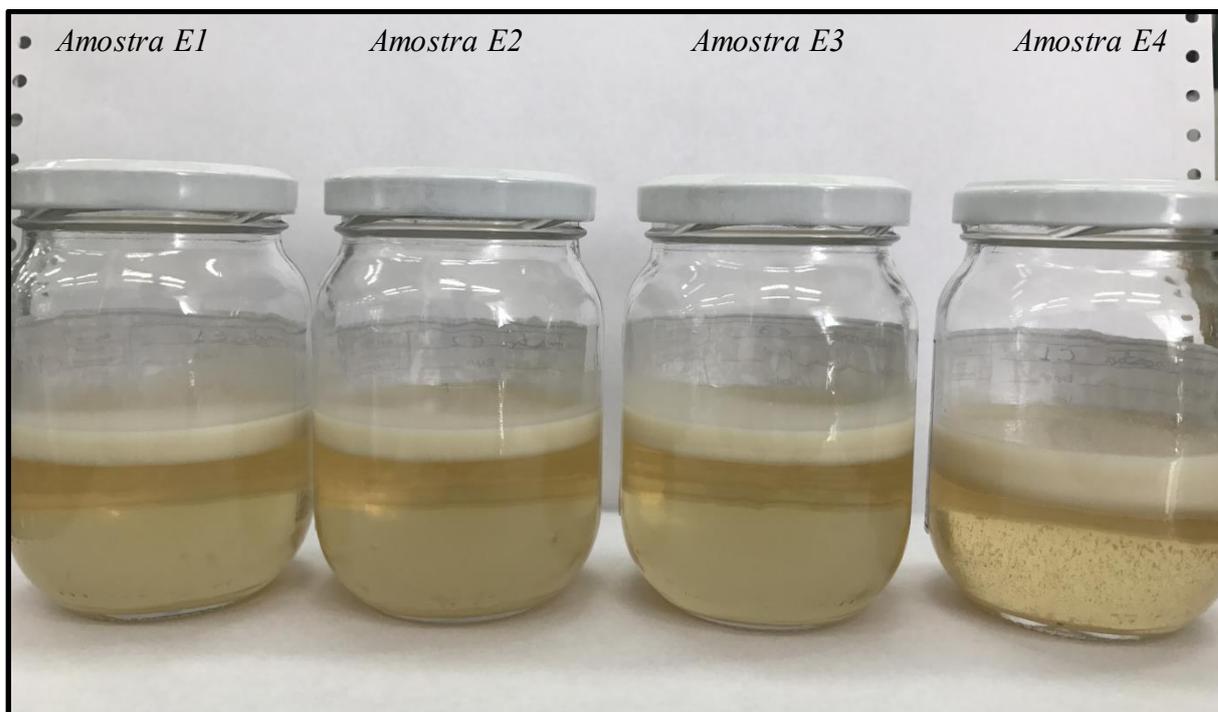
Fonte: Autor, 2017.

Figura 70 - Amostra D - Dia 10



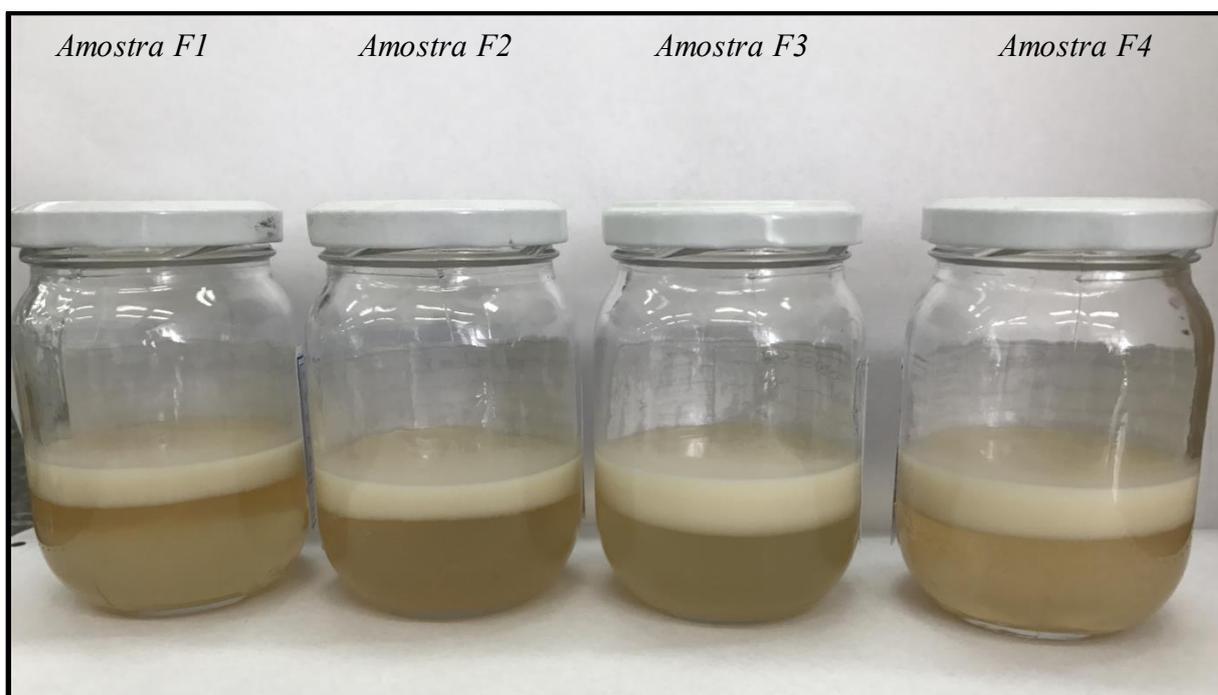
Fonte: Autor, 2017.

Figura 71 - Amostra E - Dia 10



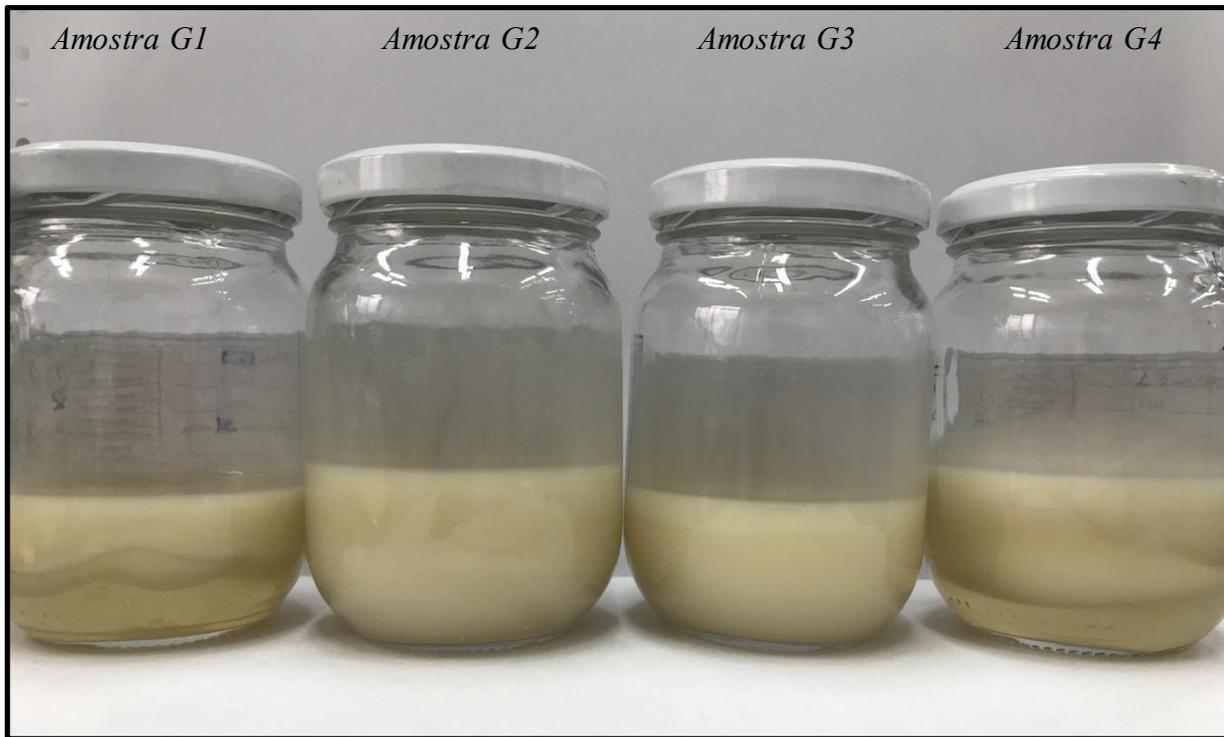
Fonte: Autor, 2017.

Figura 72 - Amostra F - Dia 10



Fonte: Autor, 2017.

Figura 73 - Amostra G - Dia 10



Fonte: Autor, 2017.

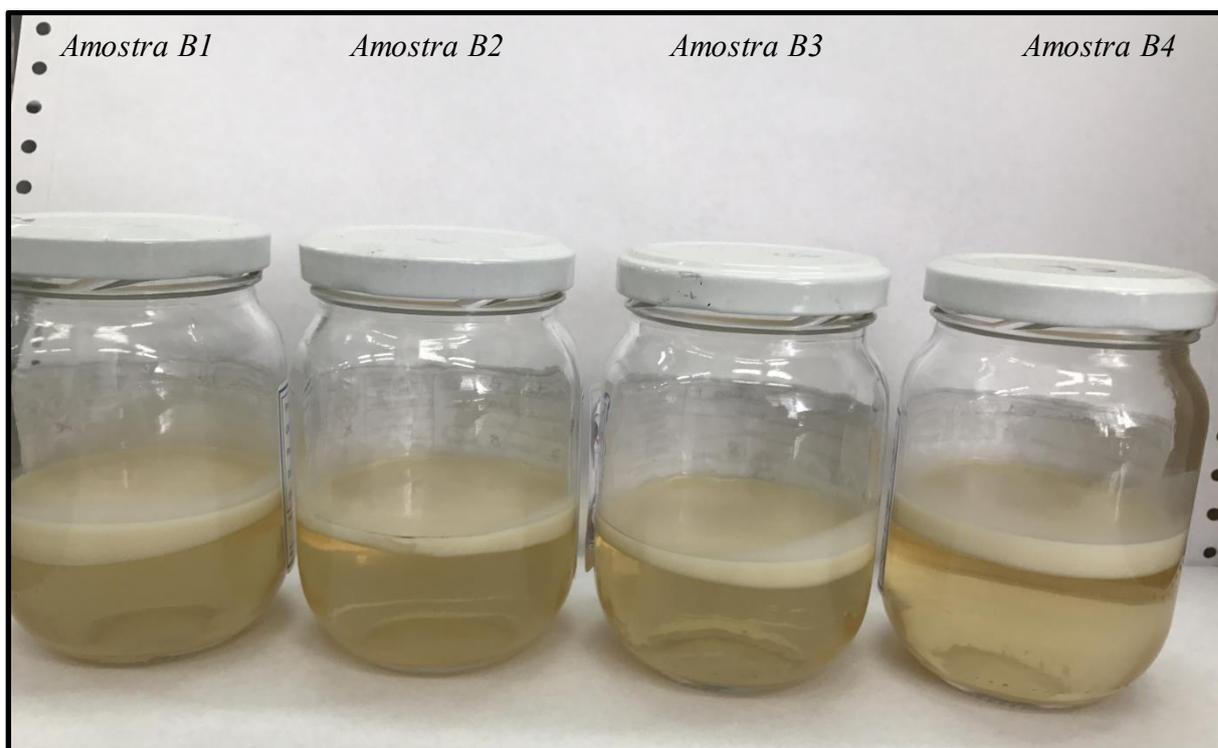
Dia 30

Figura 74 - Amostra A - Dia 30



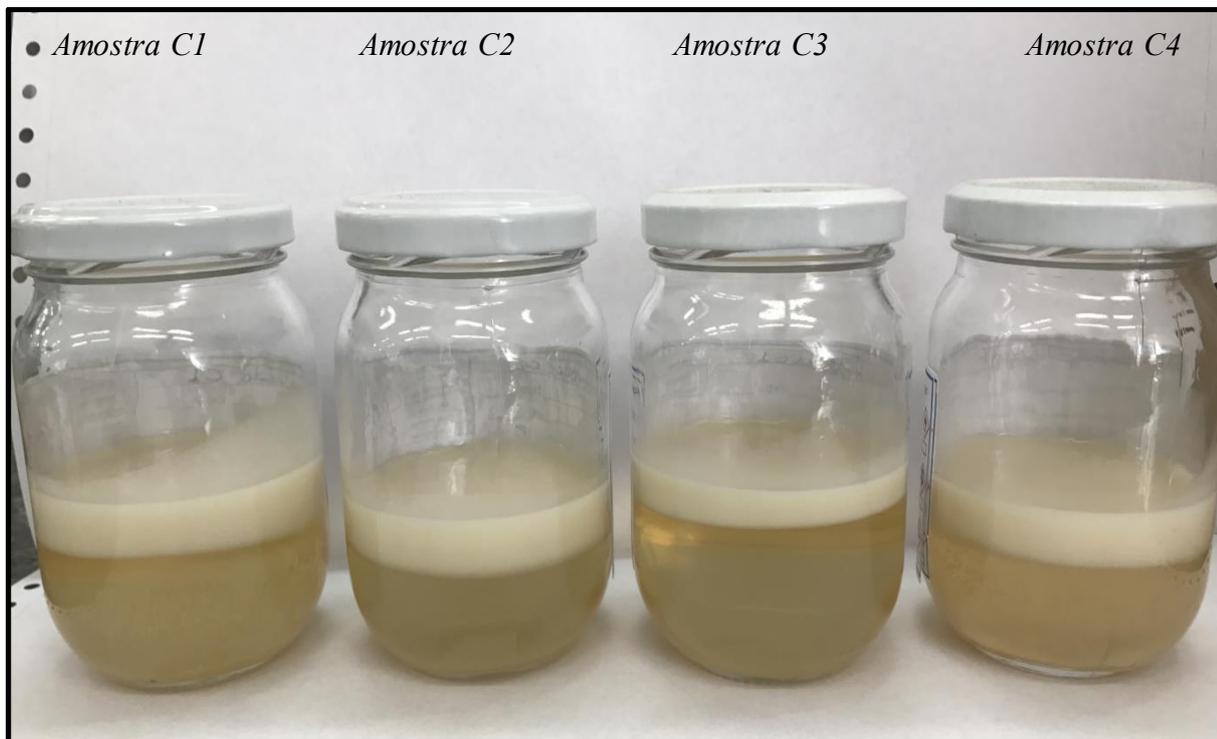
Fonte: Autor, 2017.

Figura 75 - Amostra B - Dia 30



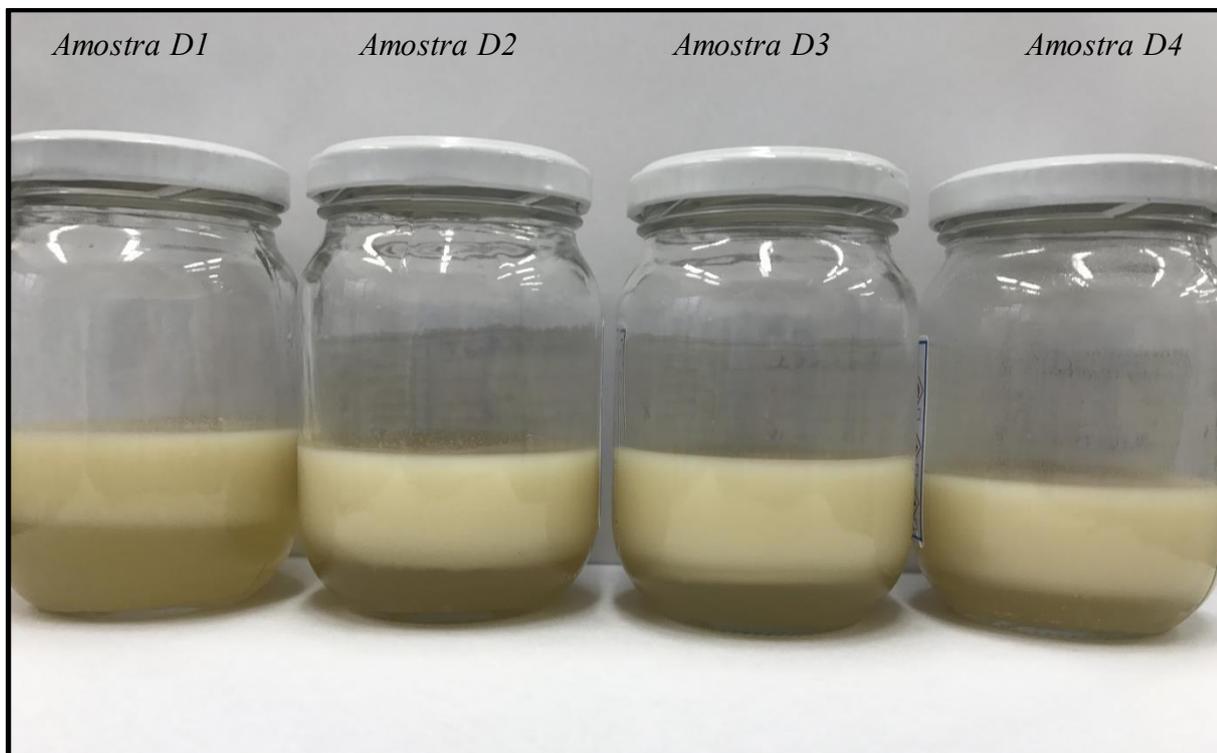
Fonte: Autor, 2017.

Figura 76 - Amostra C - Dia 30



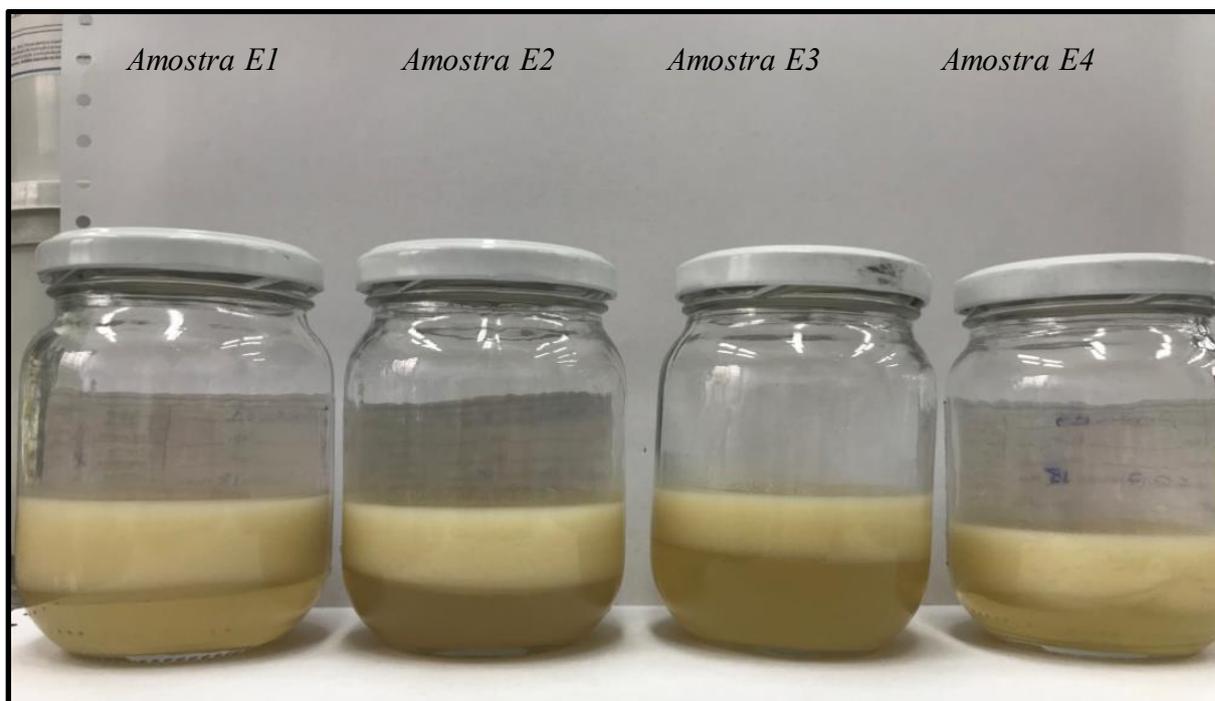
Fonte: Autor, 2017.

Figura 77 - Amostra D - Dia 30



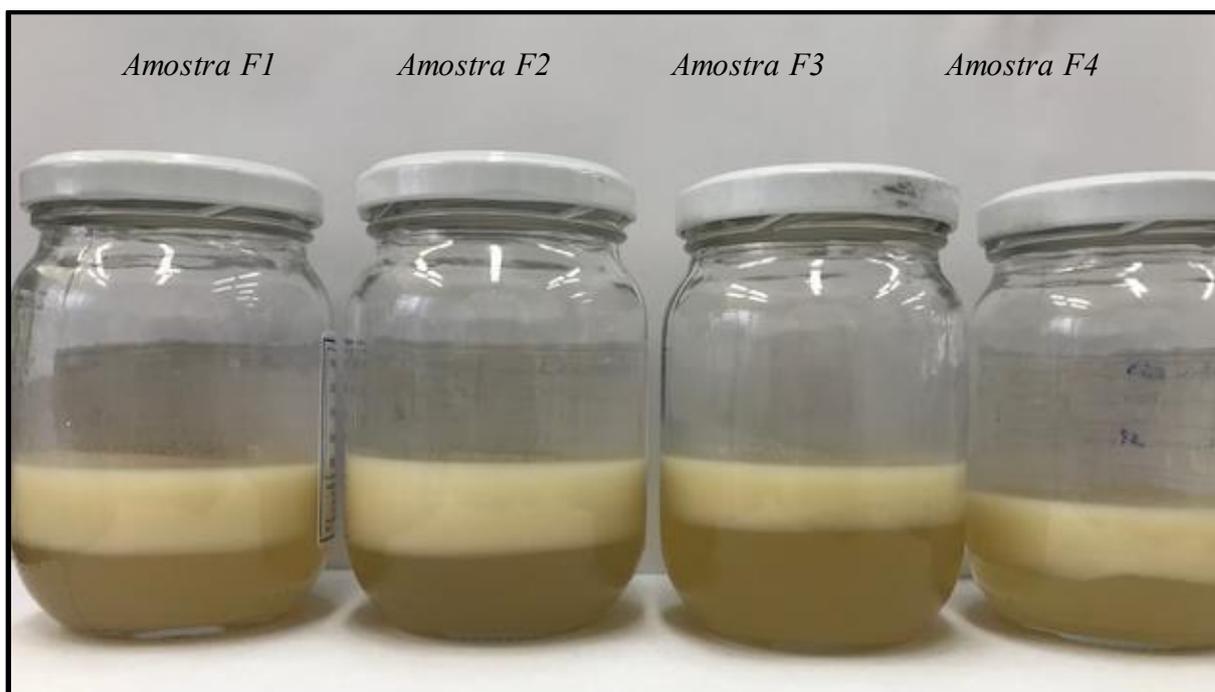
Fonte: Autor, 2017.

Figura 78 - Amostra E - Dia 30



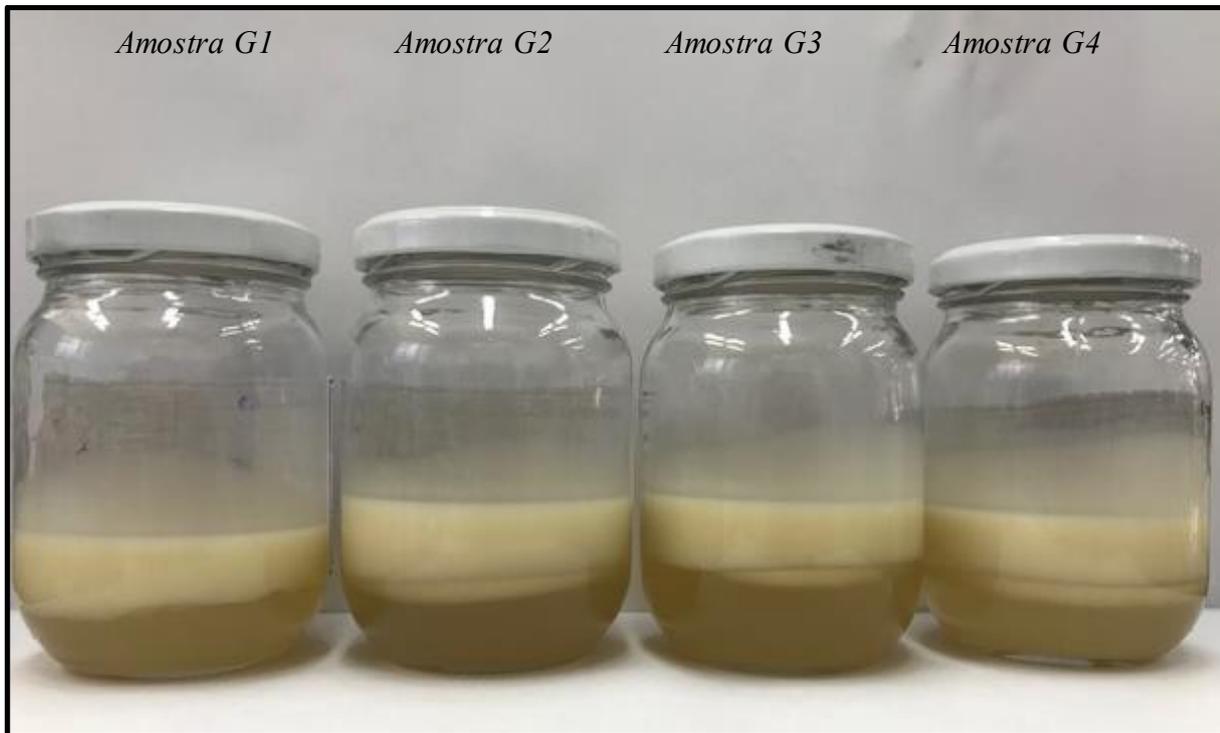
Fonte: Autor, 2017.

Figura 79 - Amostra F - Dia 30



Fonte: Autor, 2017.

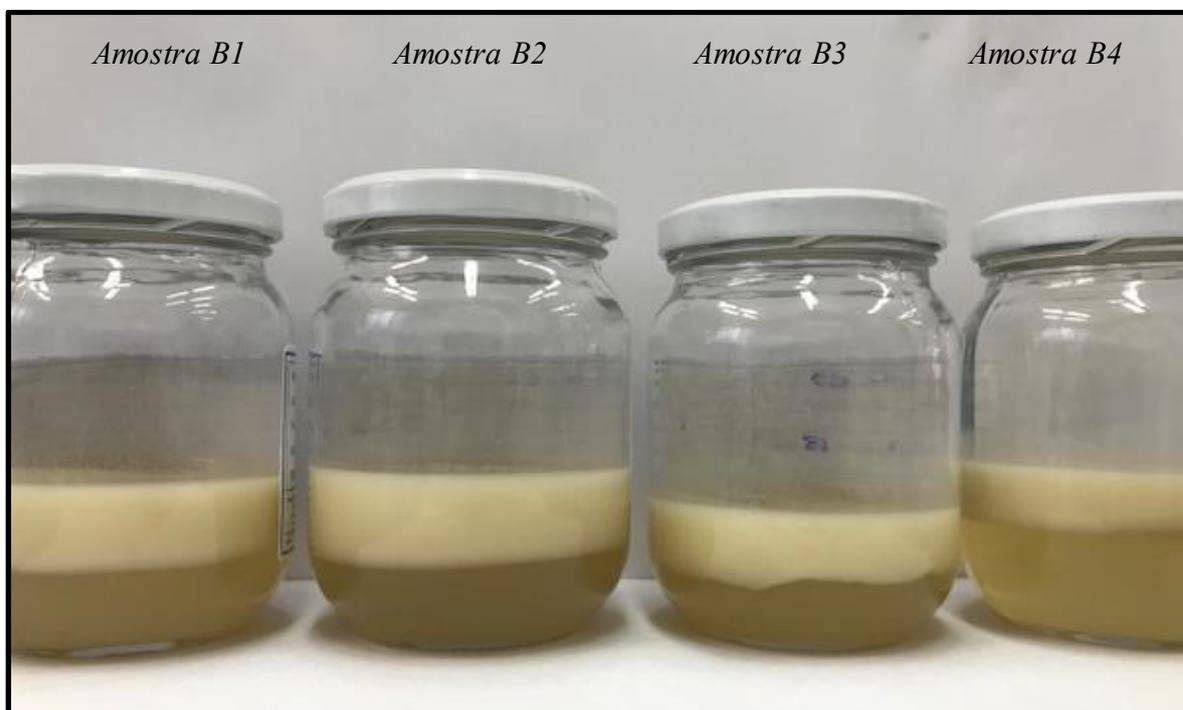
Figura 80 - Amostra G - Dia 30



Fonte: Autor, 2017.

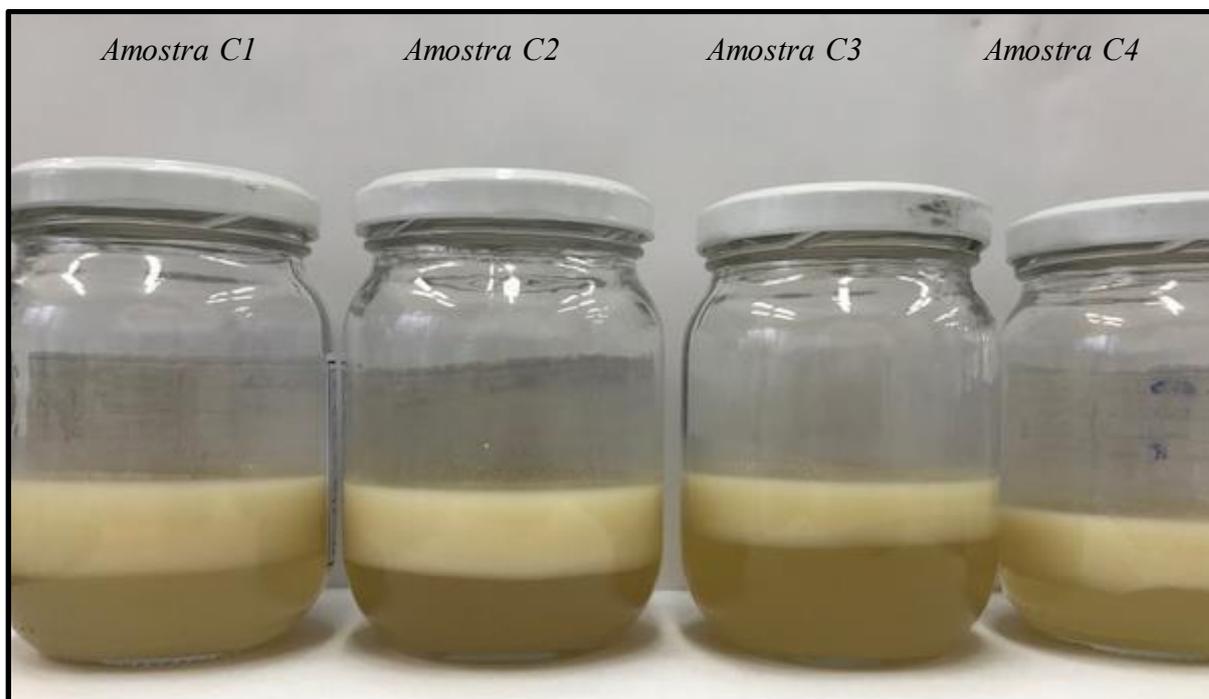
ESTABILIDADE DO VERNIZ LÍQUIDO APÓS 16H

Figura 81 - Estabilidade Amostra B



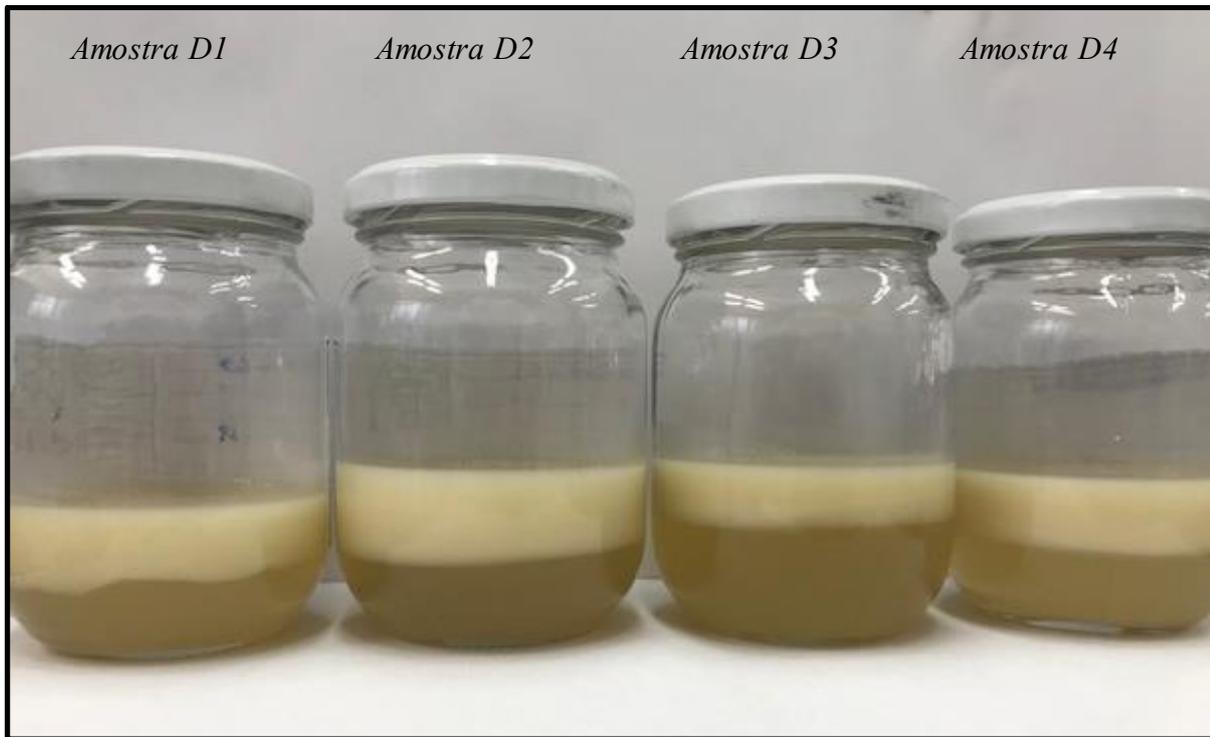
Fonte: Autor, 2017.

Figura 82 - Estabilidade Amostra C



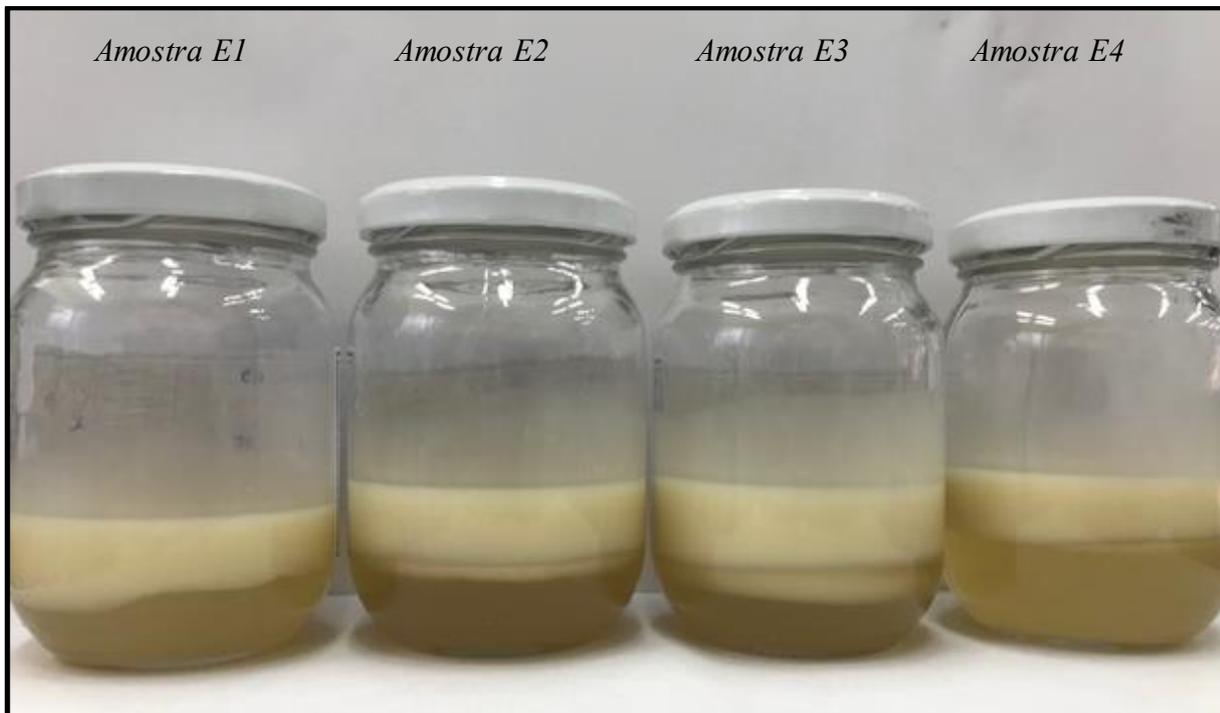
Fonte: Autor, 2017.

Figura 83 - Estabilidade Amostra D



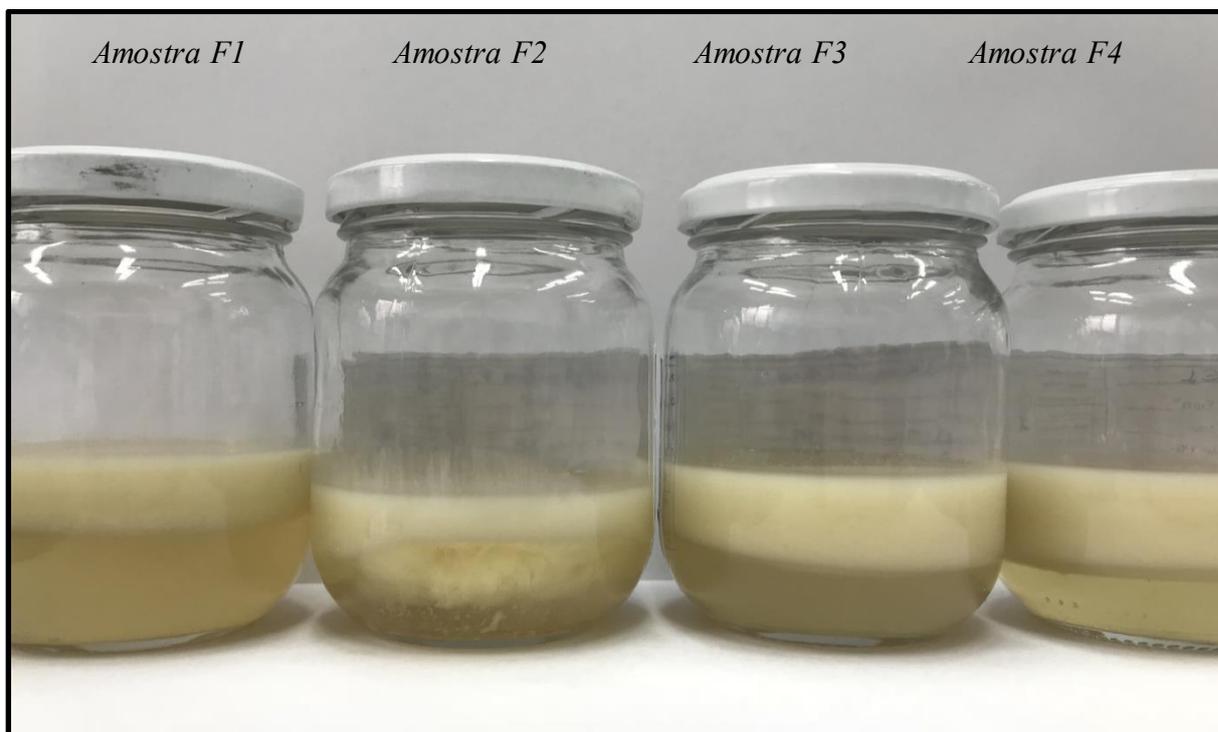
Fonte: Autor, 2017.

Figura 84 - Estabilidade Amostra E



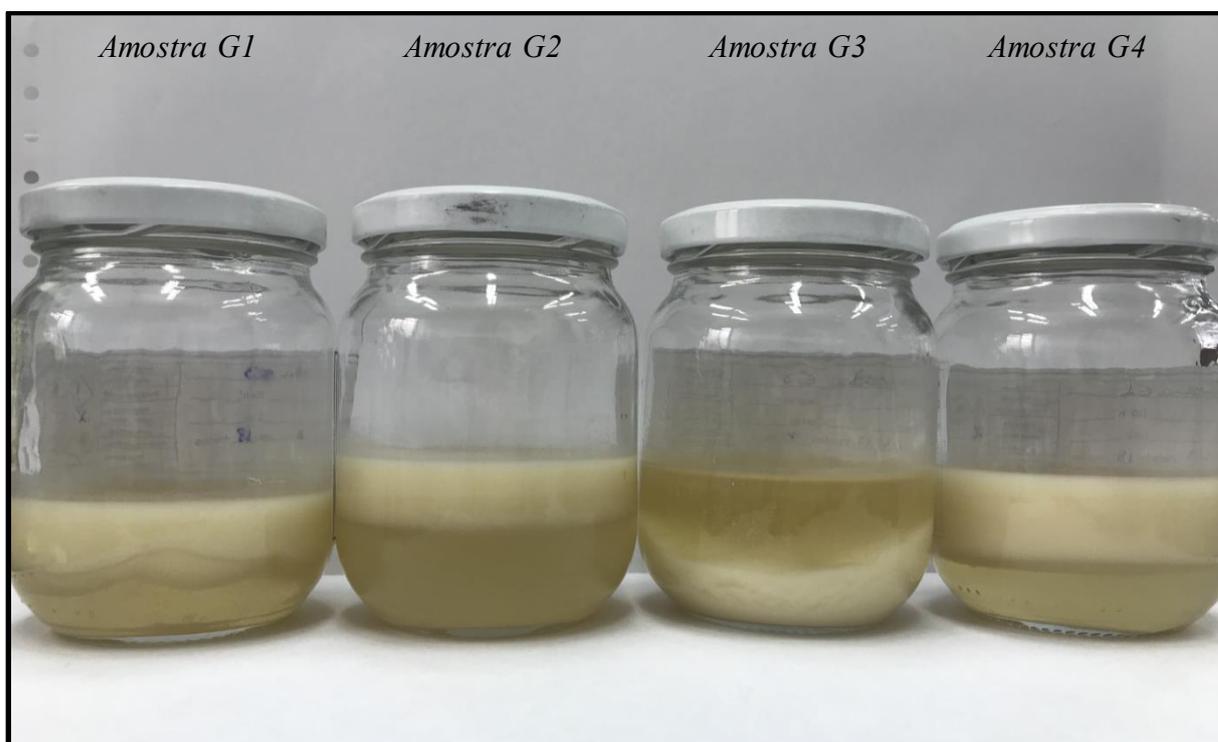
Fonte: Autor, 2017.

Figura 85 - Estabilidade Amostra F



Fonte: Autor, 2017.

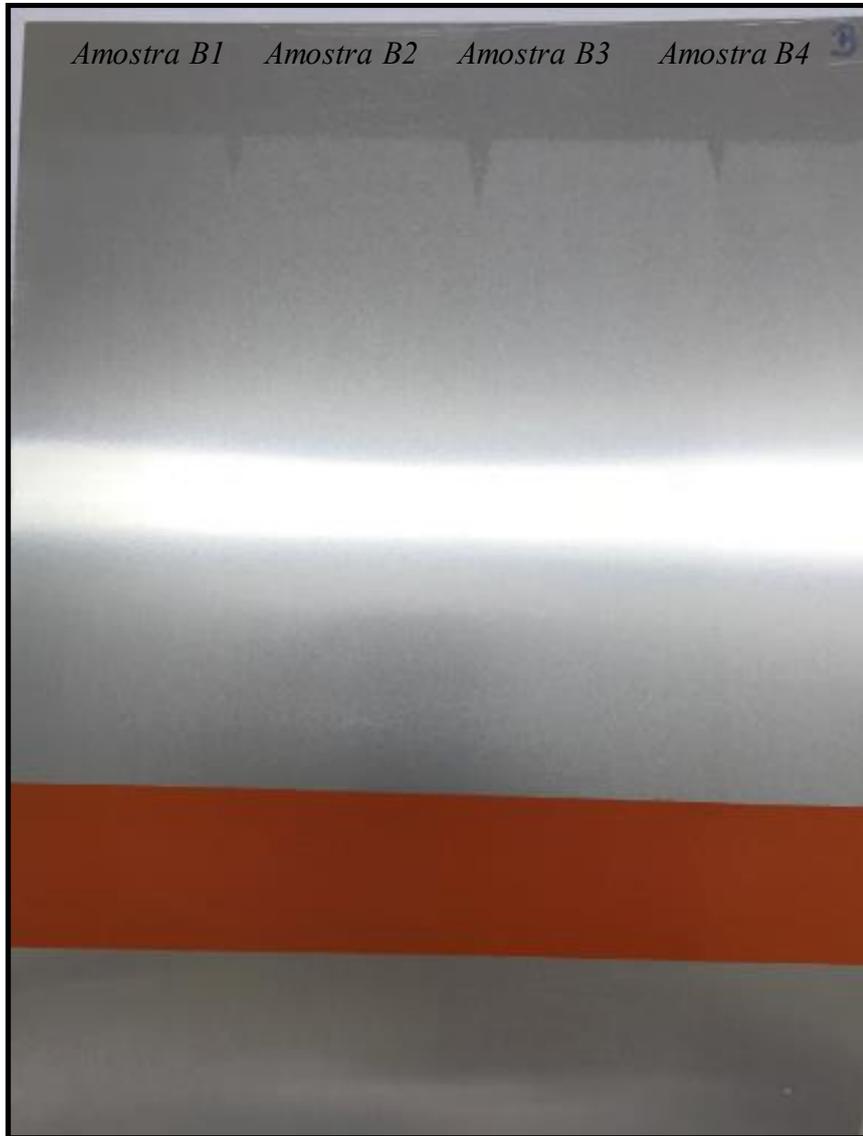
Figura 86 - Estabilidade Amostra G



Fonte: Autor, 2017.

ASPECTO DO FILME APLICADO

Figura 87 - Aspecto Amostra B



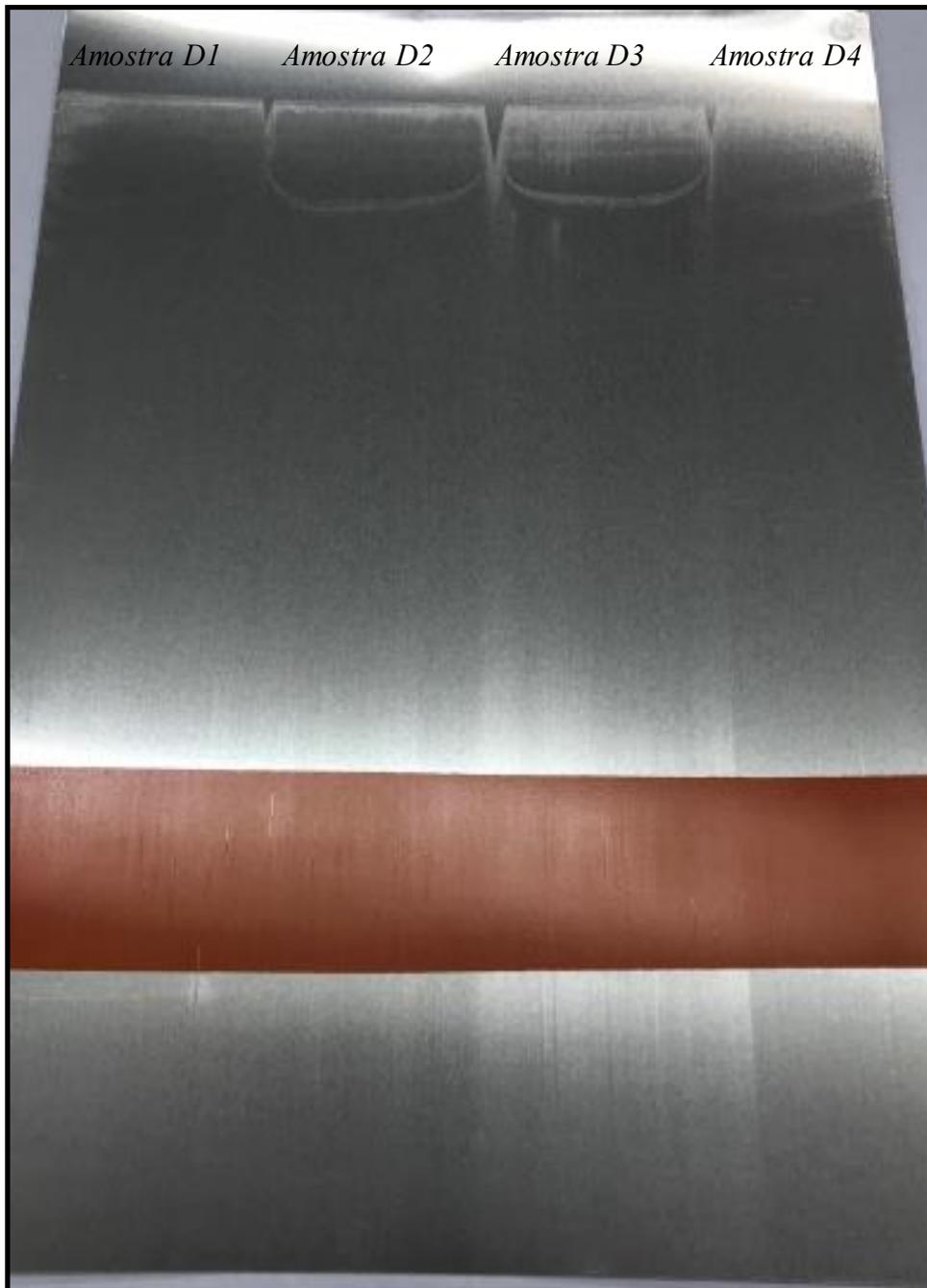
Fonte: Autor, 2017.

Figura 88 - Aspecto Amostra C



Fonte: Autor, 2017.

Figura 89 - Aspecto Amostra D



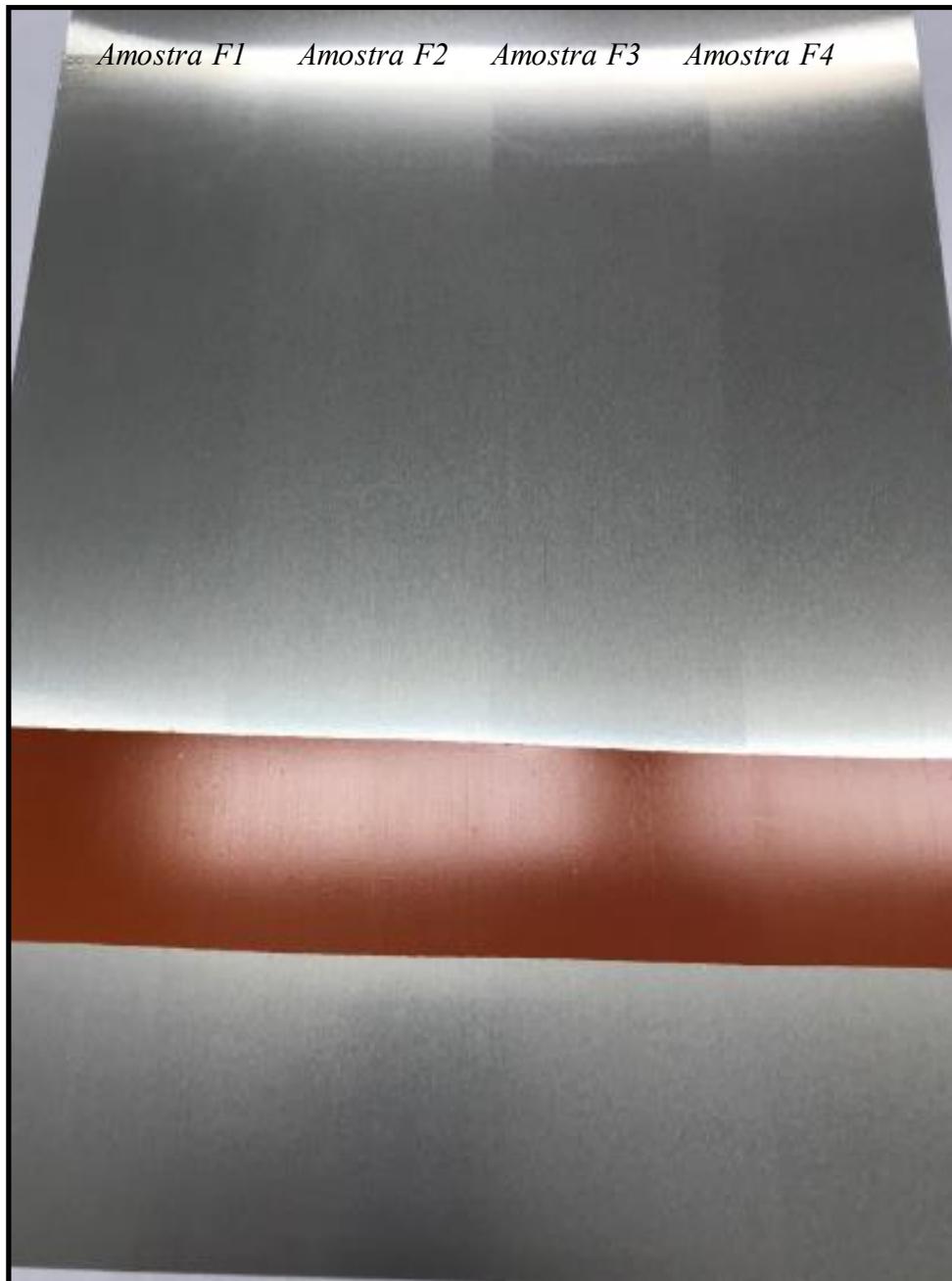
Fonte: Autor, 2017.

Figura 90 - Aspecto Amostra E



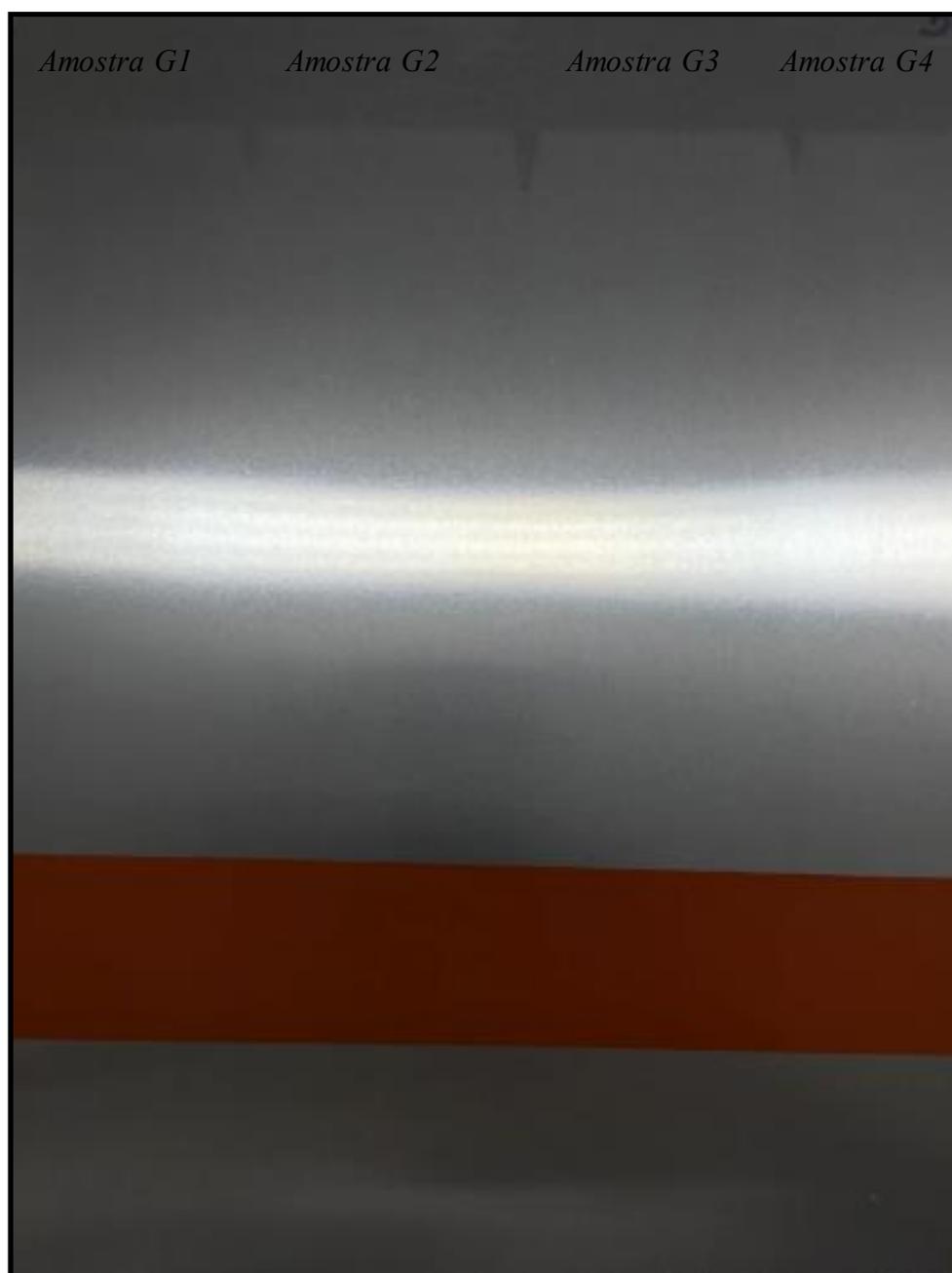
Fonte: Autor, 2017.

Figura 91 - Aspecto Amostra F



Fonte: Autor, 2017.

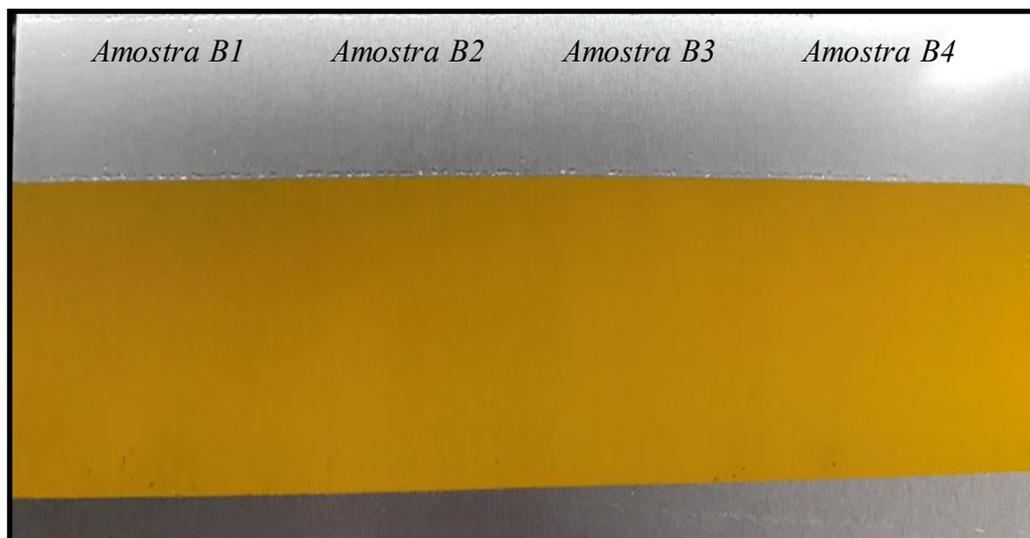
Figura 92 - Aspecto Amostra G



Fonte: Autor, 2017.

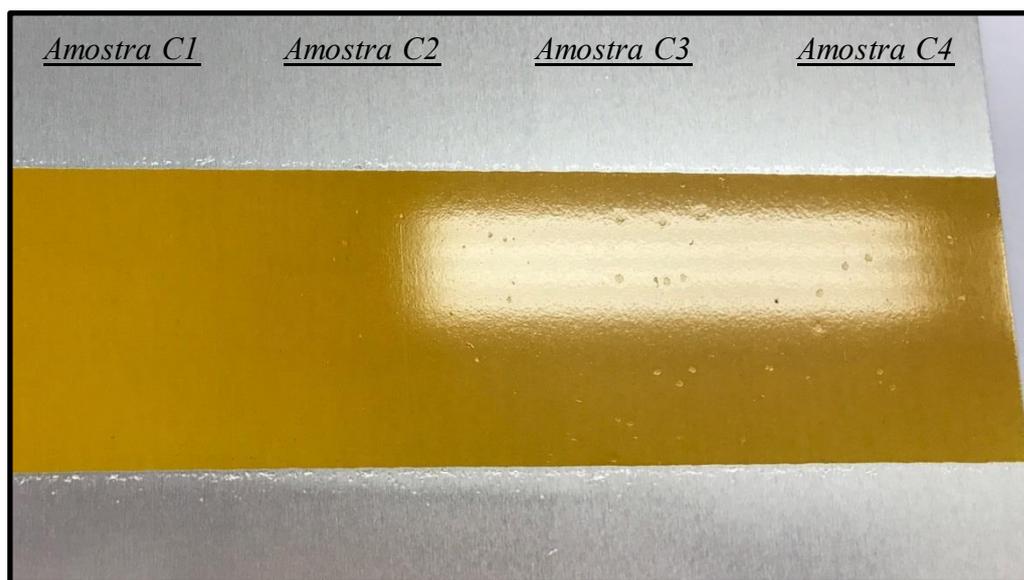
ASPECTO DO FILME APLICADO APÓS ESTABILIDADE ACELERADA

Figura 93 - Estabilidade Amostra B



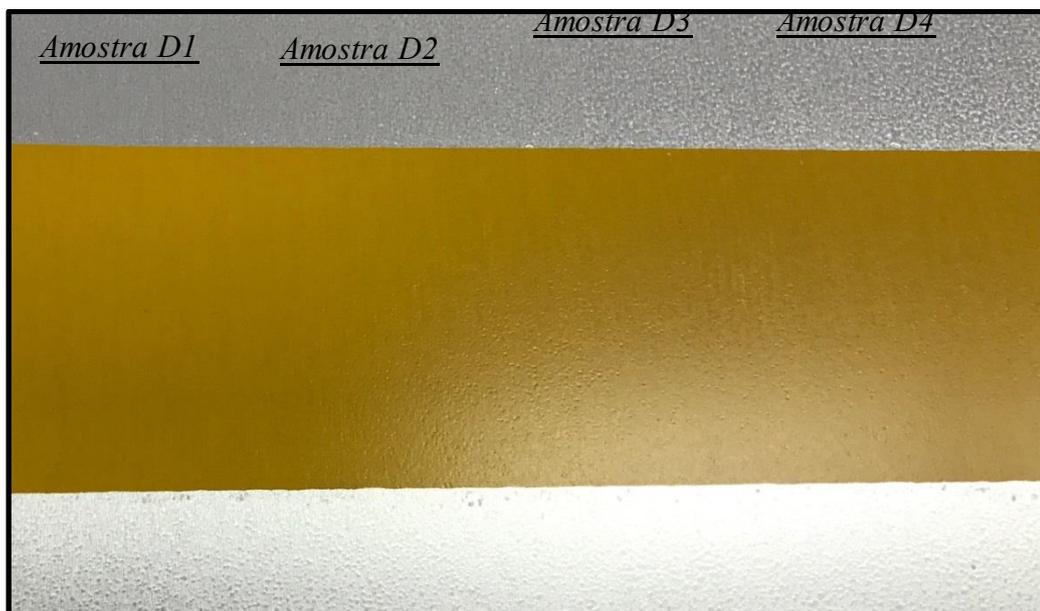
Fonte: Autor, 2017.

Figura 94 - Estabilidade Amostra C



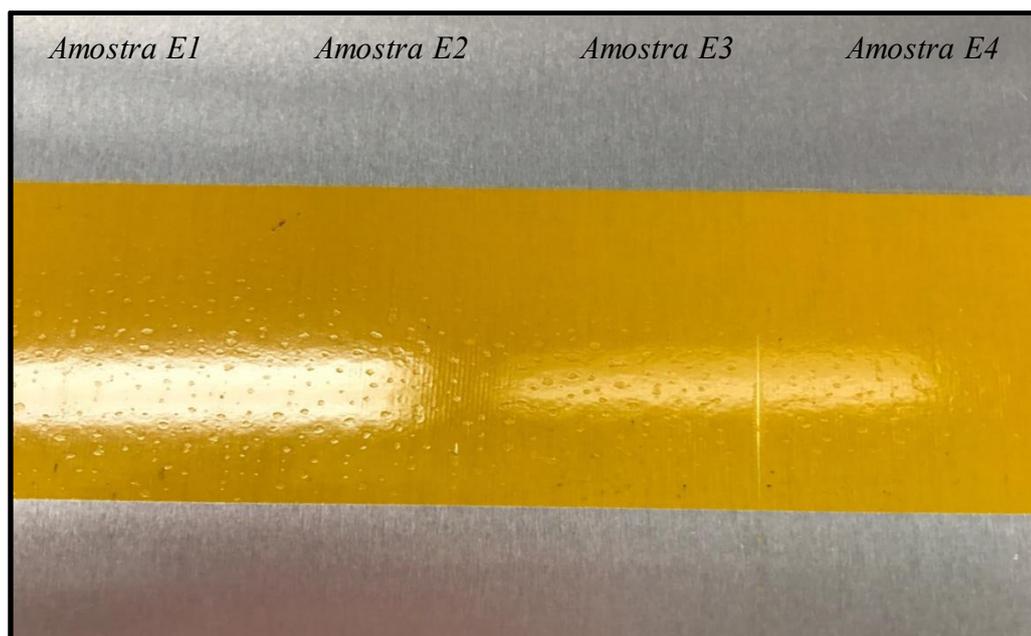
Fonte: Autor, 2017.

Figura 95 - Estabilidade Amostra D



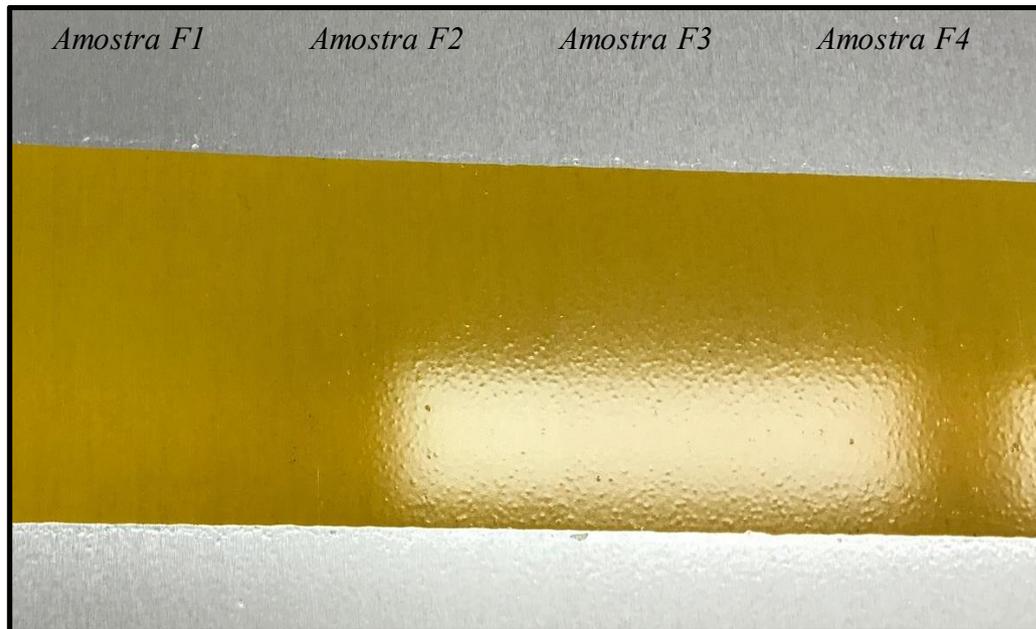
Fonte: Autor, 2017.

Figura 96 - Estabilidade Amostra E



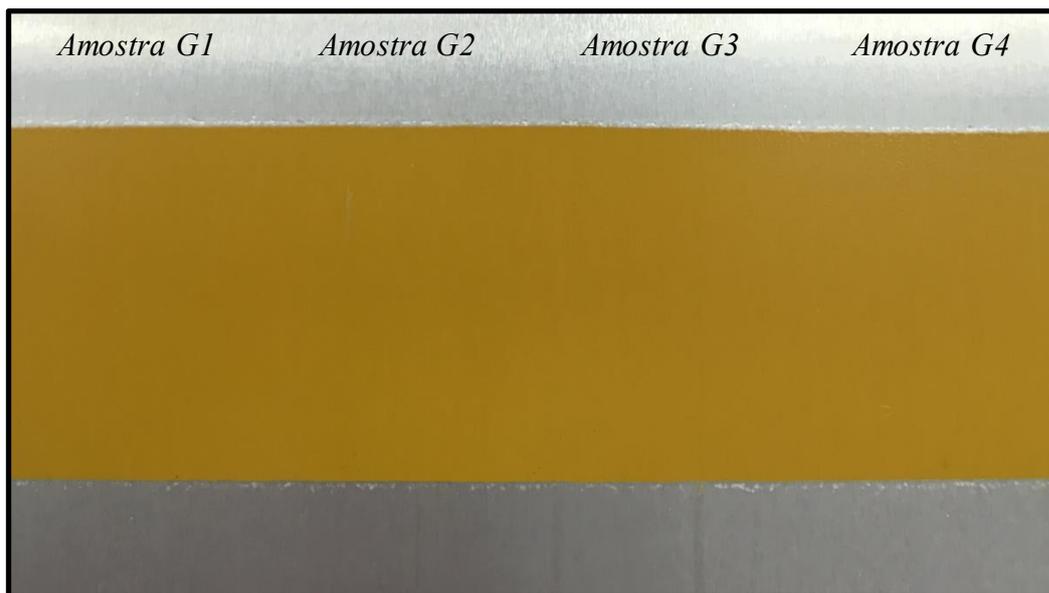
Fonte: Autor, 2017.

Figura 97 - Estabilidade Amostra F



Fonte: Autor, 2017.

Figura 98 - Estabilidade Amostra G



Fonte: Autor, 2017.

DETERMINAÇÃO DO TACK

Figura 99 – Modelo de teste - TACK



Fonte: Autor, 2017.

ADERÊNCIA

Figura 100 - Modelo de teste - Aderência



Fonte: Autor, 2017.

WEDGE BEND

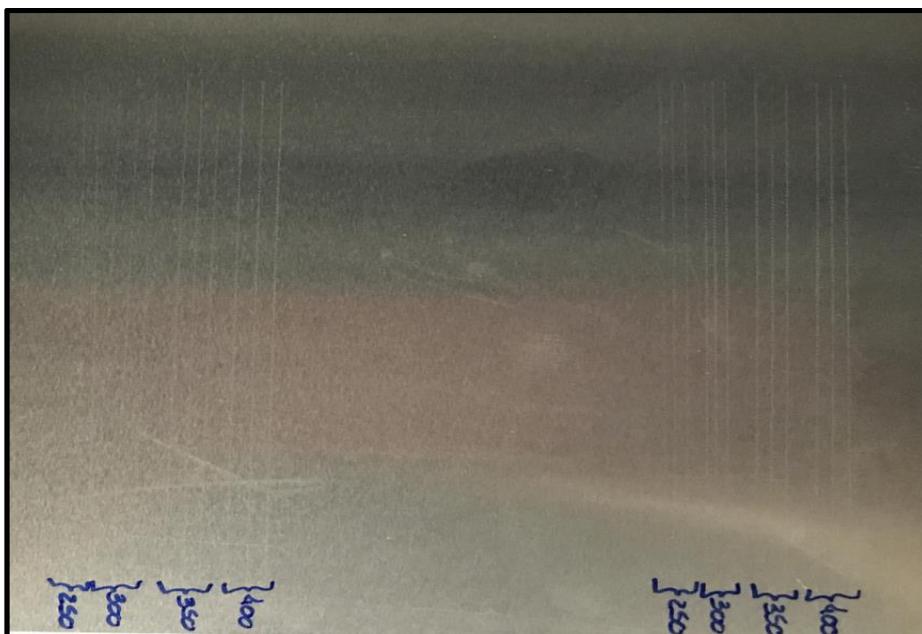
Figura 101 - Modelo de teste – Wedge Bend



Fonte: Autor, 2017.

ESCLERÔMETRO

Figura 102 - Modelo de teste - Esclerômetro



Fonte: Autor, 2017.

SHEEN TEST

Figura 103 - Modelo de teste - Sheen Test



Fonte: Autor, 2017.

ALTEK

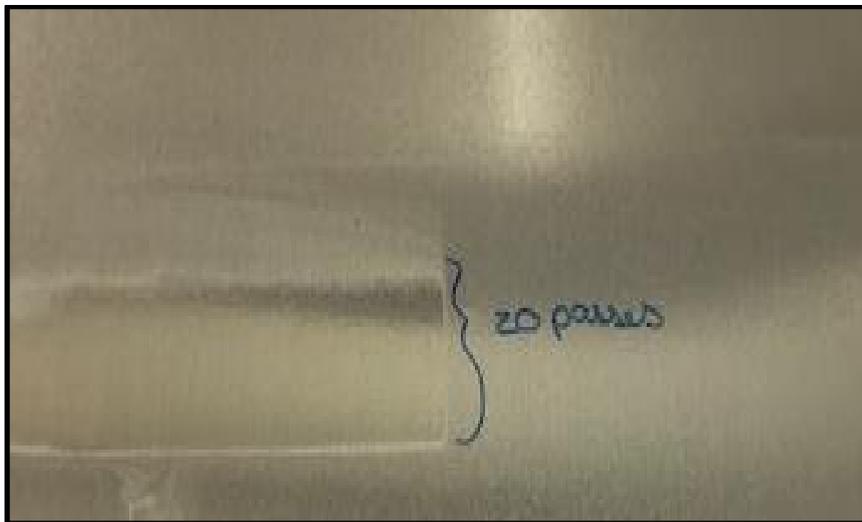
Figura 104 - Modelo de teste ALTEK



Fonte: Autor, 2017.

RESISTÊNCIA A MEK

Figura 105 - Modelo de teste - MEK



Fonte: Autor, 2017.

RESISTÊNCIA A VIOLETA

Figura 106 - Modelo de teste - Violeta



Fonte: Autor, 2017.

PASTEURIZAÇÃO COM CERVEJA / PASTEURIZAÇÃO COM DETERGENTE /
PASTEURIZAÇÃO COM ÁGUA

Figura 107 - Modelo de teste - Pasteurização

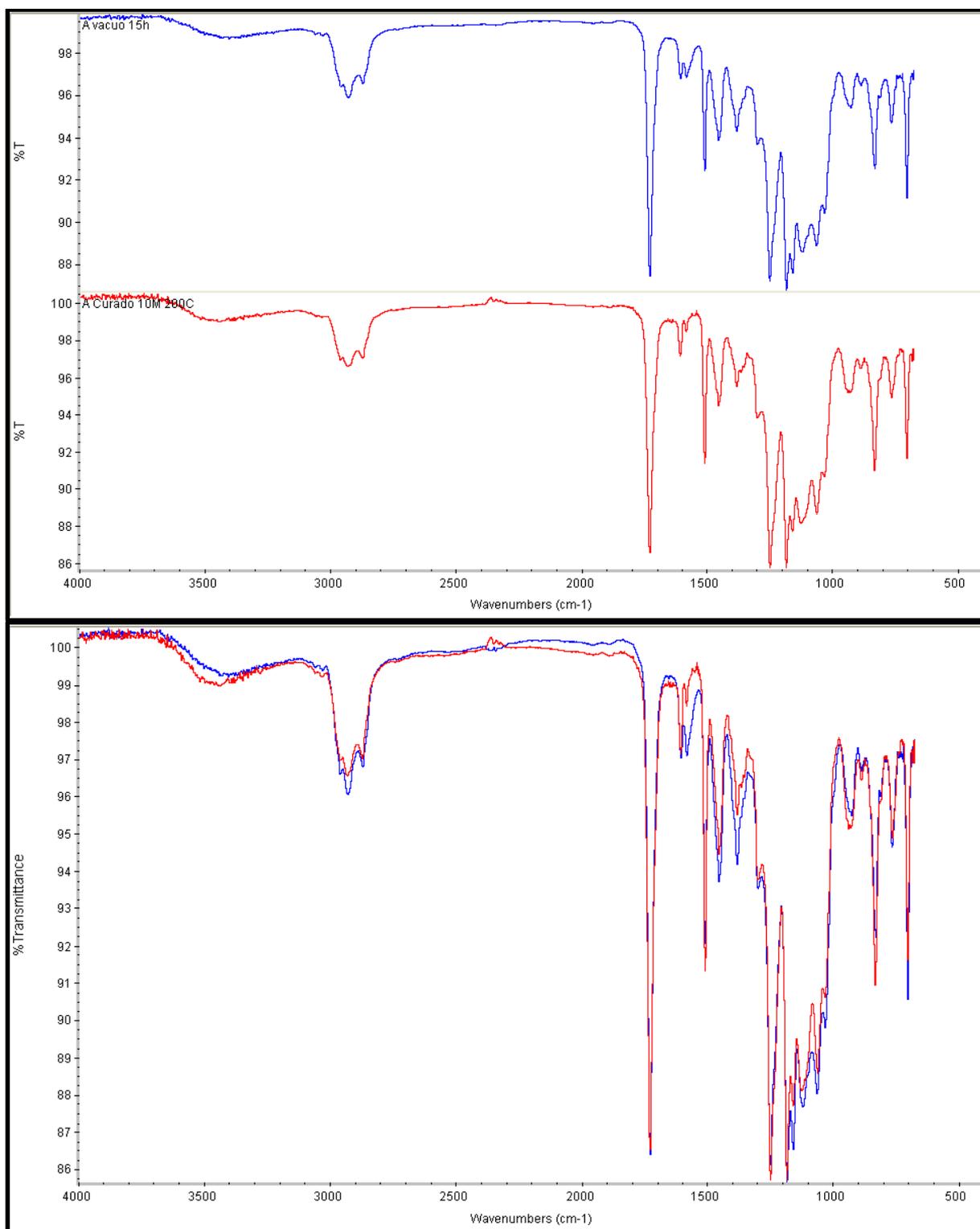


Fonte: Autor, 2017.

APÊNDICE B – RESULTADOS FTIR E DSC

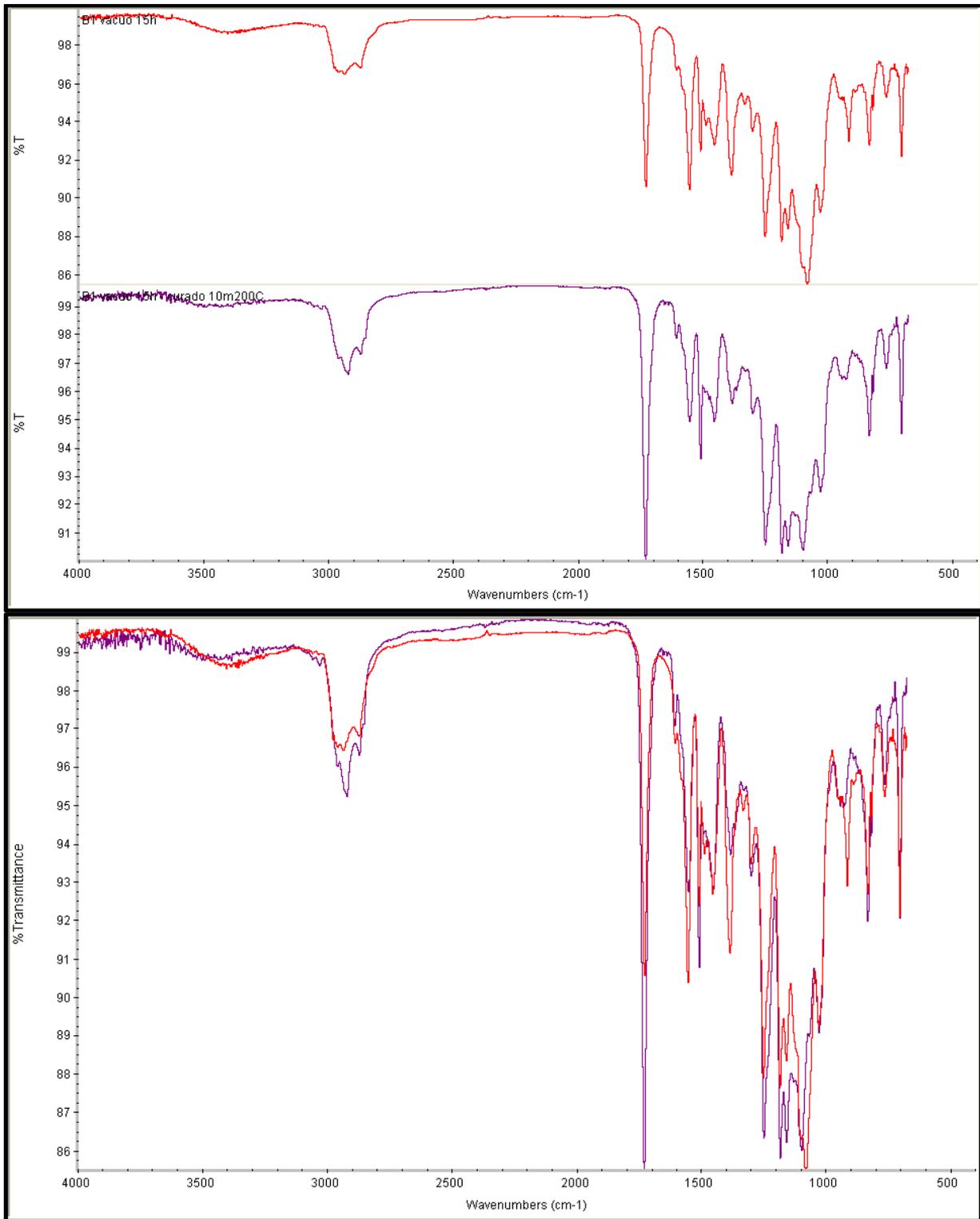
FTIR

Figura 108 - Amostra A vácuo-líquido (azul) x Amostra A vácuo-curado (vermelho)



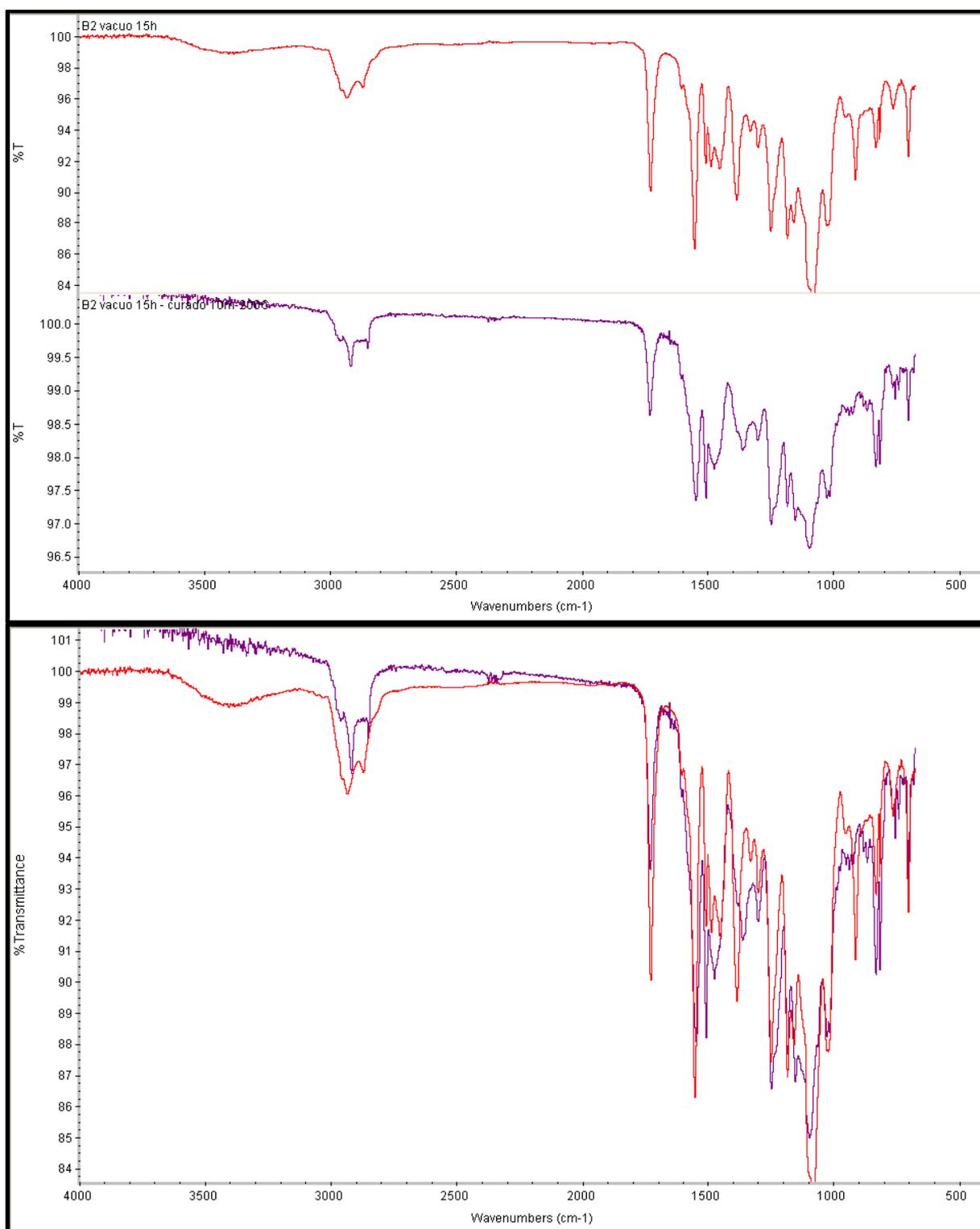
Fonte: Autor, 2018.

Figura 109 - Amostra B1 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B1 vácuo-curado (violeta)



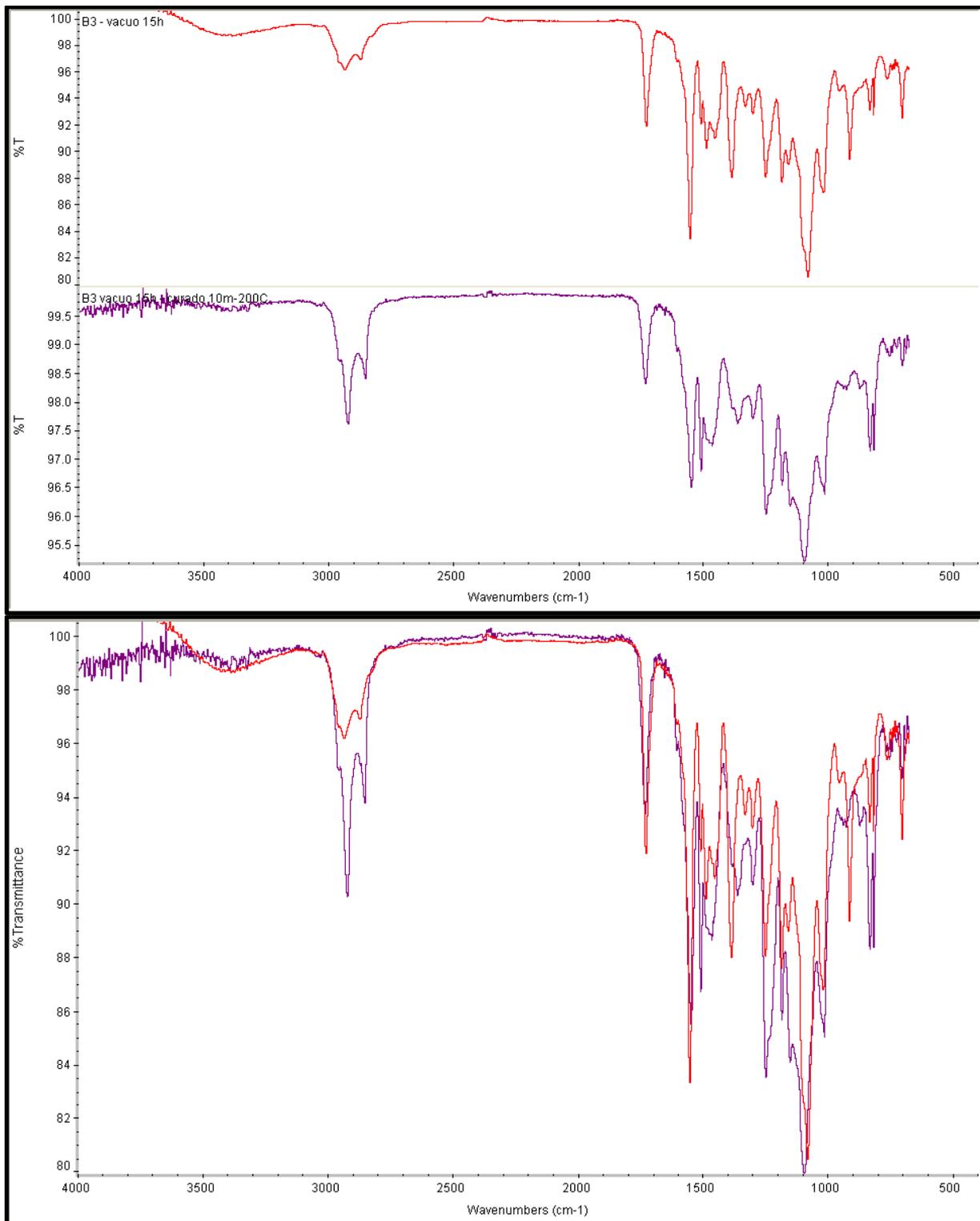
Fonte: Autor, 2018.

Figura 110 - Amostra B2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B2 vácuo-curado (violeta)



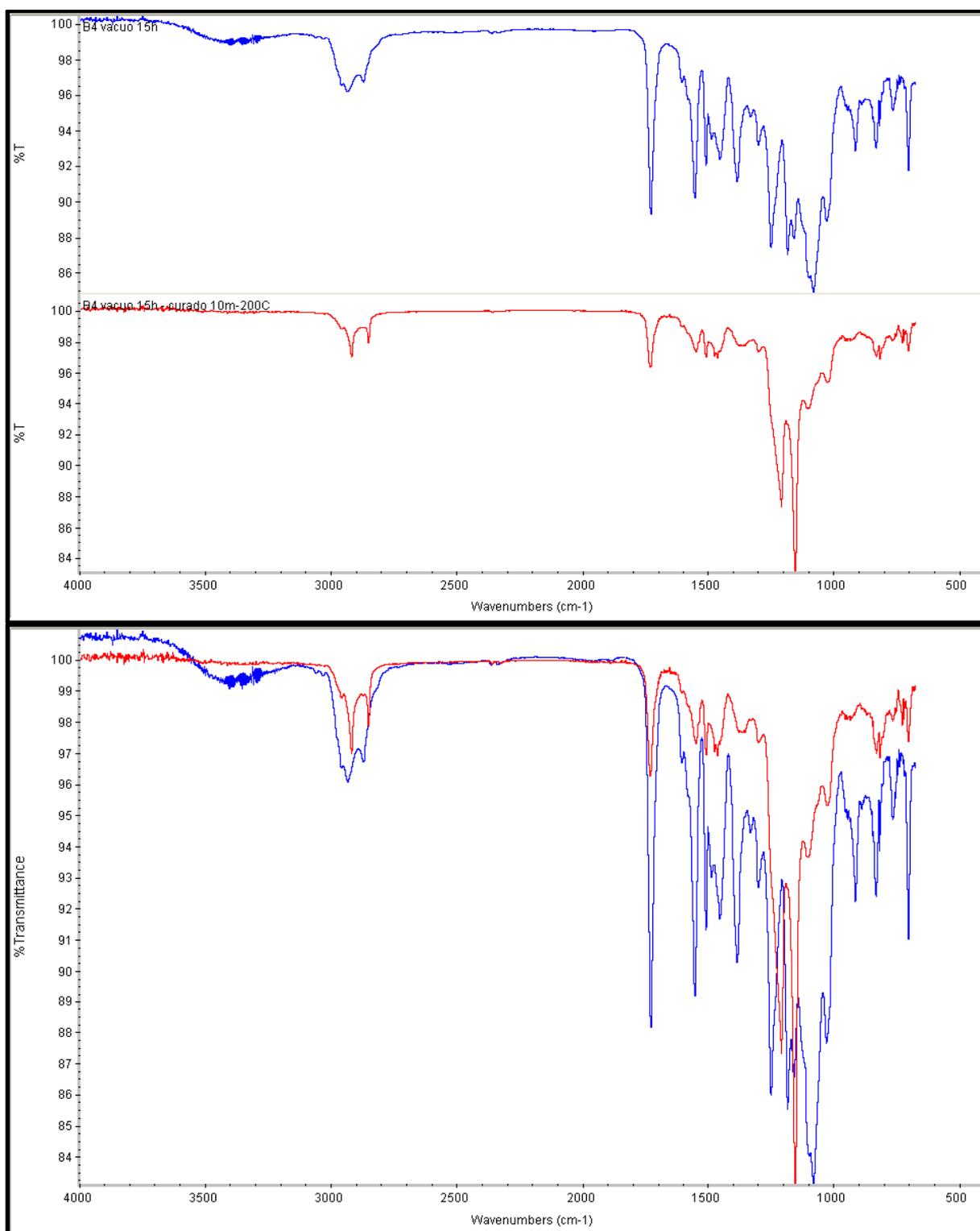
Fonte: Autor, 2018.

Figura 111 - Amostra B3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra B3 vácuo-curado (violeta)



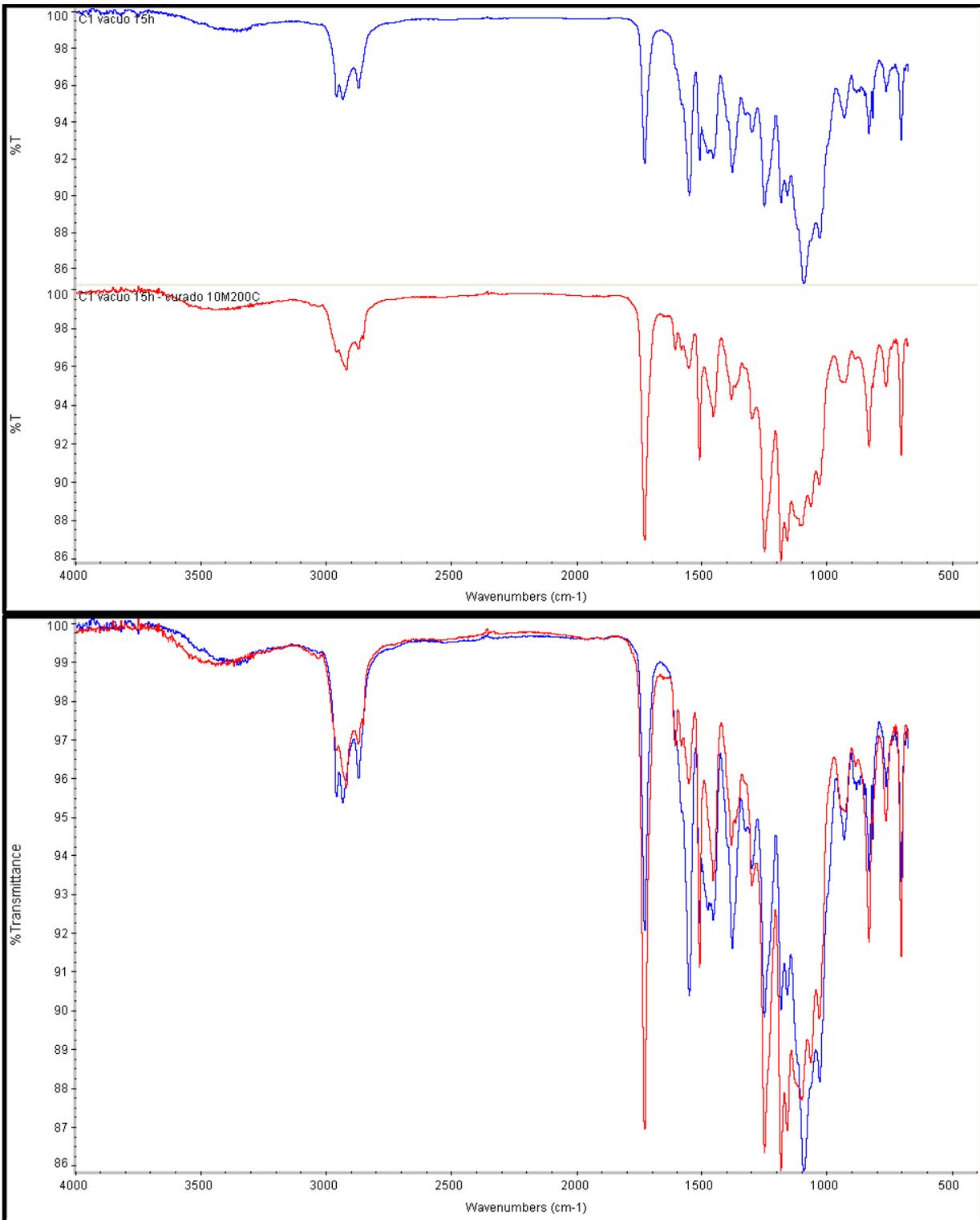
Fonte: Autor, 2018.

Figura 112 - Amostra B4 vácuo-líquido (azul) x Amostra B4 vácuo-curado (vermelho)



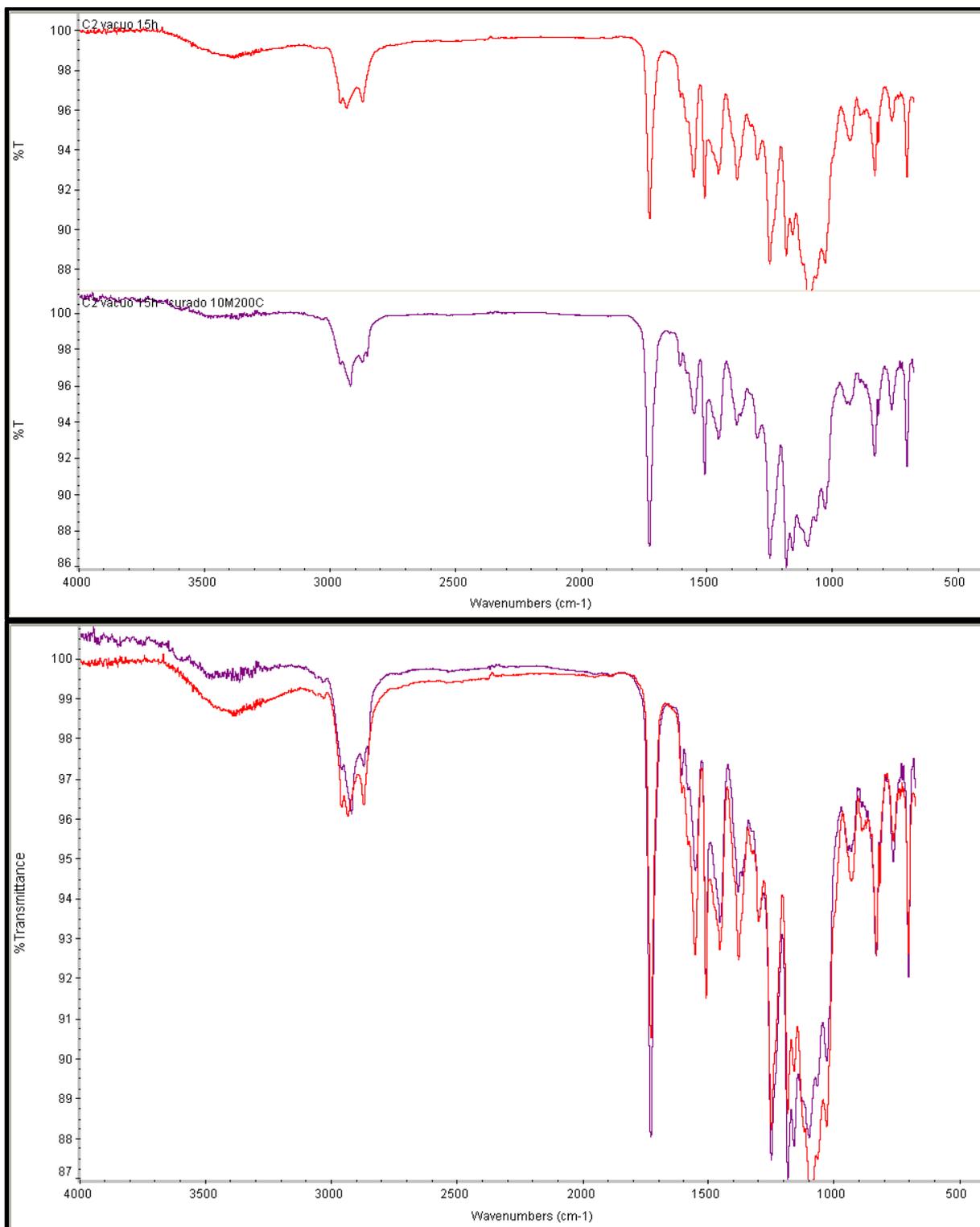
Fonte: Autor, 2018.

Figura 113 - Amostra C1 vácuo-líquido (azul) x Amostra C1 vácuo-curado (vermelho)



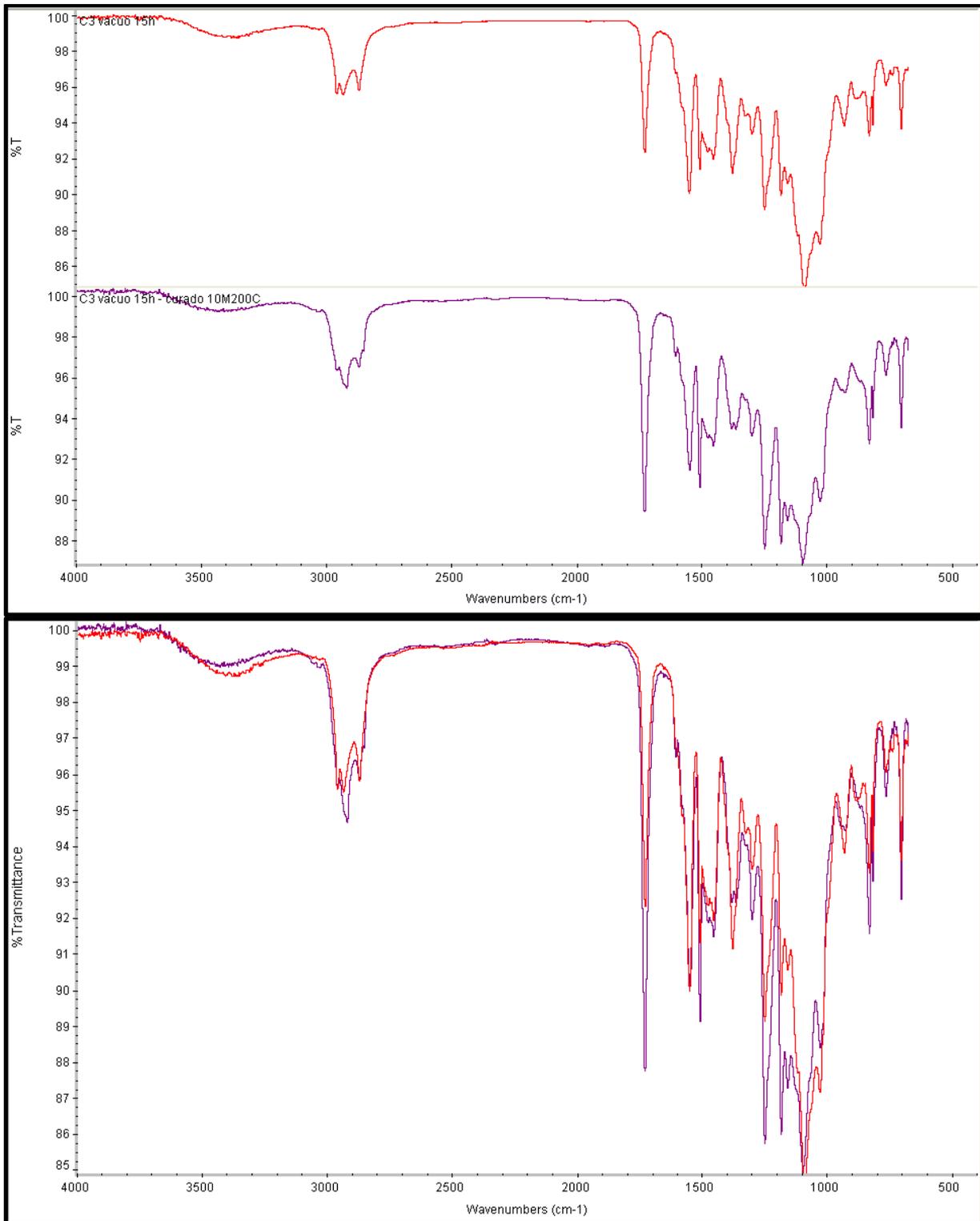
Fonte: Autor, 2018.

Figura 114 - Amostra C2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C2 vácuo-curado (violeta)



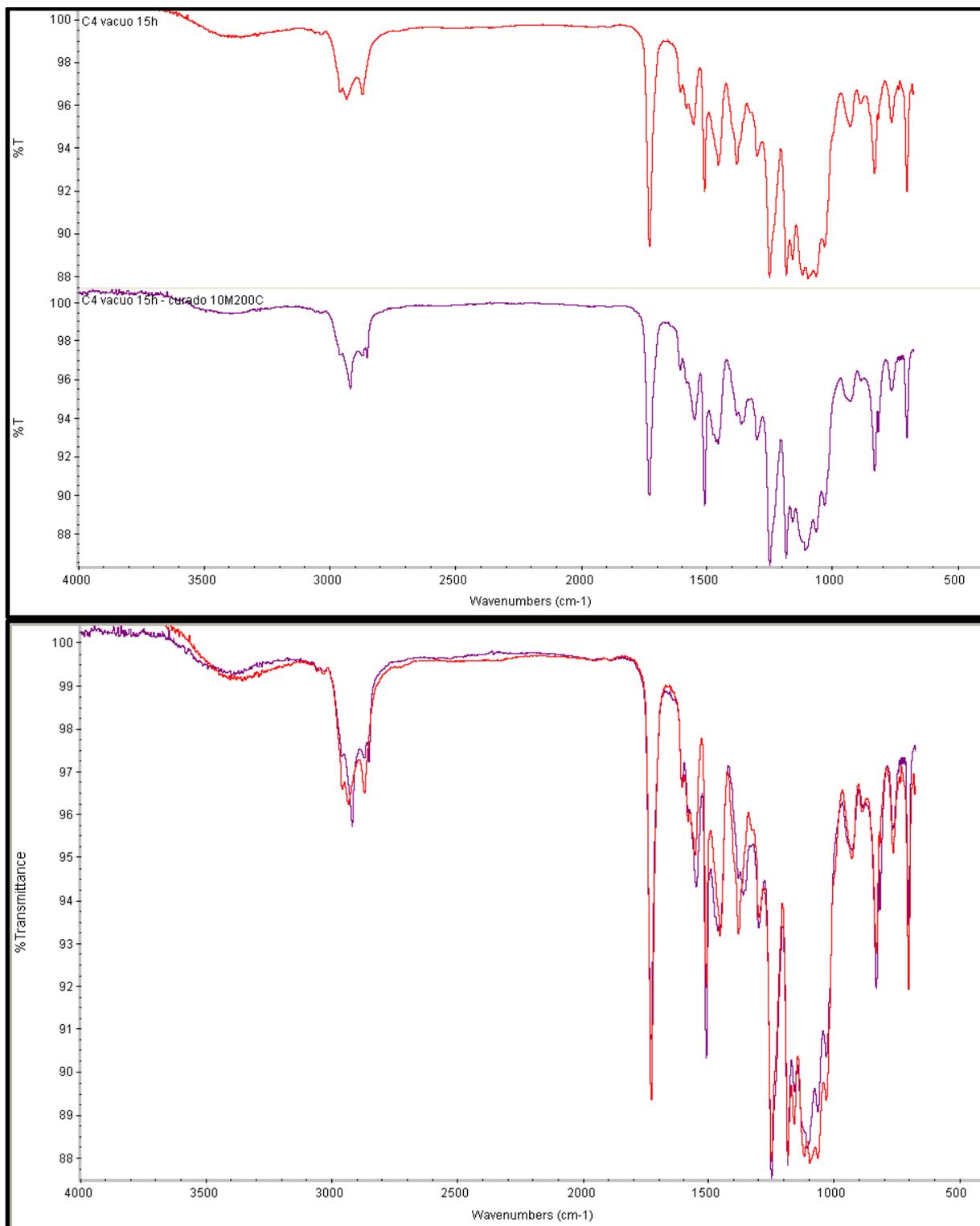
Fonte: Autor, 2018.

Figura 115 - Amostra C3 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C3 vácuo-curado (violeta)



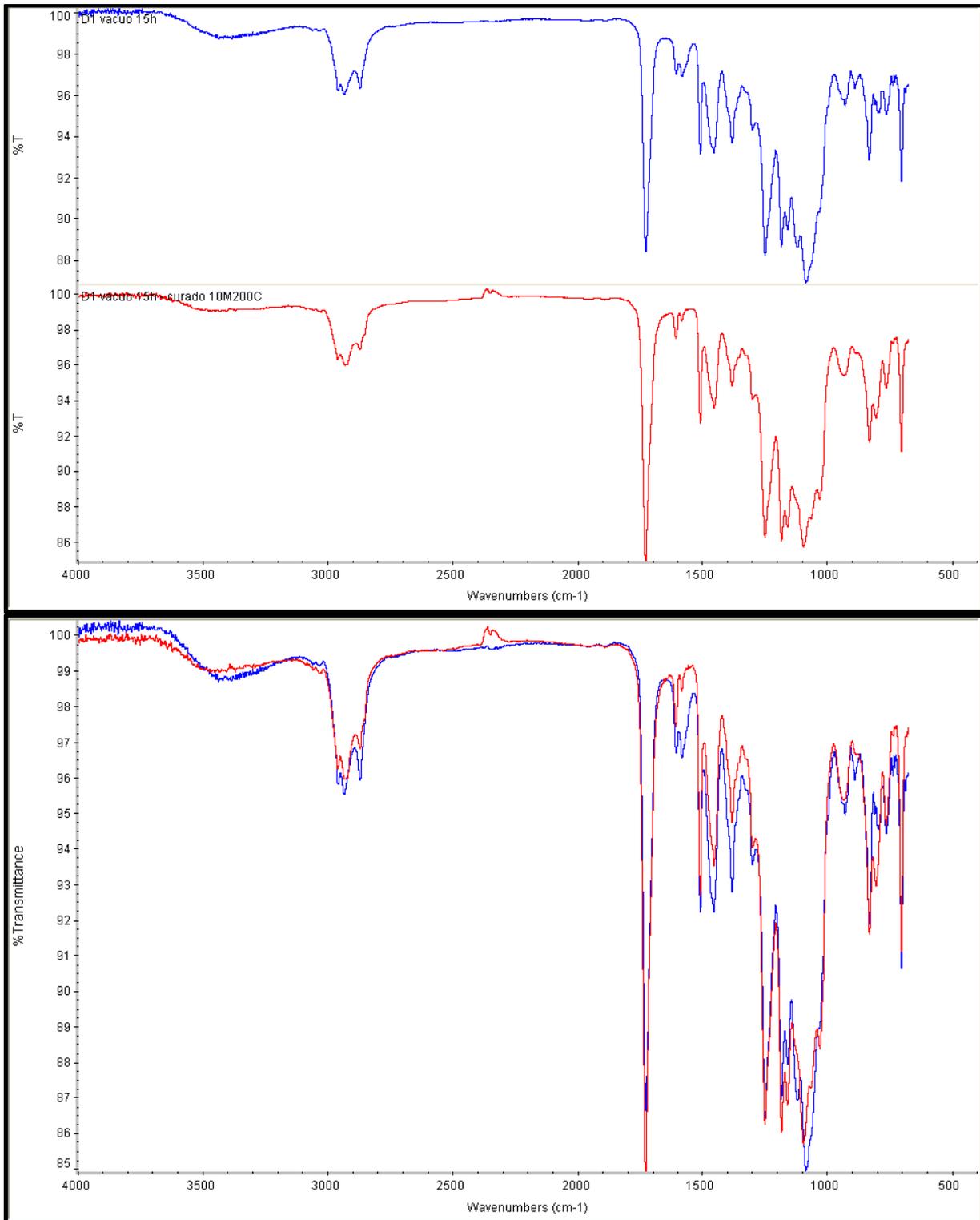
Fonte: Autor, 2018.

Figura 116 - Amostra C4 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra C4 vácuo-curado (violeta)



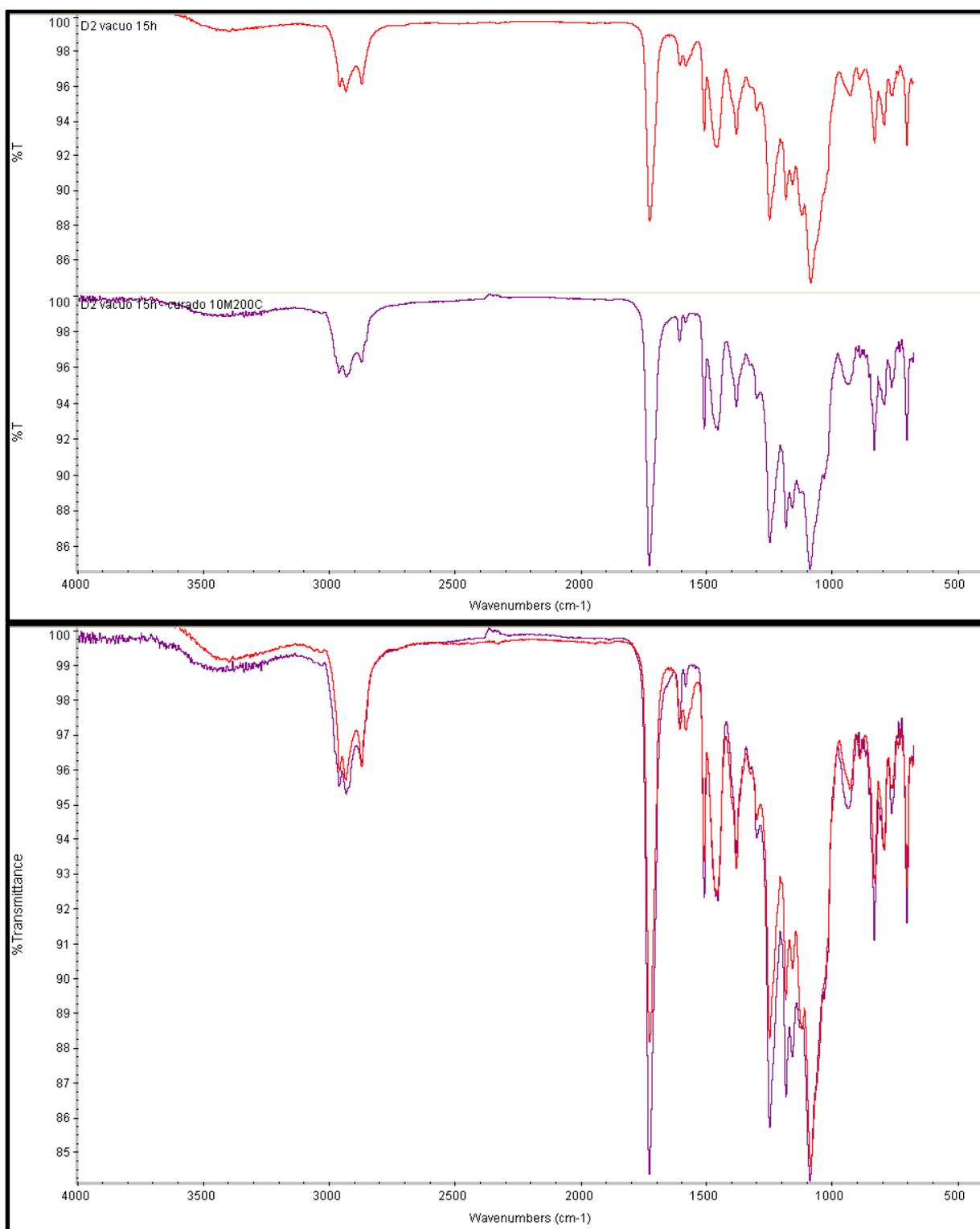
Fonte: Autor, 2018.

Figura 117 - Amostra D1 vácuo-líquido (azul) x Amostra D1 vácuo-curado (vermelho)



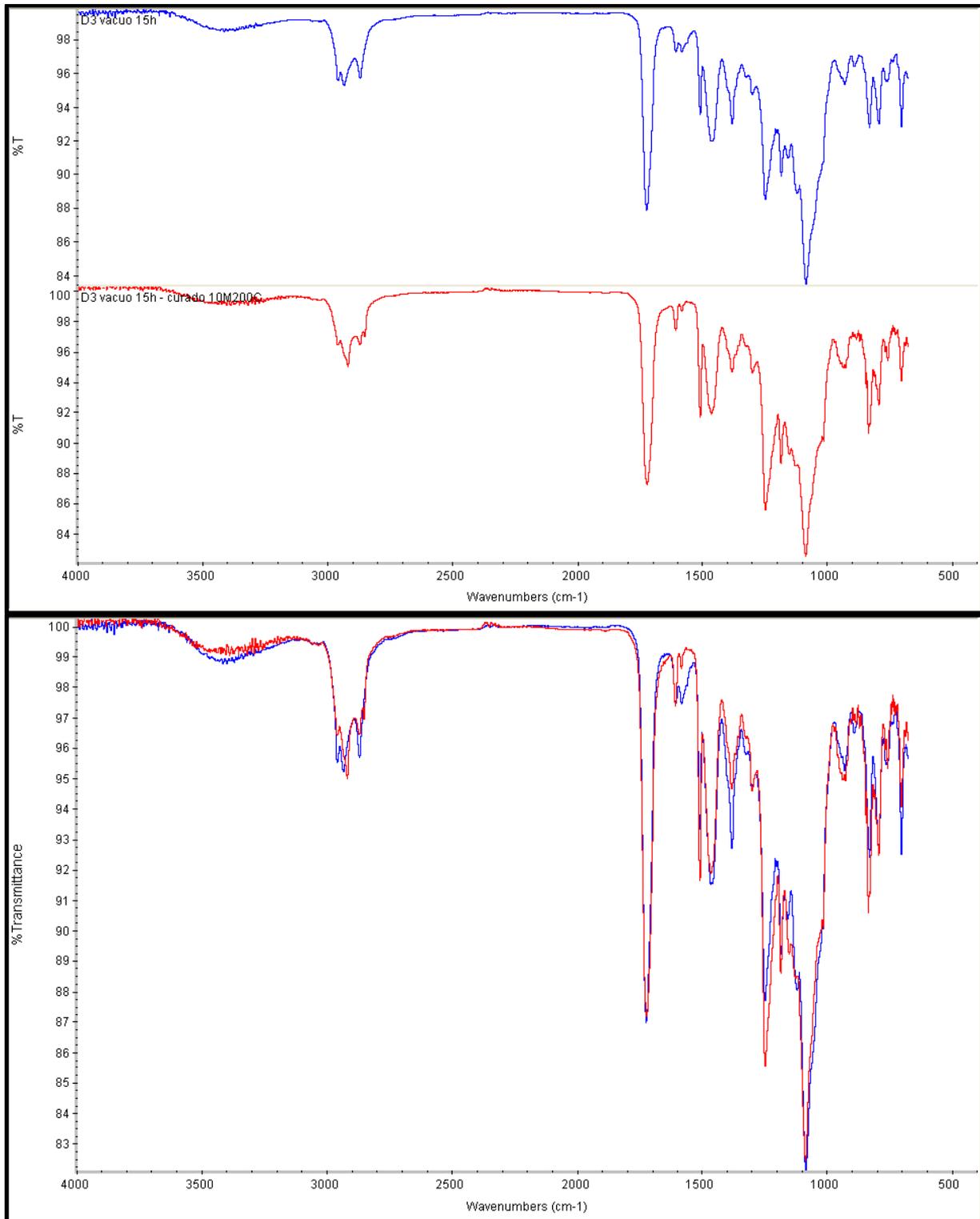
Fonte: Autor, 2018.

Figura 118 - Amostra D2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra D2 vácuo-curado (violeta)



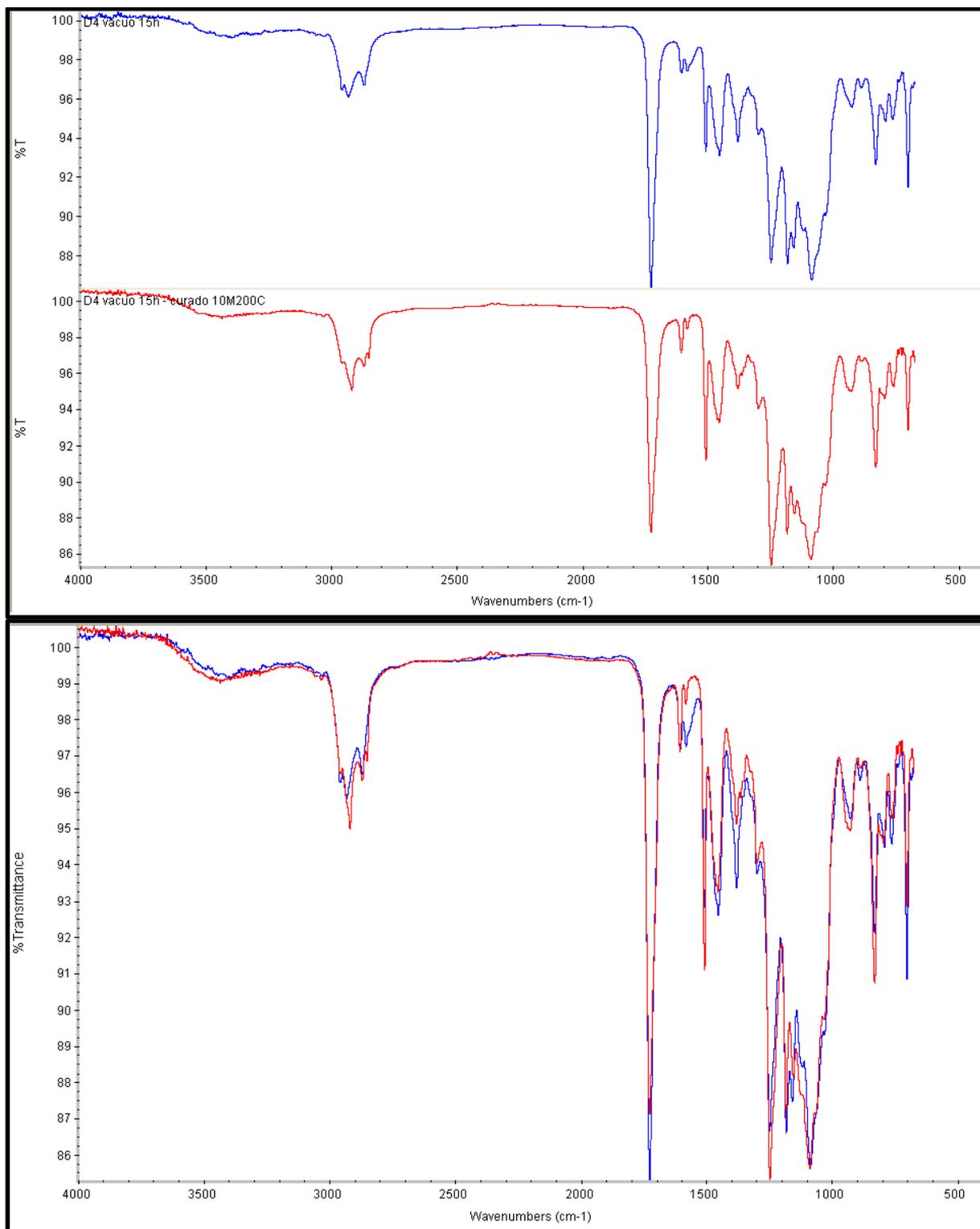
Fonte: Autor, 2018.

Figura 119 - Amostra D3 vácuo-líquido (azul) x Amostra D3 vácuo-curado (vermelho)



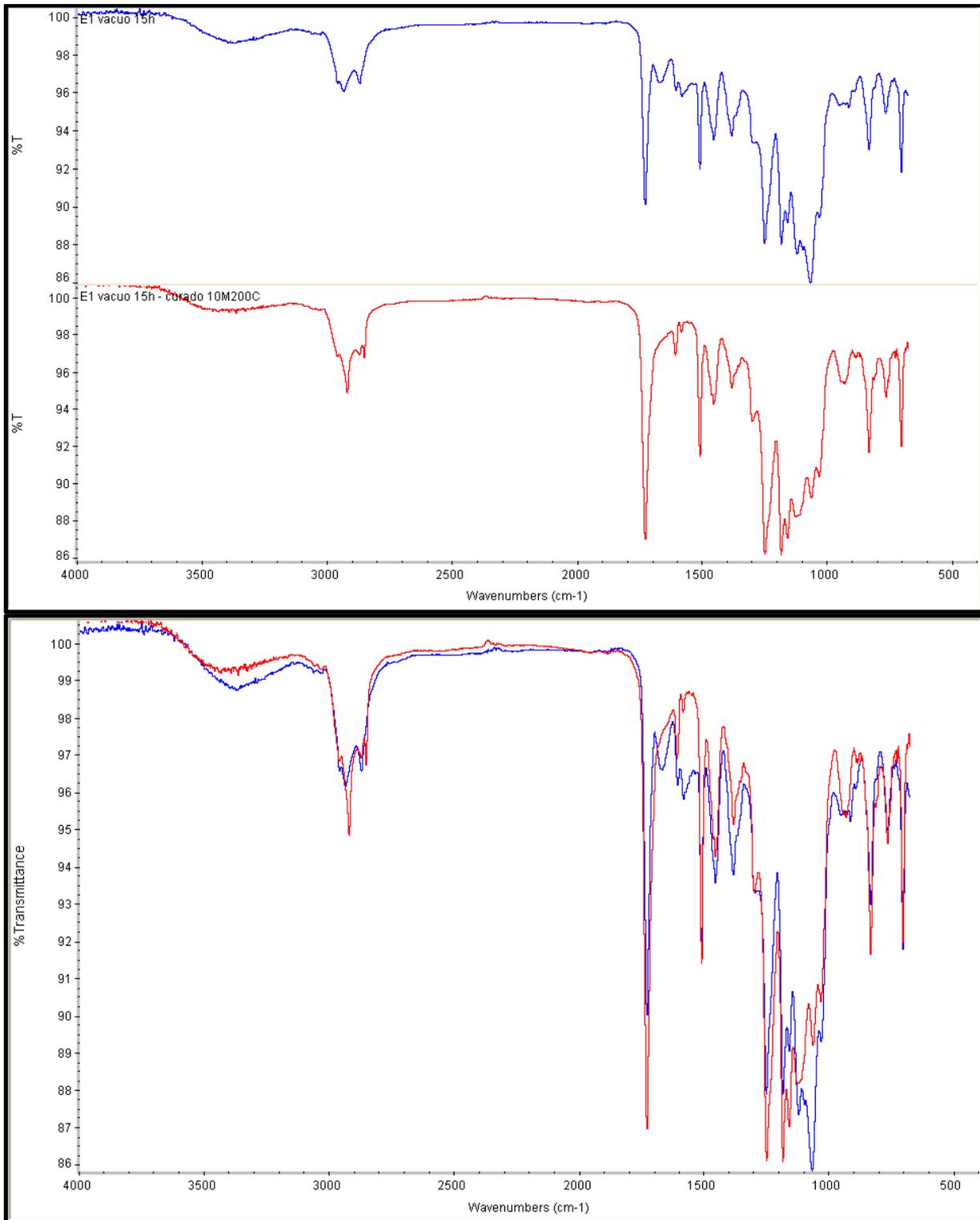
Fonte: Autor, 2018.

Figura 120 - Amostra D4 vácuo-líquido (azul) x Amostra D4 vácuo-curado (vermelho)



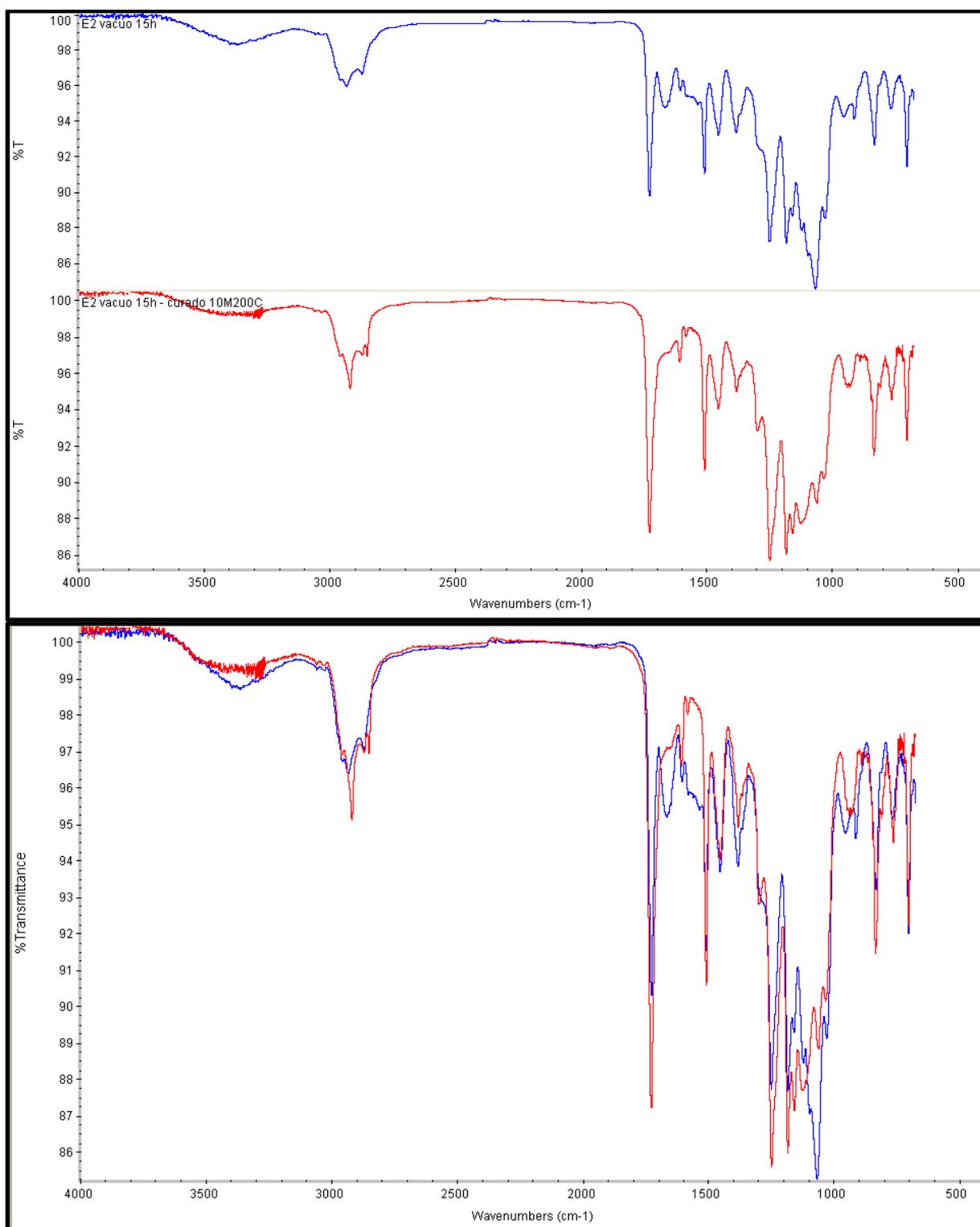
Fonte: Autor, 2018.

Figura 121 - Amostra E1 vácuo-líquido (azul) x Amostra E1 vácuo-curado (vermelho)



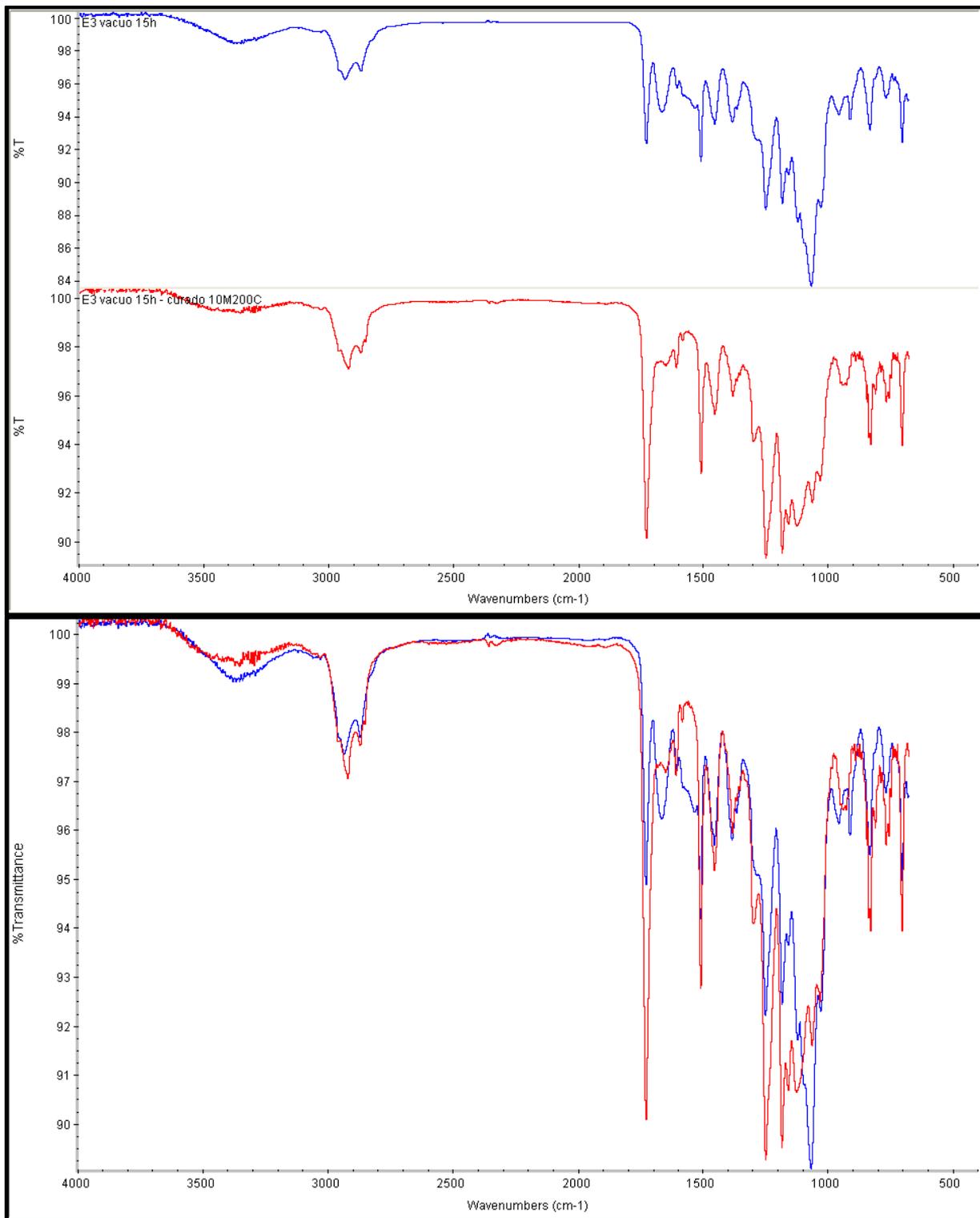
Fonte: Autor, 2018.

Figura 122 - Amostra E2 vácuo-líquido (azul) x Amostra E2 vácuo-curado (vermelho)



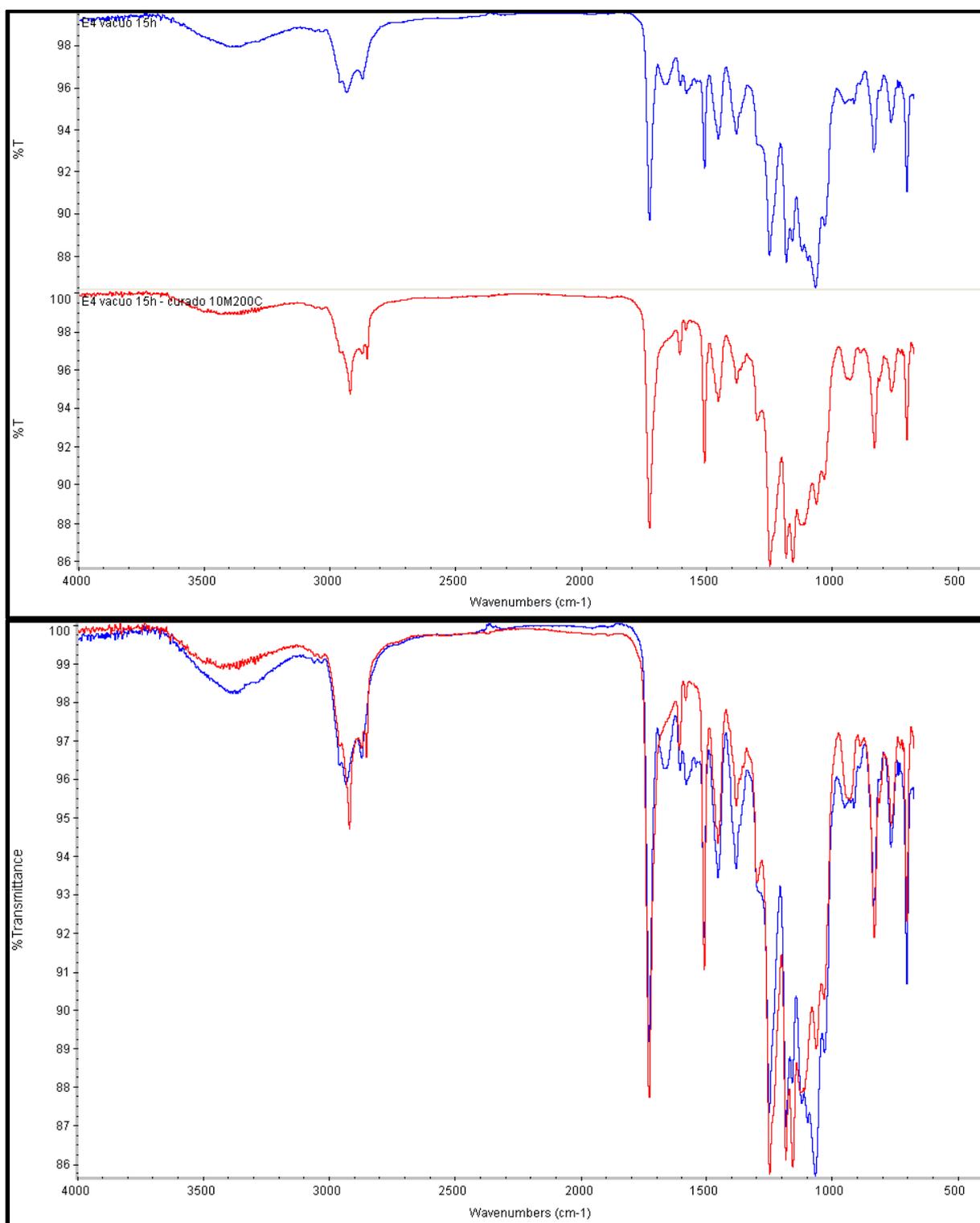
Fonte: Autor, 2018.

Figura 123 - Amostra E3 vácuo-líquido (azul) x Amostra E3 vácuo-curado (vermelho)



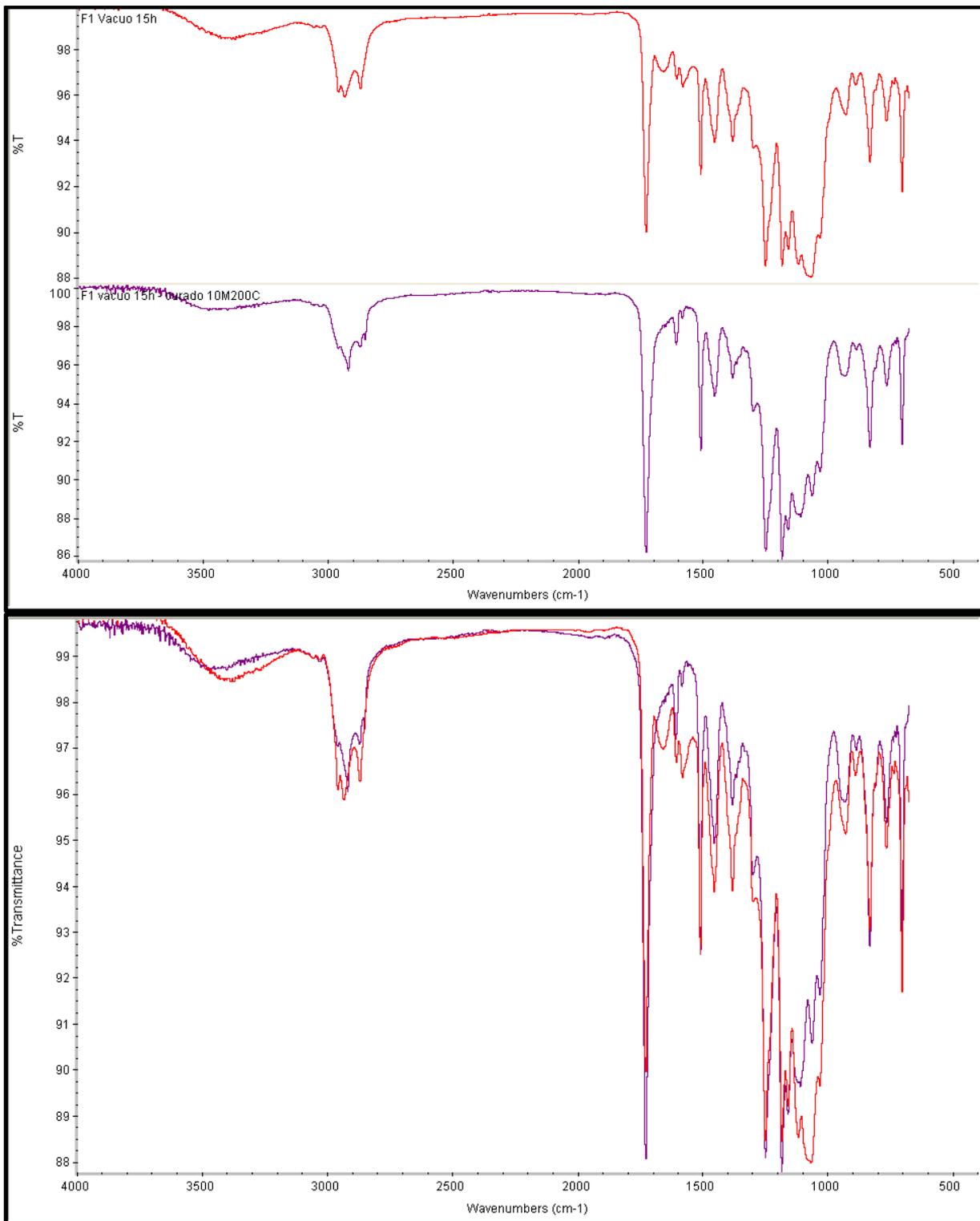
Fonte: Autor, 2018.

Figura 124 - Amostra E4 vácuo-líquido (azul) x Amostra E4 vácuo-curado (vermelho)



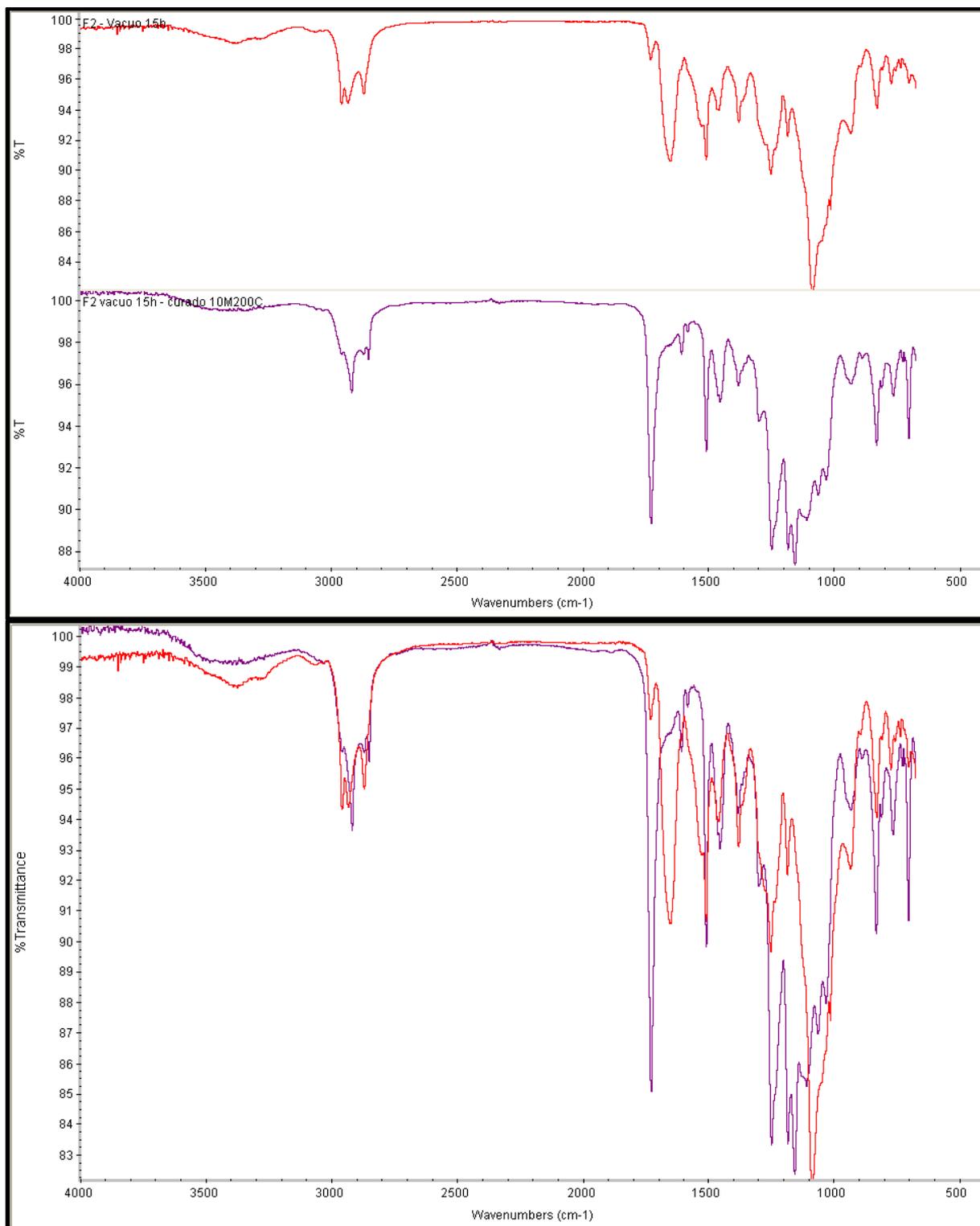
Fonte: Autor, 2018.

Figura 125 - Amostra F1 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra F1 vácuo-curado (violeta)



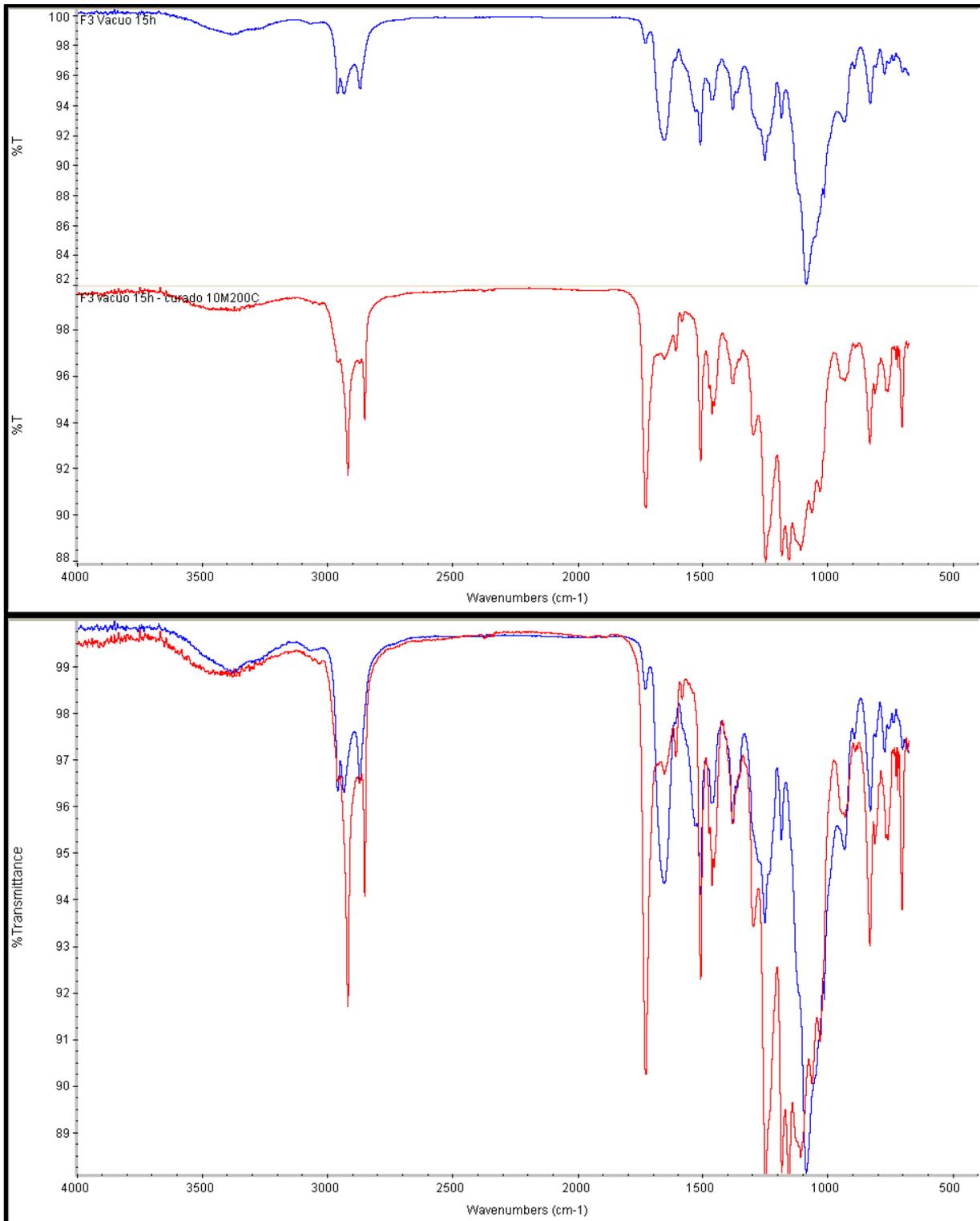
Fonte: Autor, 2018.

Figura 126 - Amostra F2 vácuo-líquido (vermelho) x Amostra F2 vácuo-curado (violeta)



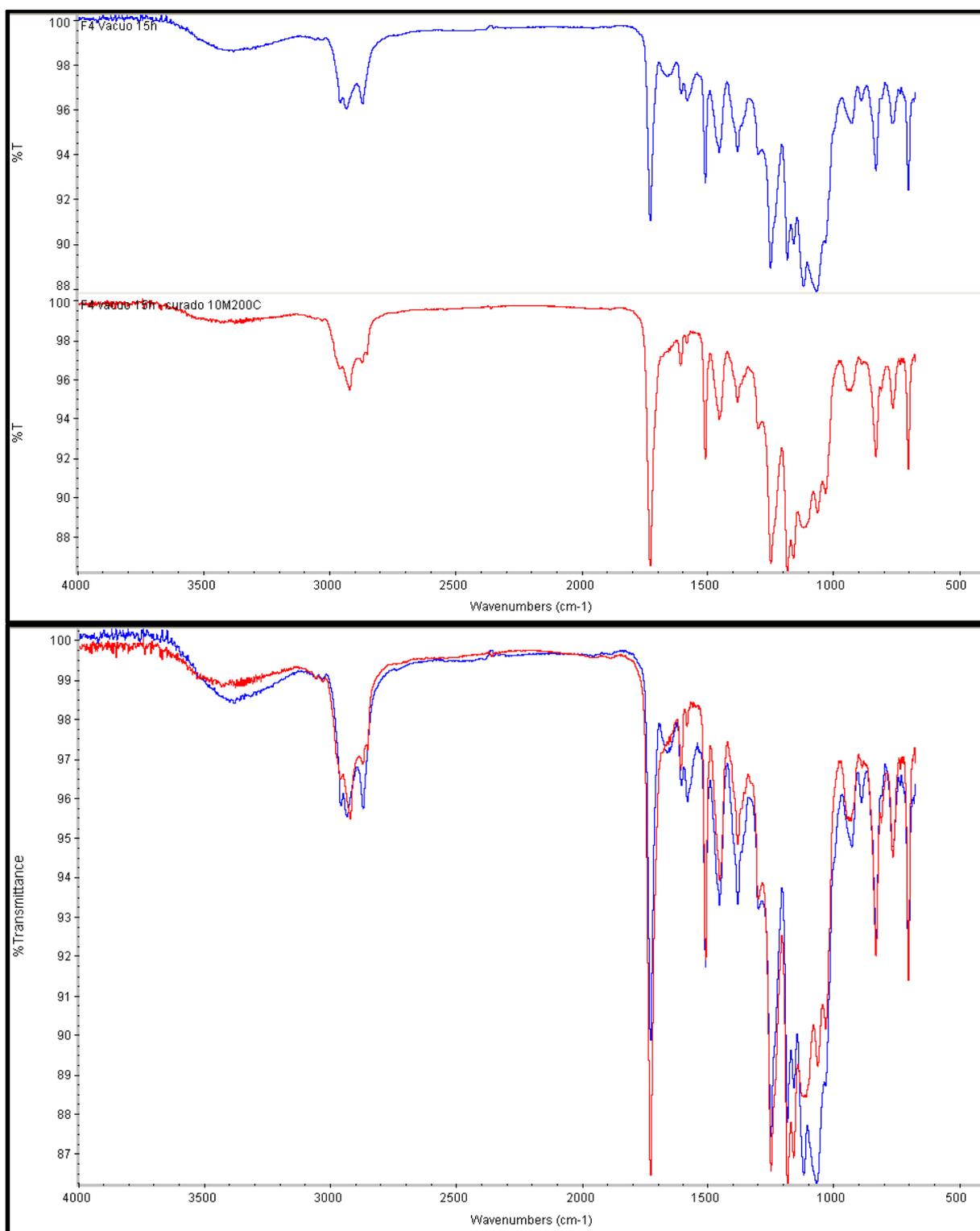
Fonte: Autor, 2018.

Figura 127 - Amostra F3 vácuo-líquido (azul) x Amostra F3 vácuo-curado (vermelho)



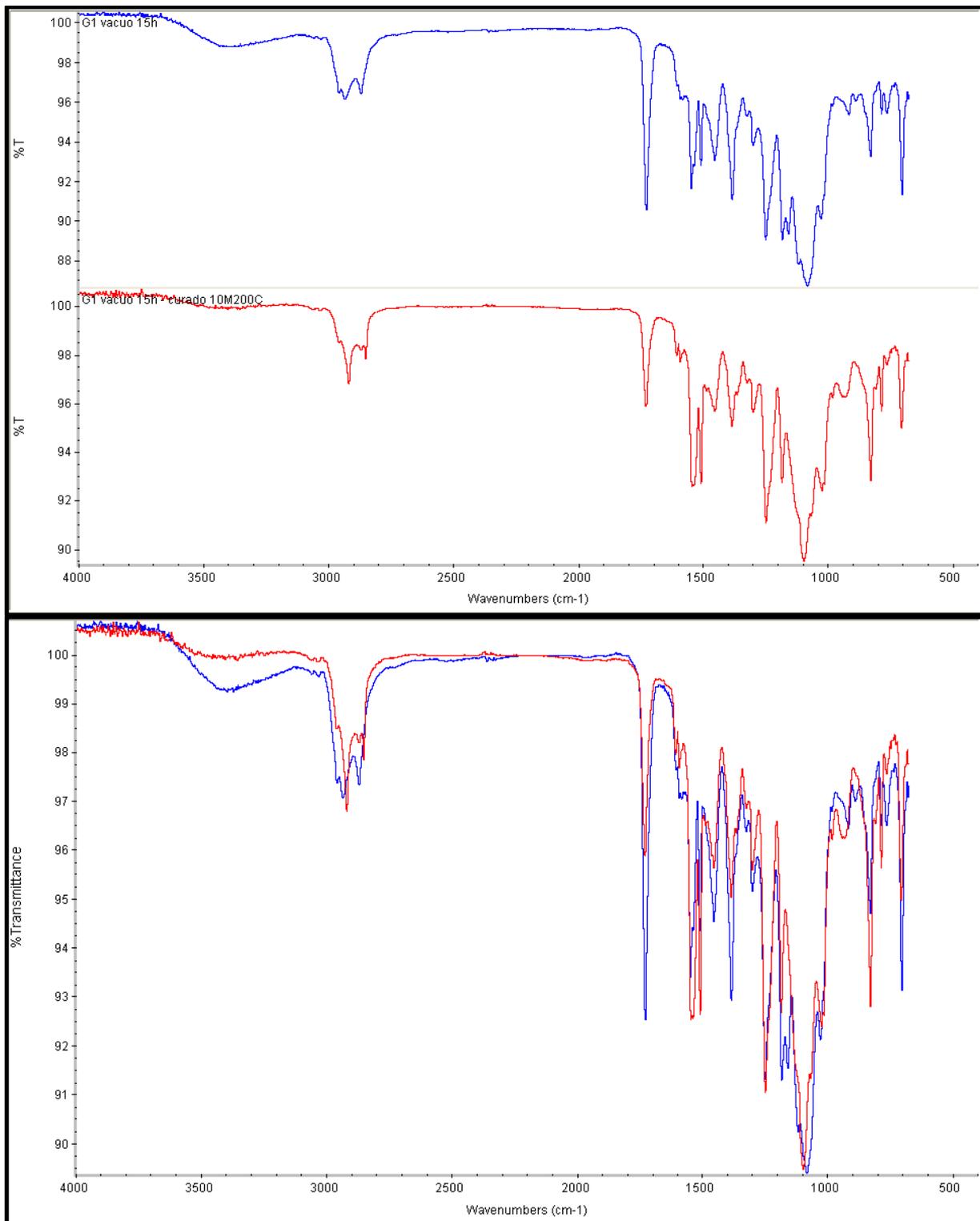
Fonte: Autor, 2018.

Figura 128 - Amostra F4 vácuo-líquido (azul) x Amostra F4 vácuo-curado (vermelho)



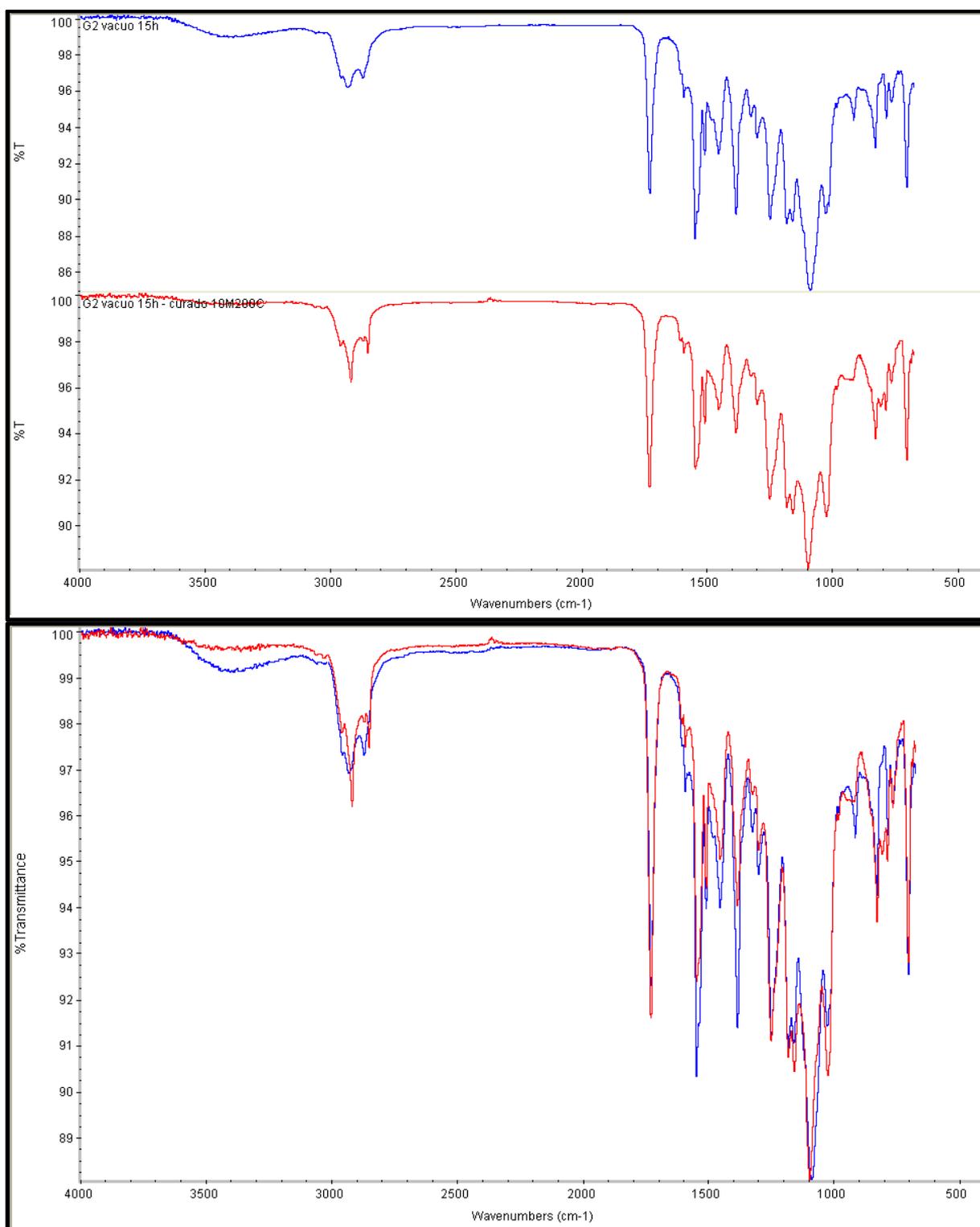
Fonte: Autor, 2018.

Figura 129 - Amostra G1 vácuo-líquido (azul) x Amostra G1 vácuo-curado (vermelho)



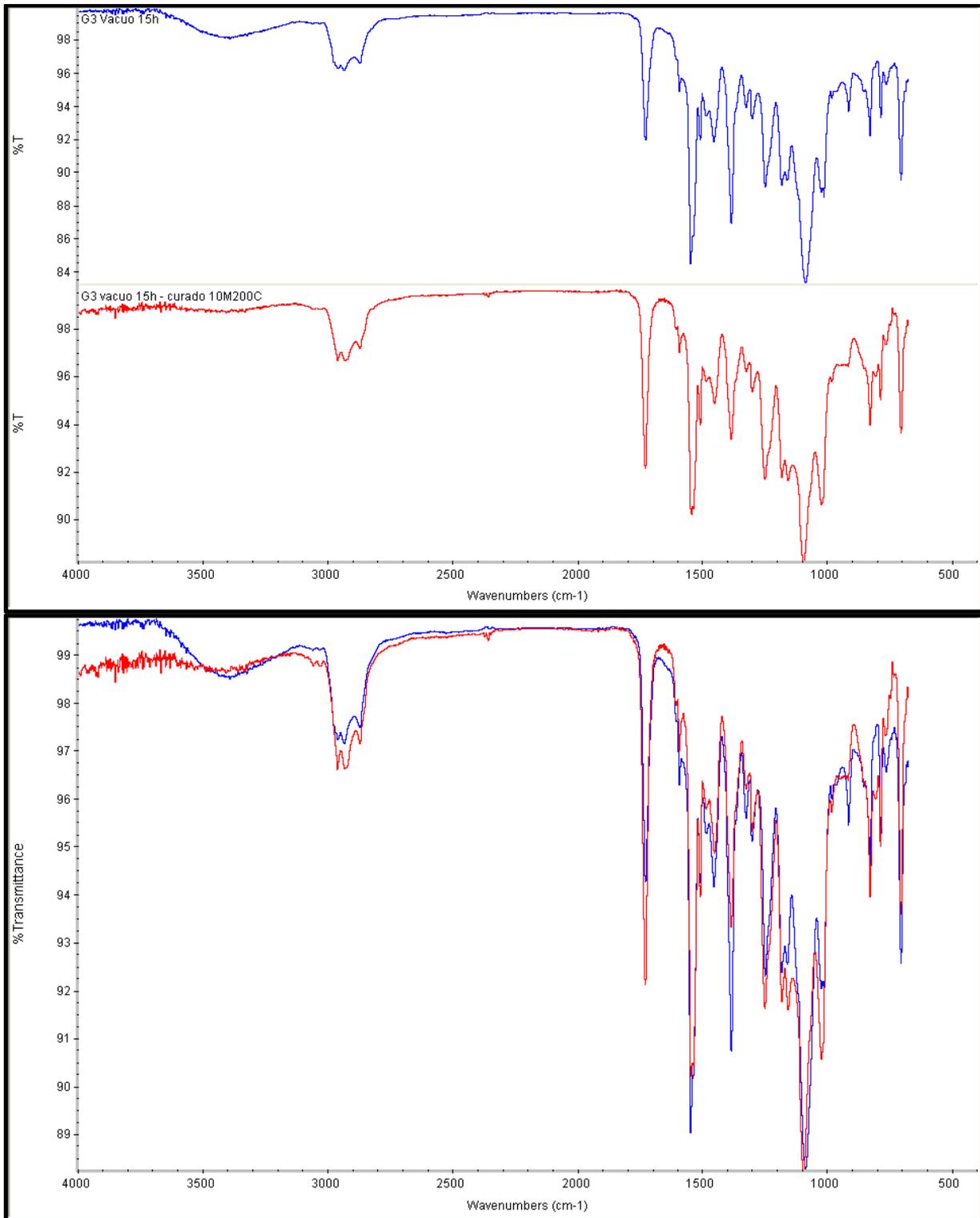
Fonte: Autor, 2018.

Figura 130 - Amostra G2 vácuo-líquido (azul) x Amostra G2 vácuo-curado (vermelho)



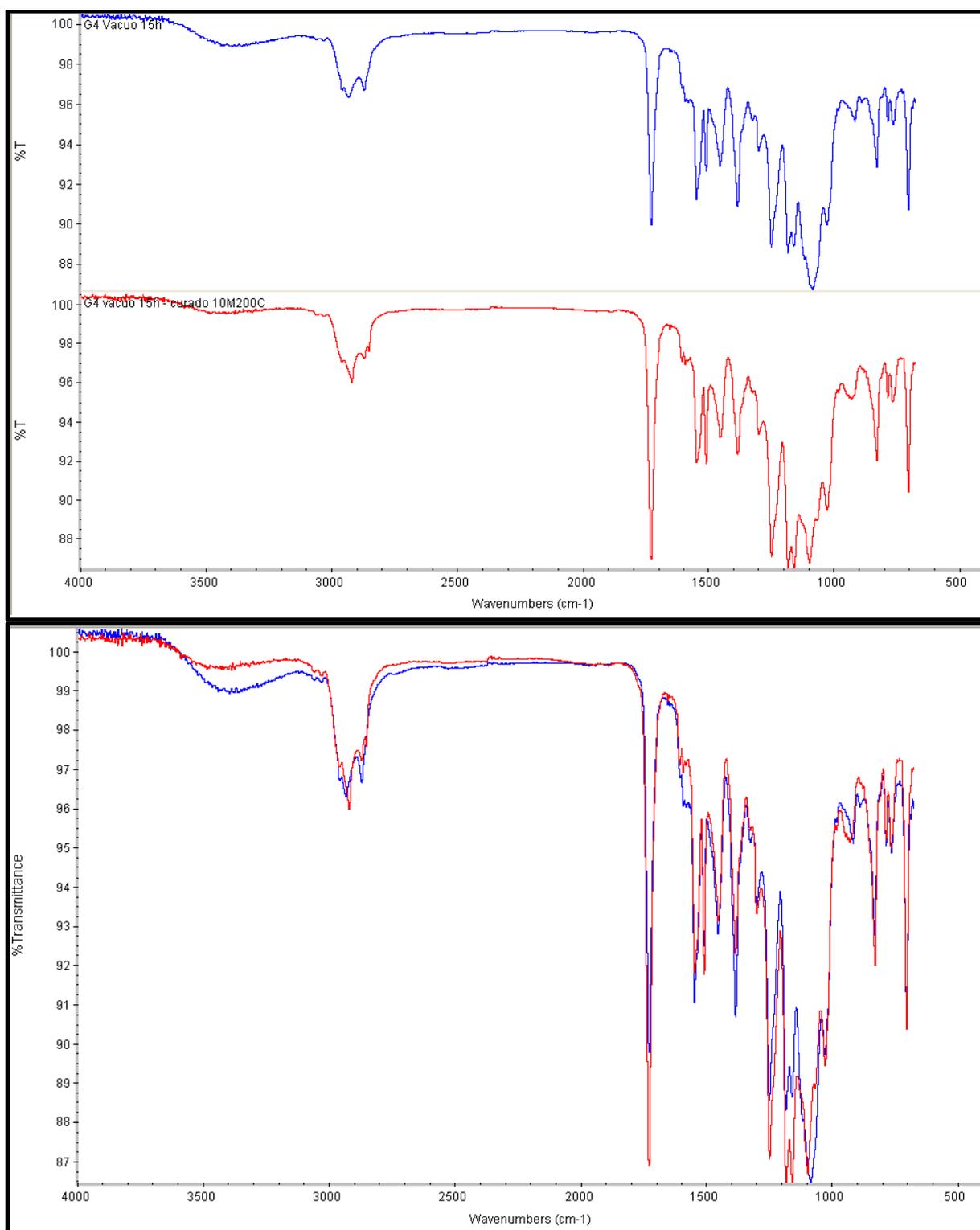
Fonte: Autor, 2018.

Figura 131 - Amostra G3 vácuo-líquido (azul) x Amostra G3 vácuo-curado (vermelho)



Fonte: Autor, 2018.

Figura 132 - Amostra G4 vácuo-líquido (azul) x Amostra G4 vácuo-curado (vermelho)



Fonte: Autor, 2018.

APÊNDICE C – FÓRMULAS UTILIZADAS NAS AMOSTRAS TESTADAS

Figura 133 - Fórmulas utilizadas nas amostras testadas

Verniz Acrílico																										
Nome e Função	% sólidos	Amostra A	Amostra B1 (%)	Amostra B2 (%)	Amostra B3 (%)	Amostra B4 (%)	Amostra C1 (%)	Amostra C2 (%)	Amostra C3 (%)	Amostra C4 (%)	Amostra D1 (%)	Amostra D2 (%)	Amostra D3 (%)	Amostra D4 (%)	Amostra E1 (%)	Amostra E2 (%)	Amostra E3 (%)	Amostra E4 (%)	Amostra F1 (%)	Amostra F2 (%)	Amostra F3 (%)	Amostra F4 (%)	Amostra G1 (%)	Amostra G2 (%)	Amostra G3 (%)	Amostra G4 (%)
Resina Acrílica	33	49,00	52,40	49,30	46,40	55,00	52,40	49,30	46,40	55,00	52,10	49,00	46,30	53,00	52,10	49,00	46,30	55,00	52,40	49,30	46,40	52,20	52,40	49,30	46,40	51,50
Melamina Metilada	98		4,30	6,90	10,10	2,70																				
Melamina Butilada	98						4,30	6,90	10,10	2,70																
Glicoluril	96										4,30	7,00	10,30	4,50												
Ureia Metilada	96														4,30	7,00	10,30	2,30								
Ureia Butilada	96																		4,30	7,00	10,30	4,20				
Benzoguanamina	98																						4,30	6,90	10,10	5,20
Solventes		8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50	8,50
Aditivos em geral		17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80	17,80
Água DI		16,00	17,00	17,50	17,20	16,00	17,00	17,50	17,20	16,00	17,30	17,70	17,10	16,20	17,30	17,70	17,10	16,40	17,00	17,40	17,00	17,30	17,00	17,50	17,20	17,00
		91,30	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00

Fonte: Autor, 2018.

ANEXOS

CYMEL® 303 LF resin

March 2017



PRODUCT DESCRIPTION

CYMEL 303 LF resin is a highly methylated, monomeric melamine crosslinker supplied in liquid form at >98% solids content. Its high extent of alkylation and low tendency to self-condense make CYMEL 303 LF resin a highly effective crosslinking agent for a broad range of applications such as can, container, automotive and general industrial coatings. While CYMEL 303 LF resin is insoluble in water, it shows excellent compatibility with water-soluble backbone polymers and provides very good stability in amine-stabilized waterborne formulations.

BENEFITS

- Solvent free
- Excellent balance of hardness and flexibility
- Fast catalyzed cure response
- Excellent stability
- Low free formaldehyde

APPLICATION AREAS

- Coil coatings
- Can and container coatings
- Automotive finishes
- High solids and waterborne coatings
- General industrial finishes
- Inks

PHYSICAL PROPERTIES

Property	Range	Method
Appearance	Clear Liquid	ASTM E284
Non-volatile by wt.	> 98%	DIN 55671 (Foil, 45 min/45°C)
Viscosity, 23°C	3000 – 6000 mPa·s	DIN EN ISO 3219
Free formaldehyde	< 0.1%	Sulfite Titration
Color, APHA	≤ 70	DIN EN ISO 6271

SOLUBILITY

Alcohols	Complete
Ketones	Complete
Esters	Complete
Aromatic hydrocarbons	Complete
Aliphatic hydrocarbons	Partial
Water	Insoluble

COMPATIBILITY

Acrylic resins	Very good
Alkyd resins	Very good
Polyester resins	Very good
Epoxy resins	Very good

BACKBONE POLYMER SELECTION

CYMEL 303 LF resin contains mainly methoxymethyl functional sites making it a highly effective crosslinker for backbone polymer resins containing hydroxyl, carboxyl, or amide functional groups, such as those found on alkyd, polyester, or acrylic resins. Its high monomer content, and low tendency to self-condense result in films with high flexibility and formability when paired with inherently flexible polymers, such as polyester resins. The effective equivalent weight of CYMEL 303 LF is typically 130-190, however, its optimum loading should be determined experimentally for each formulation with consideration of the performance properties to be optimized.

CATALYSIS

Because of its high extent of alkylation, CYMEL 303 LF resin responds best to sulfonic acid catalysts, like CYCAT® 4040 catalyst or CYCAT® 600 catalyst. Generally, 0.5 to 1.0% of CYCAT® 4040 catalyst on total resin solids of the formulation is sufficient to provide good cure at normal baking schedules (15-20 minutes at 120-150°C) in solvent-borne systems. Water-borne systems generally require temperatures of 150°C or higher to effect cure. Higher concentrations of catalyst might be necessary if there are basic pigments or additives present in the formulation.

FORMULATION STABILITY

The stability of formulated systems containing CYMEL 303 LF resin can be enhanced by the addition of primary alcohols, amines or a combination of these. Low molecular weight primary alcohols, such as ethanol and n-butanol, are most effective. Recommended amines are DMEA or 2-AMP at a concentration of 0.5-1.0% on total resin solids. Package stability can also be enhanced by the use of a blocked acid catalyst such as CYCAT 4045 catalyst. For waterborne systems, pH should be adjusted to 7.5-8.5 to achieve optimum stability.

STORAGE STABILITY

CYMEL 303 LF resin has a shelf life of 1800 days from the date of manufacture when stored at temperatures below 32°C. Although low temperatures are not detrimental to stability, its viscosity will increase, possibly making the resin difficult to pump or pour. The viscosity will reduce again on warming, but care should be taken to avoid excessive local heat, as this can cause an irreversible increase in viscosity.

www.allnex.com

Disclaimer: allnex Group companies ('allnex') decline any liability with respect to the use made by anyone of the information contained herein. The information contained herein represents allnex's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Nothing contained herein shall be construed as conferring any license or right under any patent or other intellectual property rights of allnex or of any third party. The information relating to the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product and/or information is adapted for any specific use, performance or result and that product and/or information do not infringe any allnex and/or third party intellectual property rights. The user should perform his/her own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product and/or information as well as the investigation of any possible violation of intellectual property rights of allnex and/or third parties remains the sole responsibility of the user.

Notice: Trademarks indicated with ®, ™ or * as well as the allnex name and logo are registered, unregistered or pending trademarks of Allnex IP s.a.r.l. or its directly or indirectly affiliated allnex Group companies.

CYMEL® 1123 resin

March 2017



PRODUCT DESCRIPTION

CYMEL 1123 resin is a highly methylated/ethylated benzoguanamine resin developed primarily for use as a crosslinking agent in electrocoating and conventional coatings requiring high detergent and chemical resistance. Its excellent balance between adhesion and film flexibility, especially after several cure cycles, makes CYMEL 1123 resin particularly well suited for can coating applications. While Cymel 1123 resin is insoluble in water, it shows excellent compatibility with water soluble backbone polymers and provides very good stability in pH-buffered alkaline waterborne formulations. The poor light resistance properties of benzoguanamine makes CYMEL 1123 resin unsuitable for exterior applications.

BENEFITS

- Chemical resistance
- Detergent resistance
- Film flexibility

APPLICATION AREAS

- Anodic electrodeposition
- Can and container coatings
- Coil coating finishes
- High solids primer formulations

PHYSICAL PROPERTIES

Property	Range	Method
Appearance	Clear Liquid	ASTM E284
Non-volatile by wt.	≥ 98%	DIN55671 (Foil, 45min/45°C)
Viscosity, 23°C	3800-10200 mPa·s	DIN EN ISO 3219
Free formaldehyde	< 0.2%	Sulfite Titration
Color, APHA	≤ 100	DIN EN ISO 6271

SOLUBILITY

Alcohols	Complete
Esters	Complete
Ketones	Complete
Aromatic hydrocarbons	Complete
Aliphatic hydrocarbons	Complete
Water	Insoluble

COMPATIBILITY

Acrylic resins	Very good
Alkyd resins	Very good
Polyester resins	Very good
Epoxy resins	Very good

www.allnex.com

BACKBONE POLYMER SELECTION

CYMEL 1123 resin contains mainly methoxymethyl and ethoxymethyl functional sites making it a very effective crosslinker for backbone polymer resins containing hydroxyl, amide or carboxyl functional groups, such as those found on alkyd, polyester or acrylic resins. The effective equivalent weight of CYMEL 1123 resin typically ranges from 120-180, however, its optimum loading should be determined experimentally for each formulation with consideration of the performance properties to be optimized.

CATALYSIS

CYMEL 1123 resin responds best to sulfonic acid catalysts, like CYCAT® 4040 catalyst, CYCAT 600 catalyst, or CYCAT 500 catalyst. Generally 0.5 to 1.0% catalyst solution on total binder solids of the formulation is sufficient to provide good cure at baking schedules of 20 minutes at 120°C to 160°C. Higher concentrations might be necessary if there are basic pigments or additives present in the formulation.

FORMULATION STABILITY

The stability of formulated systems containing CYMEL 1123 resin can be enhanced by the addition of primary alcohols, amines or a combination of these. Low molecular weight primary alcohols, such as ethanol and n-butanol, are most effective. Recommended amines are DMEA or 2-AMP at a concentration of 0.5-1.0% on total resin solids. Package stability can also be enhanced by the use of a blocked acid catalyst such as CYCAT 4045 catalyst. For waterborne systems, pH should be adjusted to 7.5-8.5 to achieve optimum stability.

STORAGE STABILITY

CYMEL 1123 resin has a shelf life of 1440 days from the date of manufacture when stored at temperatures below 32°C. Although low temperatures are not detrimental to stability, its viscosity will increase, possibly making the resin difficult to pump or pour. The viscosity will reduce again on warming, but care should be taken to avoid excessive local heat as this can cause an irreversible increase in viscosity.

Disclaimer: allnex Group companies ("allnex") decline any liability with respect to the use made by anyone of the information contained herein. The information contained herein represents allnex's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Nothing contained herein shall be construed as conferring any license or right under any patent or other intellectual property rights of allnex or of any third party. The information relating to the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product and/or information is adapted for any specific use, performance or result and that product and/or information do not infringe any allnex and/or third party intellectual property rights. The user should perform his/her own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product and/or information as well as the investigation of any possible violation of intellectual property rights of allnex and/or third parties remains the sole responsibility of the user.

Notice: Trademarks indicated with ®, ™ or * as well as the allnex name and logo are registered, unregistered or pending trademarks of Allnex IP s.à.r.l. or its directly or indirectly affiliated allnex Group companies.

CYMEL® 1156 resin

PRODUCT DESCRIPTION

CYMEL 1156 resin is a highly butylated melamine resin developed for use in both water-borne and organo-soluble systems. CYMEL 1156 resin is very hydrophobic in nature, which makes it an excellent choice for internal can coating applications where good water extraction resistance is desired. Its excellent throwing power and migration efficiency makes CYMEL 1156 resin suitable for anodic electrodeposition coatings.

BENEFITS

- Excellent throwing power
- Good water extraction resistance
- Good salt spray resistance

APPLICATION AREAS

- Anodic electrodeposition coatings
- Interior can coatings
- General industrial systems

PHYSICAL PROPERTIES

Property	Range	Method
Appearance	Clear Liquid	Visual
Non-volatile by wt.	98 ± 2%	Foil, 45 min/45°C
Viscosity, 25°C	2800-5600 mPa·s	Dynamic
Free formaldehyde	< 0.2%	Sulfite
Color, APHA	< 70	ISO 6271

SOLUBILITY

Alcohols	Complete
Esters	Complete
Ketones	Complete
Aromatic hydrocarbons	Complete
Aliphatic hydrocarbons	Partial
Water	Insoluble

COMPATIBILITY

Acrylic resins	Very good
Alkyd resins	Very good
Polyester resins	Very good
Epoxy resins	Very good

BACKBONE POLYMER SELECTION

CYMEL 1156 resin contains mainly butoxymethyl functional sites making it a highly effective crosslinker for backbone polymer resins containing hydroxyl, carboxyl, or amide functional groups, such as those found on alkyd, polyester, or acrylic resins. Its butoxy content and low tendency to self-condense results in films with high flexibility and formability when paired with inherently flexible polymers, such as polyester resins. The effective equivalent weight of CYMEL 1156 typically ranges from 200-300, however, its optimum loading should be determined experimentally for each formulation with consideration of the performance properties to be optimized.

CATALYSIS

Because of its high extent of alkylation, CYMEL 1156 resin responds best to sulfonic acid catalysts, like CYCAT® 4040 catalyst or CYCAT 600 catalyst. Generally, 0.5 to 1.0% of CYCAT 4040 catalyst on total resin solids of the formulation is sufficient to provide good cure at normal baking schedules (15-20 minutes at 120-150°C) in solvent-borne systems. Water-borne systems generally require temperatures of 150°C or higher to effect cure. Higher concentrations of catalyst might be necessary if there are basic pigments or additives present in the formulation.

FORMULATION STABILITY

The stability of formulated systems containing CYMEL 1156 resin can be enhanced by the addition of primary alcohols, amines or a combination of these. Low molecular weight primary alcohols, such as ethanol and n-butanol, are most effective. Recommended amines are DMEA or 2-AMP at a concentration of 0.5-1.0% on total resin solids. Package stability can also be enhanced by the use of a blocked acid catalyst such as CYCAT 4045 catalyst. For waterborne systems, pH should be adjusted between 7.5-8.5 to achieve optimum stability.

STORAGE STABILITY

CYMEL 1156 resin has a shelf life of 1800 days from the date of manufacture when stored at temperatures between 5°C and 32°C. Although lower temperatures are not detrimental to stability, its viscosity will increase, possibly making the resin difficult to pump or pour. The viscosity will reduce again on warming, but care should be taken to avoid excessive local heat, as this can cause an irreversible increase in viscosity.

www.allnex.com

Disclaimer: allnex Group companies ("allnex") decline any liability with respect to the use made by any one of the information contained herein. The information contained herein represents allnex's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Nothing contained herein shall be construed as conferring any license or right under any patent or other intellectual property rights of allnex or of any third party. The information relating to the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product and/or information is adapted for any specific use, performance or result and that product and/or information do not infringe any allnex and/or third party intellectual property rights. The user should perform his/her own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product and/or information as well as the investigation of any possible violation of intellectual property rights of allnex and/or third parties remains the sole responsibility of the user.

Notice: Trademarks indicated with ®, ™ or * as well as the allnex name and logo are registered, unregistered or pending trademarks of Allnex IP s.à.r.l. or its directly or indirectly affiliated allnex Group companies.

CYMEL® 1170 resin

March 2017



PRODUCT DESCRIPTION

CYMEL 1170 resin is a highly butylated glycoluril crosslinker designed for use in both water and organo-soluble coating systems. Its superior adhesion relative to existing melamine and benzoguanamine crosslinkers provides increased corrosion resistance and flexibility. The better adhesion is not lost after post-forming of parts and exposure of the stressed coating to humidity, steam, dry heat, or weather. This feature makes CYMEL 1170 resin a good candidate for coil of metal decoration enamels and primers. In addition, CYMEL 1170 resin releases significantly lower amounts of formaldehyde during the baking process compared to other amino resins.

BENEFITS

- High solids content
- Excellent adhesion and intercoat adhesion
- Excellent corrosion and overbake resistance

APPLICATION AREAS

- High solids coatings
- Coil coating enamels
- Automotive primers
- Appliance primers

PHYSICAL PROPERTIES

Property	Range	Method
Appearance	Clear Liquid	ASTM E284
Non-volatile bywt.	96-100%	DIN 55671 (Foil, 45 min/45°C)
Viscosity, 25°C	Z-Z ₂	ASTM D1545 (Gardner-Holdt)
Free formaldehyde	< 0.5%	Sulfite Titration
Color, Gardner	< 3	DIN EN ISO 4630-1

SOLUBILITY

Alcohols	Complete
Esters	Complete
Ketones	Complete
Aromatic hydrocarbons	Complete
Aliphatic hydrocarbons	Complete
Water	Limited

COMPATIBILITY

Acrylic resins	Very good
Alkyd resins	Very good
Polyester resins	Very good
Epoxy resins	Very good

www.allnex.com

BACKBONE POLYMER SELECTION

CYMEL 1170 resin contains mainly butoxymethyl functional sites making it a very effective crosslinker for backbone polymer resins containing hydroxyl, amide or carboxyl functional groups, such as those found on alkyd, polyester and acrylic resins. CYMEL 1170 resin is very good compatible with a wide range of backbone polymers and provide films with excellent flexibility, adhesion and humidity resistance properties. The effective equivalent weight of CYMEL 1170 resin typically ranges from 150-230, however, its optimum loading should be determined experimentally for each formulation with consideration of the performance properties to be optimized.

CATALYSIS

CYMEL 1170 resin reacts according to the specific acid catalysis mechanism, consequently will respond best to strong acid catalysts (pKa value of <1) like CYCAT® 4040 catalyst. Generally 0.5 to 1.0% catalyst solution on total binder solids of the formulation is sufficient to provide good cure at baking schedules of 20 minutes at 125°C to 180°C. The presence of weakly basic reacting compounds, such as melamine or urea resins or basic pigments can reduce the cure response of this glycoluril resin and higher concentrations of catalyst might be necessary to maintain good reactivity.

FORMULATION STABILITY

The stability of formulated systems containing CYMEL 1170 resin can be enhanced by the addition of alcohols, amines or a combination of these. Low molecular weight primary alcohols such as methanol and n-butanol are most effective. Recommended amines are TEA, DMEA or 2-AMP at a concentration of 0.5-1.0% on total binder solids. Package stability can also be enhanced by the use of a blocked acid catalyst such as CYCAT 4045 catalyst.

STORAGE STABILITY

CYMEL 1170 resin has a shelf life of 1440 days from the date of manufacture when stored at temperatures below 32°C. Although low temperatures are not detrimental to stability, its viscosity will increase, possibly making the resin difficult to pump or pour. The viscosity will reduce again on warming, but care should be taken to avoid excessive local heat as this can cause an irreversible increase in viscosity.

Disclaimer: allnex Group companies ("allnex") decline any liability with respect to the use made by any one of the information contained herein. The information contained herein represents allnex's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Nothing contained herein shall be construed as conferring any license or right under any patent or other intellectual property rights of allnex or of any third party. The information relating to the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product and/or information is adapted for any specific use, performance or result and that product and/or information do not infringe any allnex and/or third party intellectual property rights. The user should perform his/her own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product and/or information as well as the investigation of any possible violation of intellectual property rights of allnex and/or third parties remains the sole responsibility of the user.

Notice: Trademarks indicated with ®, ™ or * as well as the allnex name and logo are registered, unregistered or pending trademarks of Allnex IP s.à.r.l. or its directly or indirectly affiliated allnex Group companies.

CYMEL® U-65 resin

March 2017



PRODUCT DESCRIPTION

CYMEL U-65 resin is a high solids, methylated urea resin designed for use in both water and solvent-borne systems as a crosslinking agent for a variety of polymers that contain hydroxyl functionality.

BENEFITS

- Solvent free
- Fast curing
- Low cost
- Stability

APPLICATION AREAS

- Fast curing baking enamels
- Water reducible wood finishes
- Low temperature curing conversion varnishes
- Paper coatings

PHYSICAL PROPERTIES

Property	Range	Method
Appearance	Clear Liquid	ASTM E284
Non-volatile by wt.	96-100%	DIN 55671 (Foil, 45 min/45°C)
Viscosity, 25°C	Z ₃ – Z ₆	ASTM D1545 (Gardner-Holdt)
Free formaldehyde	<0.5%	Sulfite Titration
Color, APHA	≤ 70	DIN EN ISO 6271

TYPICAL PROPERTIES (NOT CONTINUALLY DETERMINED)

Property	Range	Method
Density, 25°C	10.2 – 10.4 lbs/gal	ASTM D1475-13

SOLUBILITY

Alcohols	Complete
Esters	Complete
Ketones	Complete
Aromatic hydrocarbons	Complete
Aliphatic hydrocarbons	Insoluble
Water	Complete

COMPATIBILITY

Acrylic resins	Good
Alkyd resins	Very good
Polyester resins	Very good
Epoxy resins	Good

www.allnex.com

BACKBONE POLYMER SELECTION

CYMEL U-65 resin is a very effective crosslinking agent for backbone polymer resins containing hydroxyl functional groups, such as alkyd, polyester or acrylic resins. The optimum level of CYMEL U-65 resin in an acid curing wood coating formulation should be in the range of 25-35% on total resin solids. To obtain coatings with optimum resistance properties, addition of a melamine resin, such as CYMEL MB-98, at levels of 5-10% on total resin solids is recommended.

CATALYSIS

CYMEL U-65 resin may not require the addition of an acid catalyst to the formulation to obtain effective cure. In many instances, the acidity of the backbone polymer in the formulation is sufficient to catalyze the reaction under normal baking conditions (15-20 minutes at 120-150°C). If catalyst addition is required, then 0.5-1.0% of CYCAT® 4040 catalyst based on total resin solids is recommended. For wood coating formulations cured under ambient conditions, 6-10% CYCAT 4040 catalyst on total resin solids of the formulation is sufficient to obtain fast drying behavior.

FORMULATION STABILITY

The stability of baking enamels containing CYMEL U-65 resin can be enhanced by the addition of alcohols, amines or combination of these. Low molecular weight primary alcohols, such as n-butanol, are most effective. Recommended amines are TEA, DMEA or 2-AMP at a concentration of 0.5-1.0% on total binder solids. Ambient cure systems are usually stabilized only by addition of adequate amounts of primary alcohol, such as ethanol or butanol. For best stability in waterborne systems, a pH of 7.5-8.5 should be maintained.

STORAGE STABILITY

CYMEL U-65 resin has a shelf life of 1440 days from date of manufacture when stored at temperatures between below 32°C. Although low temperatures are not detrimental to stability, the viscosity of the product will increase making the resin more difficult to pump or pour. Product viscosity can be returned to normal by gentle re-warming, however, care should be taken to avoid excessive localized heating as this can an irreversible increase in viscosity.

Disclaimer: allnex Group companies ("allnex") decline any liability with respect to the use made by anyone of the information contained herein. The information contained herein represents allnex's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Nothing contained herein shall be construed as conferring any license or right under any patent or other intellectual property rights of allnex or of any third party. The information relating to the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product and/or information is adapted for any specific use, performance or result and that product and/or information do not infringe any allnex and/or third party intellectual property rights. The user should perform his/her own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product and/or information as well as the investigation of any possible violation of intellectual property rights of allnex and/or third parties remains the sole responsibility of the user.

Notice: Trademarks indicated with ®, ™ or * as well as the allnex name and logo are registered, unregistered or pending trademarks of Allnex IP s.à.r.l. or its directly or indirectly affiliated allnex Group companies.

CYMEL® U-80 resin

PRODUCT DESCRIPTION

CYMEL U-80 resin is a highly n-butylated urea resin supplied at >96% solids content. Its high extent of alkylation and hydrophobic nature make the CYMEL U-80 resin suitable for a wide range of coating applications including high solids primers for automotive, general industrial, and container coatings providing improved film flexibility and adhesion and to various substrates CYMEL U-80 resin is insoluble in water but can be used in emulsified form as a crosslinking agent in water dispersible alkyds, acrylic resins and in emulsion systems. Because of the limited UV resistance properties of urea resins, CYMEL U-80 resin is not suitable for exterior applications.

BENEFITS

- Low temperature cure
- Broad compatibility
- Water resistance
- Excellent film flexibility
- Excellent adhesion to metal substrates

APPLICATION AREAS

- High solids primer formulations
- Interior can coating formulations
- Low bake conversion varnishes and enamels

PHYSICAL PROPERTIES

Property	Range	Method
Appearance	Clear Liquid	Visual
Non-volatile by wt.	≥ 96%	Foil, 45 min/45°C
Viscosity, 25°C	2000-3400 mPa-s	Dynamic Viscosity
Free formaldehyde	≤ 0.3%	Sulfite Method
Color, Gardner	< 1	

SOLUBILITY

Alcohols	Complete
Esters	Complete
Ketones	Complete
Aromatic hydrocarbons	Complete
Aliphatic hydrocarbons	Complete
Water	Insoluble

COMPATIBILITY

Acrylic resins	Very good
Alkyd resins	Very good
Polyester resins	Good
Epoxy resins	Very good

BACKBONE POLYMER SELECTION

CYMEL U-80 resin contains mainly butoxymethyl functional sites making it a very effective crosslinker for backbone polymer resins containing hydroxyl, carboxyl, and amide functional groups, such as those found on alkyd, polyester and acrylic based resins. CYMEL U-80 resin is hydrophobic in nature and compatible with a wide range of backbone polymers providing films with very good appearance, adhesion and film flexibility properties. The optimum level of CYMEL U-80 resin in a given formulation should be determined experimentally. Depending on the application, 20 to 40%, based on resin solids can be taken as a starting point.

CATALYSIS

CYMEL U-80 resin will respond best to sulfonic acid catalysts, like CYCAT® 4040 or the blocked version, CYCAT 4045 catalyst. Generally, 0.5 - 1.0% catalyst solution on total binder solids of the formulation is sufficient to provide good cure for industrial formulations at baking schedules of 20 minutes at 120°C to 160°C. For low temperature cure systems, 20 minutes at 100 to 120°C, 2-3% of CYCAT 4040 catalyst is advised to be used.

FORMULATION STABILITY

The stability of formulated systems containing CYMEL U-80 resin can be enhanced by the addition of alcohols, amines or a combination of these. Low molecular weight primary alcohols such as methanol and n-butanol are most effective. Recommended amines are TEA, DMEA or 2-AMP at a concentration of 0.5-1.0% on total binder solids. Package stability can also be enhanced by the use of a blocked acid catalyst such as CYCAT 4045 catalyst. For waterborne systems a pH between 7.5-8.5 should be maintained to achieve stability.

STORAGE STABILITY

CYMEL U-80 resin has a shelf life of 4 years from date of manufacture when stored at temperatures between 5°C and 30°C. Although low temperatures are not detrimental to stability, the viscosity of the product will increase making the resin more difficult to pump or pour. Product viscosity can be returned to normal by gentle re-warming, however, care should be taken to avoid excessive localized heating as this can cause an irreversible increase in viscosity.

www.allnex.com

Disclaimer: allnex Group companies ("allnex") decline any liability with respect to the use made by anyone of the information contained herein. The information contained herein represents allnex's best knowledge thereon without constituting any express or implied guarantee or warranty of any kind (including, but not limited to, regarding the accuracy, the completeness or relevance of the data set out herein). Nothing contained herein shall be construed as conferring any license or right under any patent or other intellectual property rights of allnex or of any third party. The information relating to the products is given for information purposes only. No guarantee or warranty is provided that the product and/or information is adapted for any specific use, performance or result and that product and/or information do not infringe any allnex and/or third party intellectual property rights. The user should perform his/her own tests to determine the suitability for a particular purpose. The final choice of use of a product and/or information as well as the investigation of any possible violation of intellectual property rights of allnex and/or third parties remains the sole responsibility of the user.

Notice: Trademarks indicated with ®, ™ or * as well as the allnex name and logo are registered, unregistered or pending trademarks of Allnex IP s.à.r.l. or its directly or indirectly affiliated allnex Group companies.

