

Aditivos Umectantes e Dispersantes

Bem-vindo ao mundo interativo dos aditivos BYK. Este folheto multimídia de „aditivos umectantes e dispersantes“ foi concebido para auxiliá-lo no seu trabalho, oferecendo gráficos interativos, animações e vídeos interessantes para mostrar os processos químicos. Em seguida apresentamos uma breve explicação das suas funcionalidades.



01

Por que são usados aditivos umectantes e dispersantes?

Um dos pontos mais importantes na produção de tintas pigmentadas é a distribuição homogênea de pigmentos sólidos na solução de resinas líquidas. Se a etapa de moagem do pigmento não for otimizada, podem ocorrer vários defeitos:

Floculação
Perda do brilho
Mudança na cor
Separação
Formação de células Bénard
Sedimentação.

Propriedades relacionadas com as características de fluidez do sistema de tintas, como:

Sagging
Nivelamento

também podem ser negativamente afetadas.



Possíveis defeitos na tinta...

Dióxido de titânio e ftalocianina azul; formação de células de Bérnard



Perda de brilho devido a partículas de pigmento maiores (floculadas)



Separação: Os pigmentos numa mistura de pigmento se separam uns dos outros. O pigmento orgânico vermelho e o dióxido de titânio; a separação é visível ao fazer o teste de rub-out



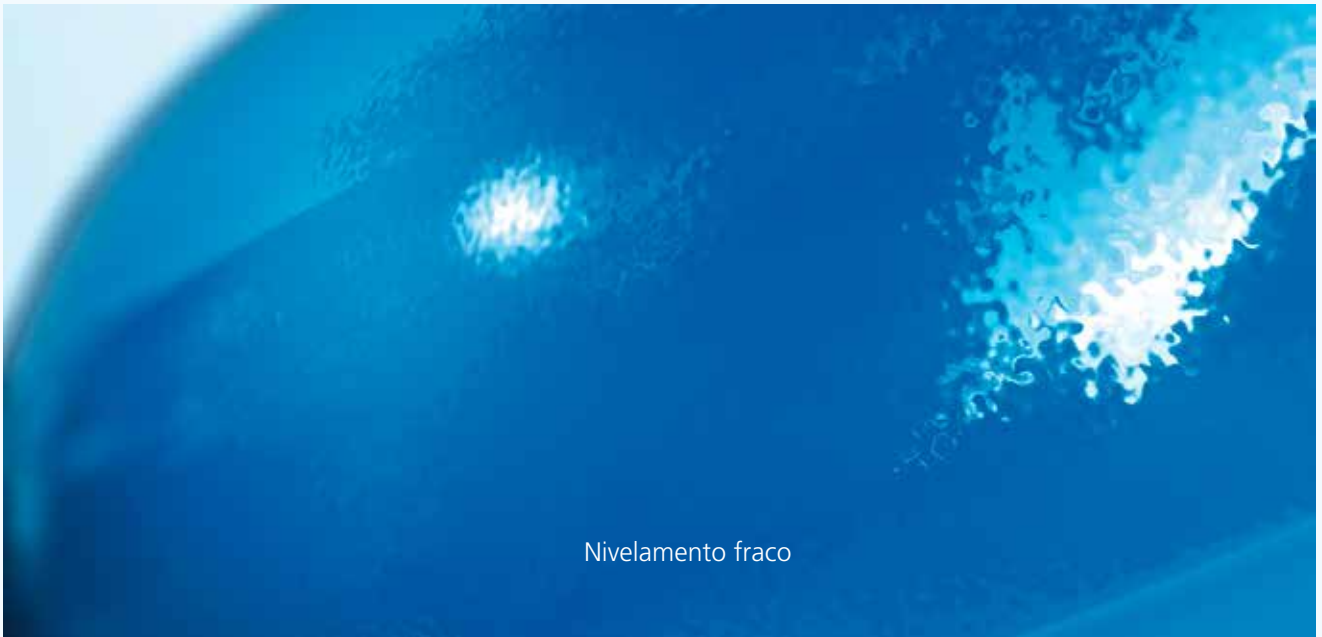
Sedimentação: É mais fácil para as partículas de pigmento maiores (floculadas) formarem um precipitado



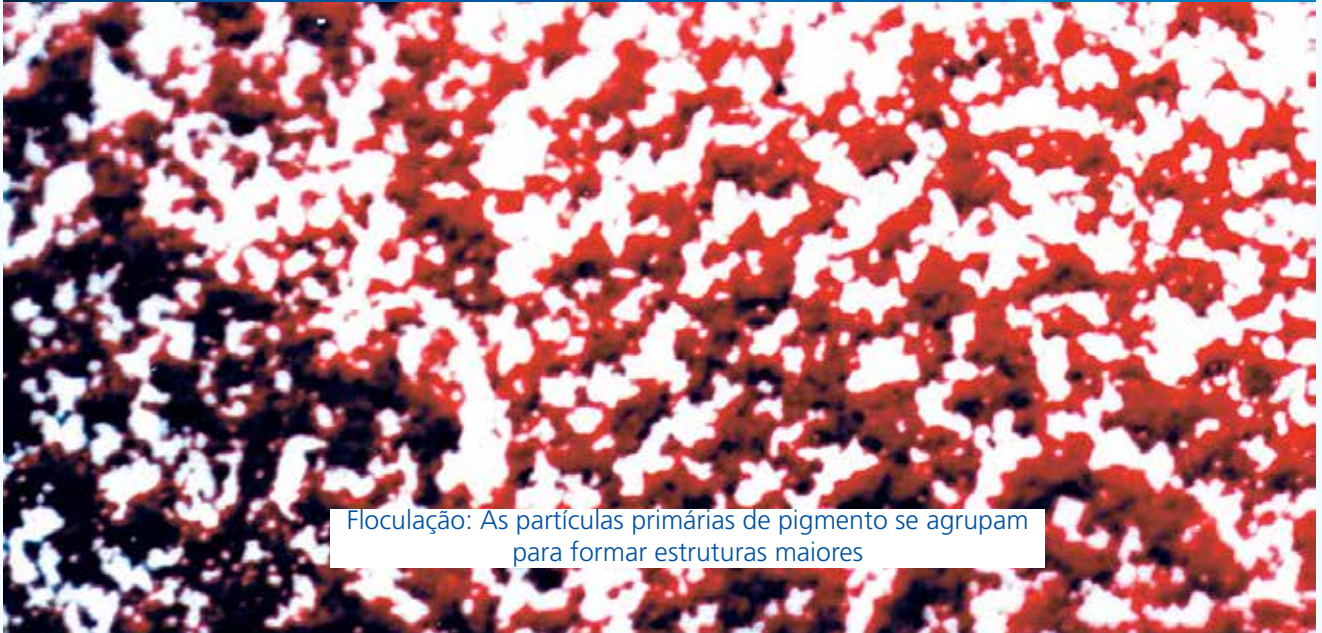
Ocorre escorrimento se a camada for muito espessa



Ocorre escorrimento se a camada for muito espessa



Nivelamento fraco



Floculação: As partículas primárias de pigmento se agrupam para formar estruturas maiores

02

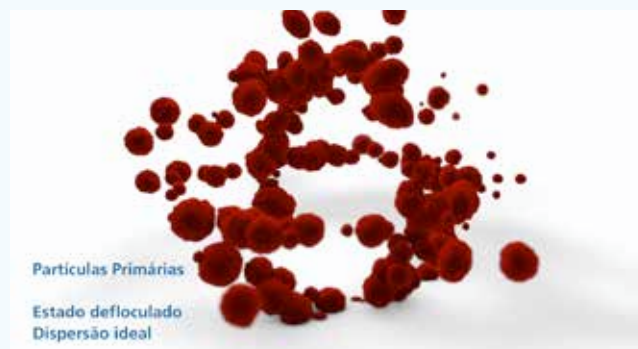
Dispersão de pigmentos

Os pigmentos, em pó seco, são normalmente incorporados nas tintas. Os pigmentos não são partículas primárias, são aglomerados. **Aglomerados** significam pigmentos „agrupados“ no qual o espaço entre partículas de pigmentos contém ar e misturas. Essas partículas de pigmentos individuais só estão em contato entre si nos cantos e arestas. Forças interativas entre as partículas são relativamente pequenas, porém essas forças podem ser criadas através das tradicionais unidades de dispersão.

No caso da dispersão de pigmentos, os aglomerados de pigmento são quebrados pelo impacto e forças de cisalhamento,

que levam idealmente a **partículas primárias**. Durante este processo, é fornecida energia ao sistema de tinta e, portanto são formadas partículas menores, com uma maior interface com a resina. O sistema se esforça então para sair deste estado energizado, para voltar para o estado anterior de baixa energia: os pigmentos bem distribuídos se juntam para formar estruturas maiores, que são conhecidas como floculados. Isto se reflete, por exemplo, em baixo poder de tingimento, perda de brilho e reologia alterada. Em termos de estrutura, os **floculados** são muito similares aos aglomerados; entretanto, o espaço intersticial entre as partículas de pigmentos, fica ocupado com solução de resinas e não pelo ar.

Dispersão e floculação de pigmento



Floculação/defloculação: duas gotas de tinta (pigmento vermelho orgânico) ao microscópio



Floculação/defloculação: duas dispersões de um pigmento preto de partícula de carbono fina na luz transmitida



03

O processo de dispersão

Os vários processos que ocorrem durante a dispersão do pigmento podem ser divididos em três etapas: Durante a **Etapa 1**, todo ar e misturas que estão na superfície do pigmento são deslocados e, portanto são substituídos pela solução de resinas. A solução de resinas **molha** as partículas de pigmento e a interface sólida/gasosa (pigmento/ar) é transformada numa interface sólida/líquida (solução de pigmento/resinas). Para fazer isto, a solução de resinas deve penetrar nos espaços intersticiais do aglomerado.

Passo 2 representa a **dispersão** atual do pigmento. Através de energia mecânica, (impacto e forças de cisalhamento), os pigmentos aglomerados são divididos e por consequência, reduzidos ao tamanho de partícula.

Na etapa conclusiva, a de número **3**, a dispersão de pigmentos deve ser **estabilizada** para evitar a formação de floculação não controlada. Como descrito anteriormente mais detalhadamente, são usadas medidas adequadas para manter as partículas de pigmentos individuais com distâncias apropriadas entre si, para não poderem se reunir. Na maioria das aplicações, a estabilização dos pigmentos no estado defloculado é ideal; em algumas aplicações a dispersão do pigmento pode também, contudo, ser estabilizada por uma floculação controlada (como veremos mais adiante).

A etapa 1 (umectação) e a 3 (estabilização) podem ser otimizadas por aditivos. **Aditivos umectantes** aceleram a umectação dos pigmentos aglomerados através das resinas. **Aditivos dispersantes** melhoram a estabilização da dispersão de pigmentos. O mesmo produto, muitas vezes, tem uma dupla função, de aditivo umectante e dispersante.

Os aditivos não irão ajudar no passo 2, na real dispersão dos pigmentos aglomerados, mesmo se o termo aditivo de „dispersão“ puder sugerir o contrário. Aqui, é importante que as forças mecânicas sejam grandes o suficiente para quebrar os aglomerados e que o tempo de pausa dos aglomerados na esfera de ação dessas forças tenha comprimento suficiente. Se os aglomerados forem quebrados o máximo possível, os aditivos dispersantes podem então estabilizar este estado e suprimir efetivamente a floculação.

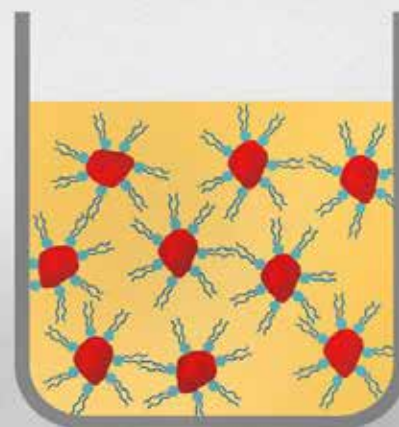
1 Umectação



2 Dispersão



3 Estabilização



04

Aditivos umectantes

A umectação de pigmentos aglomerados através da solução de resinas é influenciada por vários fatores. A velocidade de penetração da fase líquida no espaço dos aglomerados de pigmentos é – em condições consideravelmente simplificadas – matematicamente expressa pela **equação de Washburn**.

$$v = \frac{dl}{dt} = \frac{r}{2l\eta} \cdot \gamma \cos \Theta$$

v = Velocidade de penetração

t = Tempo

η = Viscosidade da fase líquida

Θ = Ângulo de contato

l = Profundidade de penetração

r = Raio dos capilares

γ = Tensão superficial da fase do líquido

Assume-se que os capilares entre as partículas de pigmentos sejam tubos cilíndricos com raio r. O primeiro fator do lado direito da equação mostra que para umectação rápida (alta velocidade de penetração) são favoráveis os aglomerados embalados de forma solta (r largo) e uma baixa viscosidade. Entretanto, a estrutura dos aglomerados não pode ser influenciada pela produção da tinta e as possibilidades de redução da viscosidade são favoravelmente limitadas.

O segundo fator parece mais promissor: aqui nós temos a tensão superficial do líquido penetrante e o ângulo de contato. Ambos podem ser influenciados por **aditivos umectantes**, mas não são independentes entre si: não é possível ter uma tensão de superfície alta junto com um baixo ângulo de contato. Na prática, aditivos umectantes são usados para baixar o ângulo de contato o necessário para trazê-lo perto de zero; os valores de tensão de superfície menores devem ser evitados.

Aditivos umectantes podem ser definidos como substâncias as quais são designadas para reduzir o ângulo de contato entre o pigmento e a solução de resinas e como resultado, acelera a velocidade de penetração do líquido dentro das estruturas dos aglomerados. A característica para essas substâncias é a sua **estrutura surfactante**: os elementos estruturais polares e hidrofílicos, juntamente com elementos estruturais não-polares, hidrofóbicos são combinados numa molécula. Devido a esta mesma estrutura, esses compostos são ativos em nível de interface, isto é, os aditivos umectantes migram para a interface da solução de pigmento/resinas. Do ponto de vista químico, aditivos umectantes podem ser classificados em iônicos ou não iônicos, de acordo com o segmento polar que é incorporado dentro da molécula. O segmento não-polar, como regra, é representado por cadeias hidrocarbônicas.

Umectação de pigmento



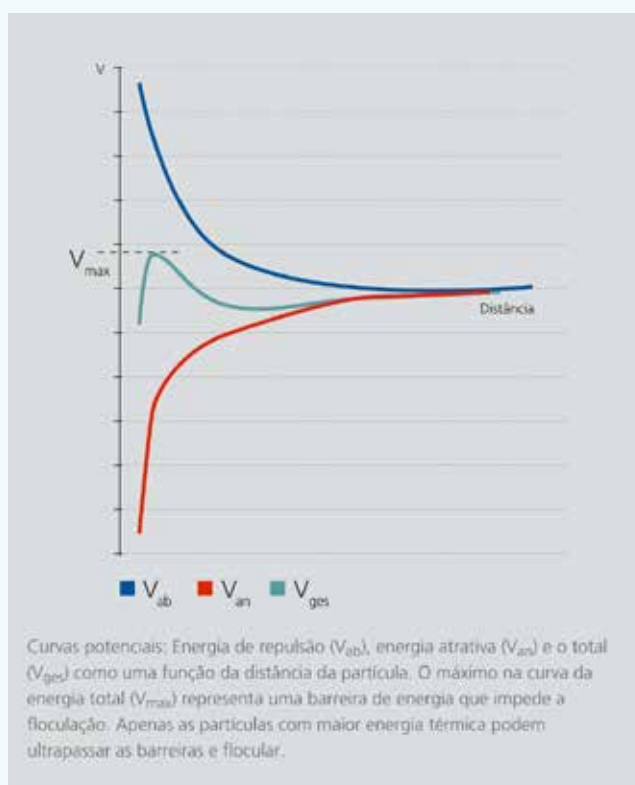
05

Aditivos dispersantes

Os aditivos dispersantes são necessários para **estabilizar** o estado alcançado após a moagem de pigmentos (distribuição fina das partículas de pigmento na solução de resinas) durante um longo período de tempo, isto é, para evitar a floculação dos pigmentos.

floculação é causada pelas forças atrativas London-van der Waal que ocorrem entre as partículas. Essas forças são efetivas apenas numa pequena distância, mas o movimento molecular Brownian faz com que as partículas colidam com o tempo e novamente ou, pelo menos, faz com que se aproximem muito umas das outras e, portanto, provoca a floculação.

Para estabilizar um sistema em relação à floculação, devem ser usadas forças de repulsão entre as partículas. A interação das energias atrativas e de repulsão entre as partículas é normalmente representada por curvas potenciais. O total de ambas as curvas resulta na energia total.



Aditivos dispersantes adsorvem a superfície do pigmento trazendo forças de repulsão consideráveis entre as partículas dos pigmentos. Isto mantém as partículas a uma distância e reduz a tendência para floculação descontrolada. Na prática, isto ocorre através de **repulsão eletrostática** e/ou **estabilização estérica**. Ambas as medidas de estabilização são descritas abaixo.

A defloculação gera um comportamento de características de fluidez Newtoniano juntamente com viscosidade geralmente reduzida. Isto, por sua vez, melhora o comportamento de nivelamento e permite uma maior carga de pigmento.

Devido ao pequeno tamanho da partícula dos pigmentos defloculados, é obtido um alto brilho e aumento da sua força colorimétrica. Do mesmo modo, a transparência ou opacidade aumenta, dependendo de como o pigmento foi concebido pelo fabricante, se transparente ou opaco. A **defloculação**, em geral, leva a uma melhor e mais eficiente utilização do pigmento, o que é muito importante economicamente (especialmente no caso de alguns pigmentos orgânicos muito caros).

O nível de floculação também tem influência na cor de um pigmento: se, por exemplo, um sistema tiver tendência a flocular após o armazenamento, pode então resultar na mudança da cor. Em situações onde isso é especialmente crítico (como um componente base de um sistema mixing ou com sistemas de tintas de elevada qualidade), o único modo de produzir tintas com uma cor constante e definida é através de uma **defloculação completa**. Em geral, uma boa defloculação de todos os pigmentos é extremamente benéfica e desejável para todos os sistemas de tintas pigmentadas de acabamento.

06

Estabilização eletrostática

As estruturas iônicas dissociadas na superfície sólida e adsorção de íons seletiva faz com que as partículas sólidas dispersas numa fase líquida transportem **carga elétrica**. Uma vez que todo o sistema é eletricamente neutro, deve estar presente o número apropriado de íons de contagem no líquido adjacente. Falamos sobre uma camada elétrica dupla, constituída por uma camada de união de adsorção e uma camada difusa, de acordo com o modelo de Stern.

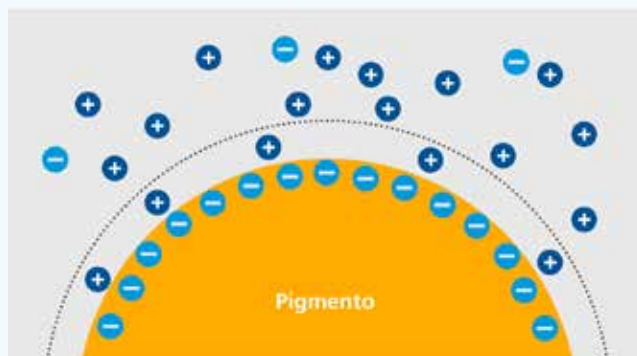
Quando duas partículas se aproximam, as camadas duplas se influenciam mutuamente; no caso de carga elétrica oposta, se atraem e, com cargas semelhantes, se repelem. A interação entre estas forças eletrostáticas e as forças atrativas London-van der Waal são descritas pela teoria DLVO.

Os aditivos podem influenciar significativamente a **carga da superfície** da partícula do pigmento: uma geração orientada de cargas fortes cria um **potencial de repulsa** elevado e, portanto, suprime a floculação. Os **polieletrólitos** são particularmente adequados como aditivos dispersantes que funcionam desta forma. A sua estrutura de polímero permite-lhes serem, pronta e sustentavelmente, adsorvidas na superfície do pigmento, e a seu grande número de grupos iônicos cria cargas de superfície consideráveis.

Este tipo de estabilização está basicamente restrita para **sistemas aquosos**, uma vez que somente aí (tendo em conta a elevada constante dielétrica da água) podem ser produzidas cargas suficientemente fortes. Em princípio, este mecanismo também funciona em solventes orgânicos, porém as cargas da superfície são muito menores, isto é, a espessura da camada elétrica dupla é consideravelmente reduzida e normalmente não é suficiente para evitar eficazmente a floculação na maioria dos casos.

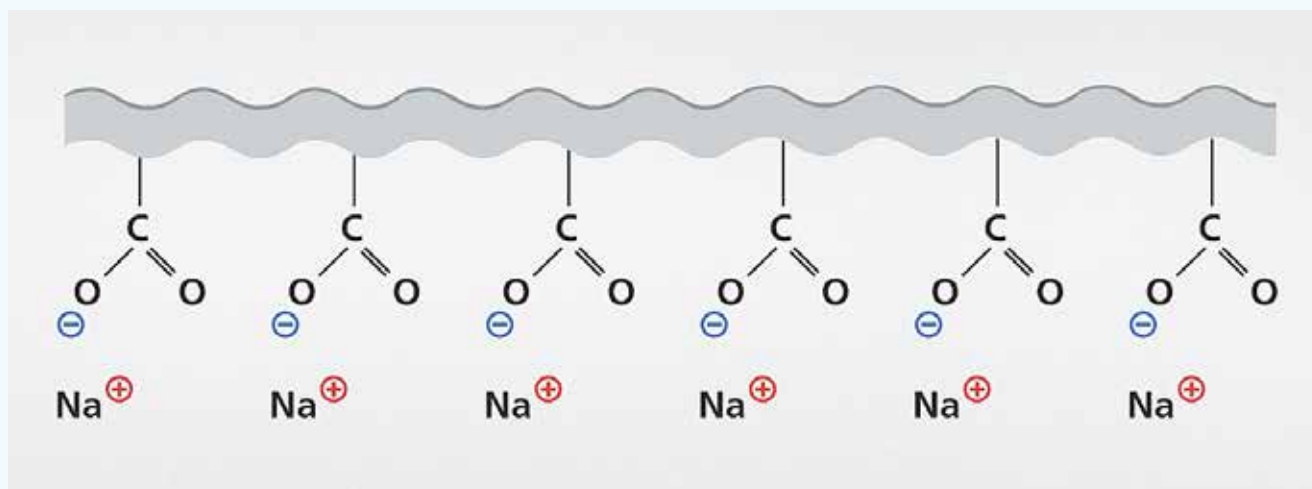
Juntamente com a constante dielétrica, a concentração de íons e, acima de tudo, a valência dos íons, tem uma forte influência na camada elétrica dupla. As elevadas concentrações de íons e íons multivalentes (mesmo a uma baixa concentração) podem piorar significativamente a estabilização e até fazer com que falhe por completo.

Camada elétrica dupla ao redor de uma partícula de carga negativa



Camada de união de adsorção (camada Stern) e camada difusa

Poliacrilato de sódio como um polieletrólito típico



Os aditivos dispersantes standard usados na indústria de tintas que usam efeitos eletrostáticos são polifosfatos e poliacrilatos como o potássio, sódio ou sal amoníaco.

Juntamente com a influência na carga, em alguns casos, (dependendo da estrutura do polímero) pode ser observada uma combinação para a estabilização através de efeitos estéricos. A estrutura dos poliacrilatos é semelhante à das resinas, influenciando portanto os filmes secos menos do que fariam os polifosfatos. Os fosfatos têm a vantagem de serem também ideais para íons multivalentes quelantes (por ex. cálcio) no sistema e, portanto, eliminando a influência negativa desses íons no mecanismo de estabilização.

Os aditivos dispersantes deste tipo têm sido usados com êxito em tintas de emulsão aquosa durante décadas e continuam sendo usados com êxito nos nossos dias.

Os aditivos dispersantes baseados em polieletrólitos para sistemas aquosos são aditivos dispersantes puros e não possuem virtualmente propriedades umectantes de pigmento. Portanto, se a umectação de pigmento tiver também que ser melhorada, deve ser combinado com os aditivos de umectação apropriados.

07

Estabilização estérica

Em vez de usar a carga elétrica, um potencial de repulsão também pode ser desenvolvido entre as partículas dispersadas através das **tintas adsorvidas de polímero** na superfície. Cada partícula está rodeada por um envelope de moléculas de polímero solvatadas, e quando se aproximam, as duas partículas sobrepõem-se e penetram nesses envelopes de polímero.

Isso aumenta a concentração de polímero na área sobreposta e a pressão osmótica faz o solvente ser transportado para esta área, para que as partículas sejam novamente repelidas umas das outras. Além do mais, na área de sobreposição, as moléculas de polímero estão restritas na sua conformação, o que significa uma redução na entropia e representa portanto um potencial de repulsão. Dependendo do sistema, pode ser feita uma contribuição entrópica para a estabilização.

Equação Gibbs/Hemholtz

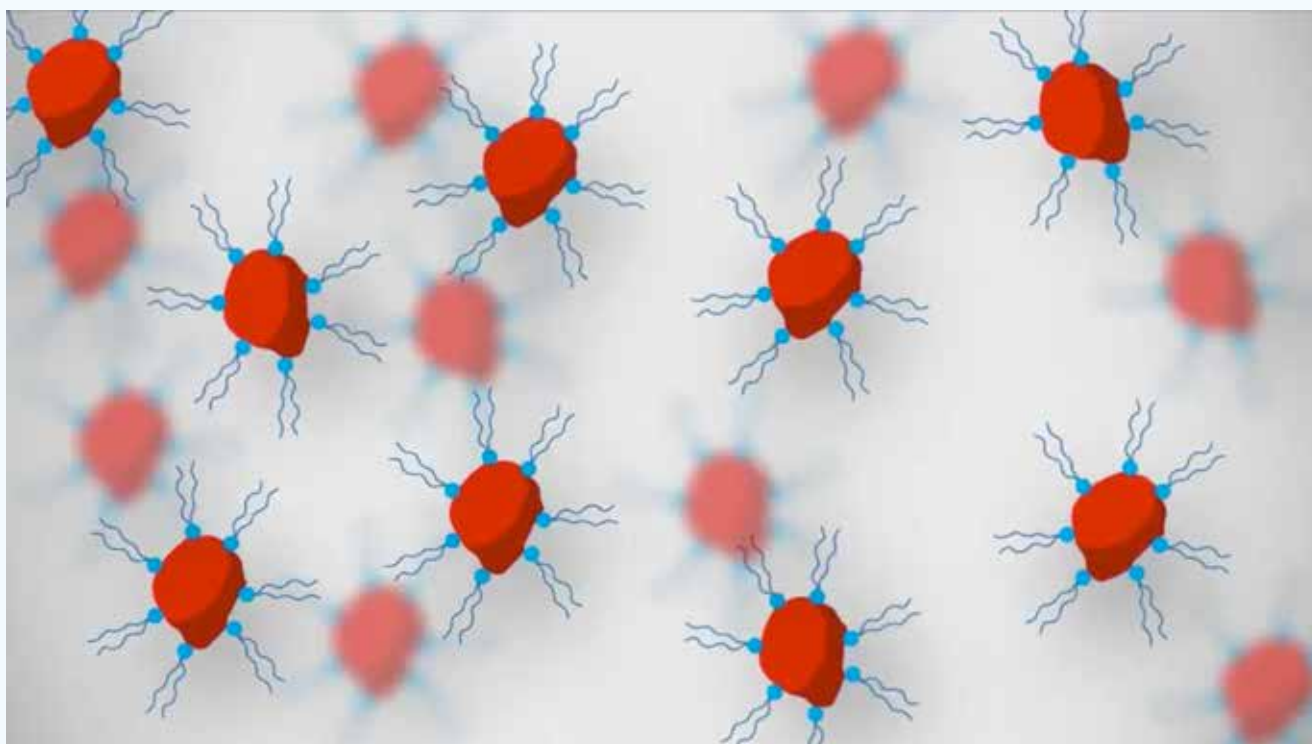
$$\Delta G_F = \Delta H_F - T \cdot \Delta S_F$$

Para impedir a floculação, a energia livre, G_F , deste processo deve ser positiva. Se ambos H_F e S_F forem negativos, mas o termo de entropia for superior ao termo de entalpia, isto resulta num valor positivo para G_F e em estabilização entrópica. Se H_F for positivo, o sistema está realmente estável e neste caso, temos também uma contribuição entálpica para a estabilização.

Geralmente, os aditivos adequados possuem duas funcionalidades estruturais típicas: primeiro, tais produtos têm um ou mais grupos dos chamados „**grupos afins**” - grupos de adesão ou grupos de ancoragem - todos eles juntos proporcionam uma forte e durável adsorção na superfície do pigmento. Segundo, tais produtos possuem cadeias de **polímeros compatíveis** que, depois da adsorção do aditivo na superfície do pigmento, se estendem o máximo possível, do pigmento para dentro da resina.

Esta camada de moléculas de aditivo adsorvido com as cadeias de polímeros que se estendem apresentam o efeito de estabilização descrito acima e, portanto, a defloculação dos pigmentos. O efeito é posteriormente intensificado pelo fato de os polímeros da resina das tintas interagirem com os segmentos do polímero do aditivo e podem fortalecer a camada de adsorção.

Pigmentos com moléculas de aditivo adsorvidas.



Quando as partículas de pigmentos se aproximam umas das outras, os segmentos do polímero penetram e isto causa a estabilização estérica.

Através de elementos estruturais específicos, compostos de grupos afínicos de pigmentos (polar) e cadeias de polímeros compatíveis (menos polar); esses aditivos exibem **propriedades surfactantes** definitivas. Em outras palavras, eles não somente estabilizam a dispersão de pigmentos através de obstáculo estérico, mas também funcionam como aditivos umectantes. Portanto, não é necessário adicionar uma dose de **aditivos umectantes** especiais quando se utiliza estes aditivos umectantes e dispersantes.

Para garantir uma estabilização efetiva, o envelope de aditivo em torno das partículas de pigmento deve ser o mais fino possível – uma espessura em excesso de cerca de 10 nm é geralmente considerada suficiente. Isto significa que os segmentos de polímero do aditivo devem ser o mais solvatados possível, isto é, devem ter uma **boa compatibilidade** com a solução de resinas circundante. Se houver uma fraca compatibilidade, os segmentos de polímero irão dobrar-se e não irão ficar dispostos perto da superfície do pigmento: a estabilização contra a floculação é então marginal. Quando se seleciona um aditivo para um sistema específico, é necessário considerar a compatibilidade entre o aditivo e as resinas.

O mecanismo de estabilização estérica pode ser aplicado nos sistemas aquosos e não aquosos; claro que, os aditivos devem ter a compatibilidade apropriada. Enquanto a estabilização eletrostática funciona virtualmente somente em sistemas aquosos, esta restrição não se aplica à estabilização estérica.

08

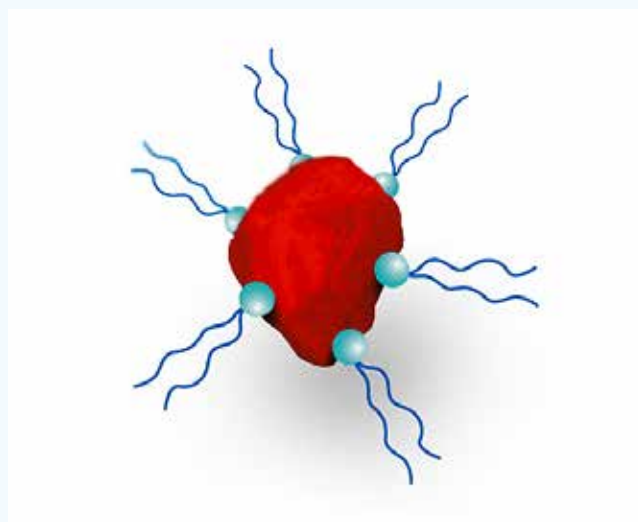
Aditivos umectantes e dispersantes defloculantes

Polímeros de baixo peso molecular

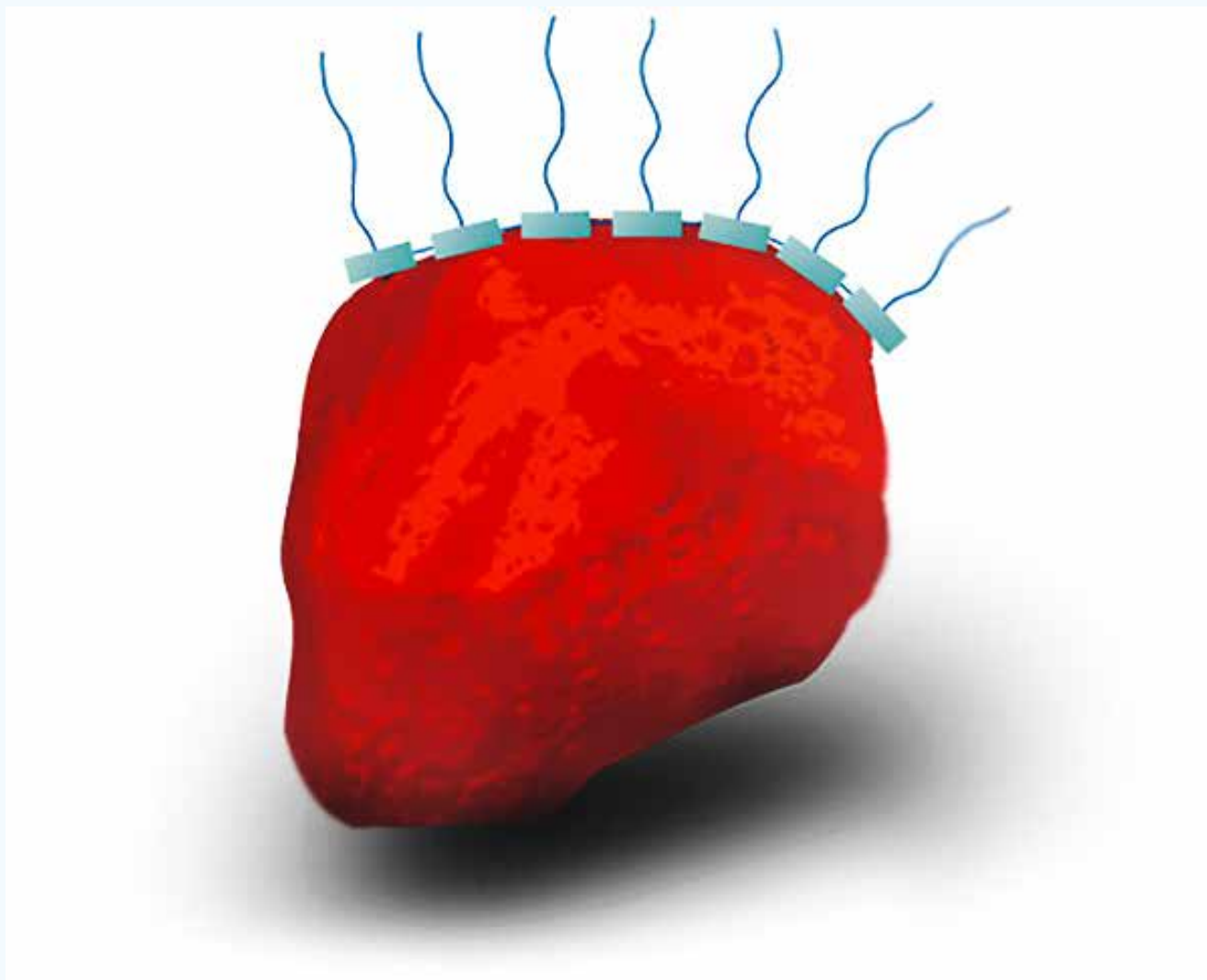
Os aditivos umectantes e dispersantes já estão disponíveis há algum tempo, frequentemente a base de ácido graxo, com um grupo adesivo por molécula (aniônico, catiônico, não-ionogênico) e que podem ser classificados como polímeros de baixo peso molecular. Eles possuem um efeito defloculante que tem sido usado com êxito para estabilizar **pigmentos inorgânicos** e são ainda usados atualmente. Por exemplo, o muito estabelecido ANTI-TERRA-U é um aditivo deste grupo que continua amplamente em uso. Novos desenvolvimentos incluem produtos como DISPERBYK-107 ou DISPERBYK-108 os quais preenchem os modernos requisitos, como o de não conter solventes aromáticos ou nenhum tipo de solvente. Produtos como DISPERBYK-111 ou DISPERBYK-180 são usados para estabilizar o dióxido de titânio e pigmentos inorgânicos no setor automobilístico e nos sistemas de tintas industriais.

Porém, quando é necessário estabilizar **pigmentos orgânicos** (ou também pigmentos com partículas muito finas, como o negro de fumo) contra a floculação, esses aditivos mostram fraquezas consideráveis. Uma adsorção durável e permanente na superfície do pigmento é muito importante, para que os aditivos sejam efetivos, uma vez que é a única forma de um envelope protetivo estável se poder formar. Pigmentos inorgânicos são ionicamente concebidos e mostram uma superfície polar relativamente alta, assim, a adsorção do aditivo é relativamente facilitada. Os pigmentos orgânicos têm uma estrutura completamente diferente. Aqui, os cristais dos pigmentos são constituídos por moléculas individuais que são também predominantemente não polares e mantidas juntas através de forças intermoleculares. Como resultado, os pigmentos orgânicos têm superfícies muito não polares e portanto, a propriedade de adsorção de aditivos convencionais fica dificultada. Tendo em conta as forças interativas insignificantes entre os grupos adesivos e a superfície do pigmento, os aditivos dispersantes são capazes de se afastar disto muito facilmente e não existe nenhum envelope protetor estável em torno das partículas de pigmento. Na prática, isso significa que, em muitos casos, os pigmentos orgânicos são insuficientemente defloculados e estabilizados usando aditivos umectantes e dispersantes de baixo peso molecular. Além do mais, isto é composto pelo fato de que os pigmentos orgânicos de partículas finas têm maior tendência para flocular que os pigmentos de partículas grossas inorgânicas. Uma vez que toda a superfície do pigmento deve estar coberta por moléculas de aditivo e, devido o seu reduzido tamanho de partícula, os pigmentos orgânicos possuem uma superfície específica maior, são necessárias doses de aditivo consideravelmente maiores. As elevadas quantidades de aditivo podem ter um efeito negativo nas propriedades do filme de tinta (por ex. dureza, resistência à água).

Aditivo umectante e dispersante de baixo peso molecular



Polímeros de alto peso molecular

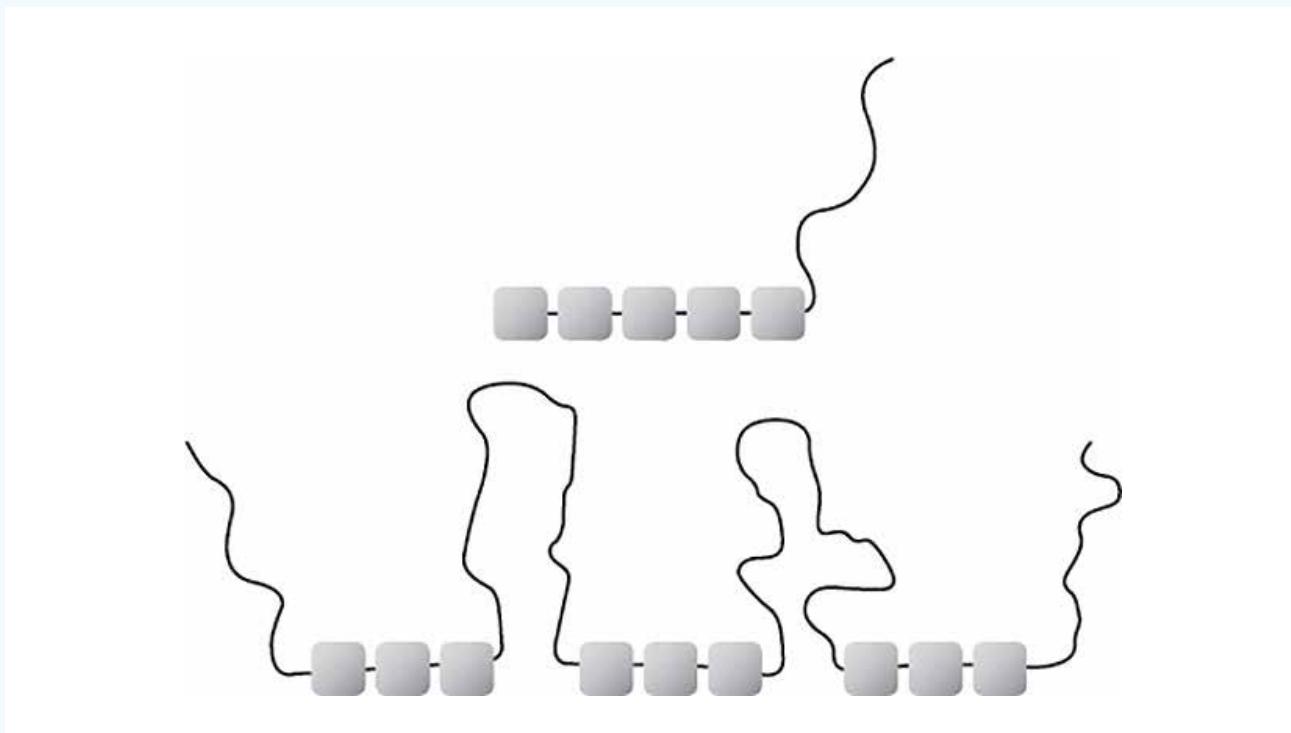


O polímero dos aditivos umectantes e dispersantes: múltiplos grupos de ancoragem causam boa adsorção mesmo em superfícies de pigmentos menos polares, ex. no caso de pigmentos orgânicos. Os segmentos de polímero altamente solvatados, que se estendem também na superfície do pigmento, causam uma estabilização estérica dos pigmentos.

Pelos mais variados motivos, no passado cada vez mais pigmentos orgânicos foram usados (por ex. sistemas sem metal pesado, mais brilhantes) e esta tendência levou ao desenvolvimento de um novo grupo de aditivos. Aditivos **poliméricos**, umectantes e dispersantes. Estão longe dos produtos convencionais de baixo peso molecular, principalmente por duas funções estruturais: por um lado, possuem uma massa molecular consideravelmente maior e portanto uma característica semelhante à das resinas. Porém, isto é apenas um efeito secundário; o que é mais significativo é que esses aditivos contêm um grande número de grupos adesivos. A molécula deve ser aumentada para acomodar todos esses grupos adesivos. Mesmo se a adsorção de um grupo adesivo na superfície de pigmento for apenas fraca, o maior número de pontos de contato entre o aditivo e o pigmento alcança uma adsorção estável e durável, mesmo em pigmentos orgânicos. Esses aditivos desenvolvem o seu efeito estabilizante - da mesma forma que os produtos convencionais - por impedimento estérico, como resultado dos segmentos de polímero que se estendem para a solução de resina.

A ótima estabilização somente é possível quando tais cadeias poliméricas são abertas propriamente e portanto, praticamente compatíveis com a solução de polímeros circundante. Se essa compatibilidade for restrita, ocorrerá um colapso na cadeia polimérica. Consequentemente, todas as chances para o impedimento estérico e a estabilização resultante se perdem. A compatibilidade de aditivos altamente poliméricos com várias resinas de tintas é consideravelmente mais restrita do que a variedade de produtos de baixo peso molecular. Dessa forma uma família inteira de aditivos quimicamente relacionados (classificados de acordo com peso molecular, polaridade e compatibilidade), está disponível.

Os segmentos com grupos adesivos e os segmentos compatíveis com a resina na forma de laços e cadeias poliméricas podem ser combinados entre si de várias formas. O bloqueio estatístico e copolímeros de ligação já estão provados como bem sucedidos. Um número de fatores é importante para uma boa estabilização estérica dos pigmentos defloculados. A massa molecular e a distribuição de massa molecular tem um papel chave juntamente com a arquitetura do polímero.



Diferentes combinações de segmentos com grupos adesivos e cadeias laterais compatíveis com resinas são possíveis com aditivos poliméricos umectantes e dispersantes.

A umectação de aditivos umectantes e dispersantes de alto peso molecular têm sido de fato especialmente desenvolvidos para pigmentos orgânicos, mas na verdade são também adequados para pigmentos inorgânicos e em especial também para estabilizar **misturas de pigmento**.

Os aditivos mais importantes desse grupo são DISPERBYK-161 para tintas industriais de alta qualidade como as tintas automotivas e DISPERBYK-2163 ou DISPERBYK-2164 (sem substâncias aromáticas) para uma escala mais universal de aplicações industriais. Esses aditivos contêm grupos de ancoragem catiônicos os quais, em casos isolados, podem interagir com os componentes ácidos na formulação da tinta (por ex., catalisador ácido para coil coatings). Nesses casos, são recomendados os aditivos das famílias DISPERBYK-170 ou DISPERBYK-174. Eles usam uma química de grupo adesivo diferente e, portanto, evitam tais problemas. Além disso, há estruturas de ramos modernos, com grupos adesivos catiônicos com impedimentos estéricos (DISPERBYK-2155) ou polímeros de carcaça de núcleo completo, em que o bloco de grupos afins é encapsulado (DISPERBYK-2152). Isto reduz a reatividade dos aditivos em relação aos sistemas de tintas para o mínimo, com a efetividade constante na estabilização dos pigmentos inorgânicos e orgânicos, assim como negro de fumo.

Sistemas à base de água

Em sistemas aquosos baseados em resinas de emulsão e principalmente para tintas de emulsão e estuques, que são utilizados na área de tintas arquitetônicas, os pigmentos são predominantemente estabilizados por repulsão eletrostática. Os sais de amônio de ácidos policarboxílicos (como BYK-154) são usados frequentemente.

Em princípio, os sistemas aquosos que são baseados em resinas solúveis em água ou combinações de emulsões com resinas solúveis em água (sistemas híbridos), podem também usar a repulsão eletrostática para a estabilização do pigmento. Porém, na prática se nota que a estabilização estérica com aditivos poliméricos dispersantes e umectantes é frequentemente preferida, especialmente nas tintas industriais de alta qualidade. O mecanismo funciona do mesmo modo que nas tintas de base solvente, o único requisito é que os aditivos poliméricos devem ser polares o suficiente para assegurar compatibilidade com os veículos aquosos. Não é necessariamente desejável para tais aditivos que sejam solúveis em água já que uma polaridade muito alta pode afetar negativamente a durabilidade do filme da tinta (ex., resistência à água). Os produtos típicos que representam este tipo de grupo aditivo são DISPERBYK-184, DISPERBYK-190, DISPERBYK-194 N e DISPERBYK-198.

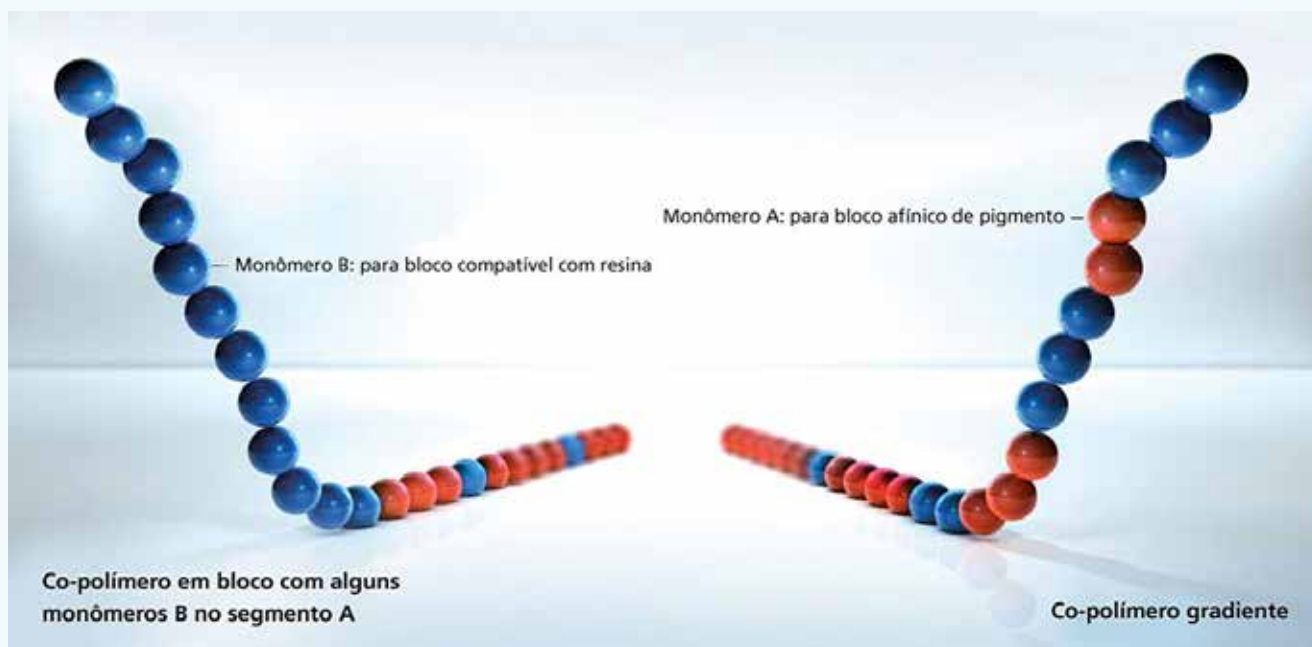
09

Métodos modernos de polimerização

Para sintetizar bons aditivos é fundamental não só selecionar os monômeros dos grupos afínicos com os pigmentos e as cadeias compatíveis com as resinas, mas o arranjo da cadeia polimérica. Se os componentes individuais estiverem estatisticamente distribuídos ao longo da cadeia, o efeito aditivo que é pretendido não será observado. As estruturas por blocos são mais favoráveis para aditivos umectantes e dispersantes. Estas **estruturas** comparativamente simples podem ser modificadas para incluir várias complexidades e detalhes:

os segmentos consistindo em monômeros A (grupos afínicos de pigmento) não precisam ser compatíveis com o sistema de resinas, pois os segmentos B são responsáveis pela sua compatibilidade. Se por acaso, a sua incompatibilidade for muito grande, o manuseio dos produtos será dificultado e sua eficiência reduzida. Portanto, pode ser benéfico ter alguns monômeros B nos segmentos A, para melhorar a compatibilidade. Outra possibilidade é reduzir a forte transição entre os blocos A e B criando transições mais suaves: a concentração de monômeros A é reduzida ao longo da cadeia de polímeros, enquanto que os monômeros B aumentam (co-polímeros gradientes).

Exemplos para modificar a estrutura fina de bloco de co-polímeros quando se usa tecnologia de polimerização controlada (CPT)



Nosso conhecimento sobre interações entre estruturas poliméricas e a sua eficiência somente ajudará quando for possível reproduzir as complexas estruturas co-poliméricas não somente em laboratório, mas também na produção. Com respeito a esta ideia, hoje em dia, a situação é bem melhor que no passado. De alguns anos para cá, algumas novas tecnologias de polimerização tem sido avaliadas (ATRP, NMP, C-RAFT, S-RAFT, GTP) com a finalidade de se obter um fino controle da estrutura dos copolímeros. Estes métodos (os quatro primeiros são resumidos como „CRP“, polimerização por radical controlado) possuem características específicas com as suas vantagens e desvantagens e podem ser usados para a polimerização de uma ampla gama de monômeros, sob condições controladas. DISPERBYK-2000 e DISPERBYK-2001 foram os primeiros aditivos umectantes e dispersantes produzidos através de polimerização controlada (GTP) e foram introduzidos em 1999. Produtos recentes como DISPERBYK-2010, DISPERBYK-2012 e DISPERBYK-2015, foram todos desenvolvidos por sistemas modernos, fazendo pleno uso das possibilidades que os métodos CRP modernos oferecem hoje. E não é somente a sucessão de sequência nos copolímeros de bloco que pode ser mais bem controlada e reproduzida, mas também a distribuição de peso molecular se tornou consideravelmente mais estreita, o que, por exemplo, torna mais fácil manejar os aditivos.

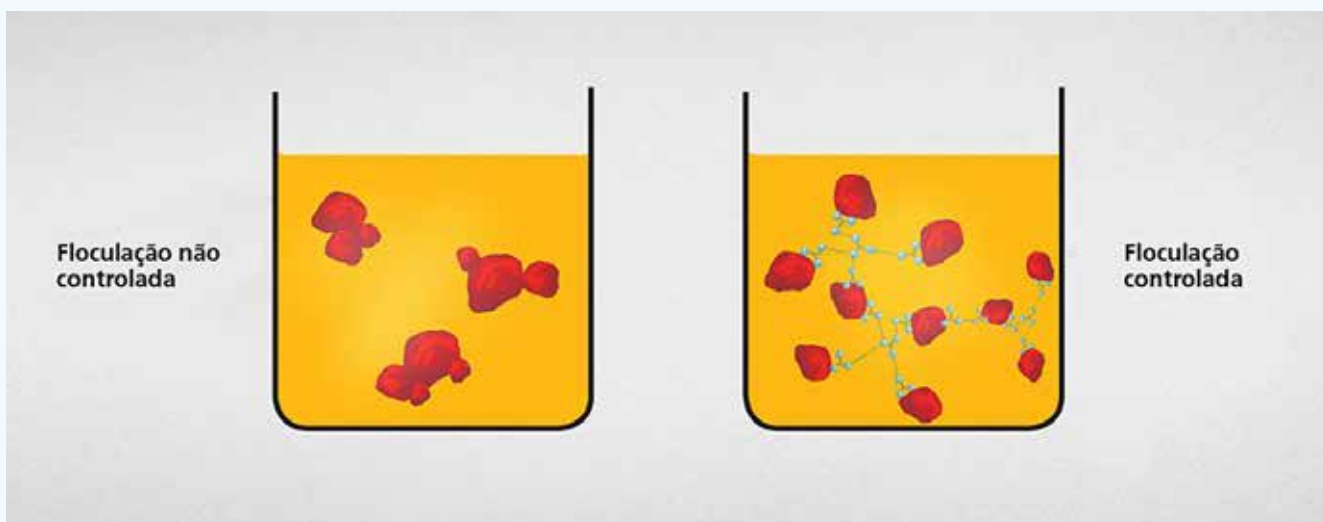


10

Floculação controlada

O termo “floculação” carrega uma conotação um tanto quanto negativa; entretanto, há certas condições em que a floculação controlada pode realmente ser mais desejável do que uma defloculação completa. Uma floculação não controlada irá, em qualquer caso, tornar a estabilização de cor instável durante o armazenamento, o que irá provocar muita precipitação, perda de brilho e aumento da viscosidade. A floculação controlada tem sido usada na indústria de tintas há vários anos.

Floculação

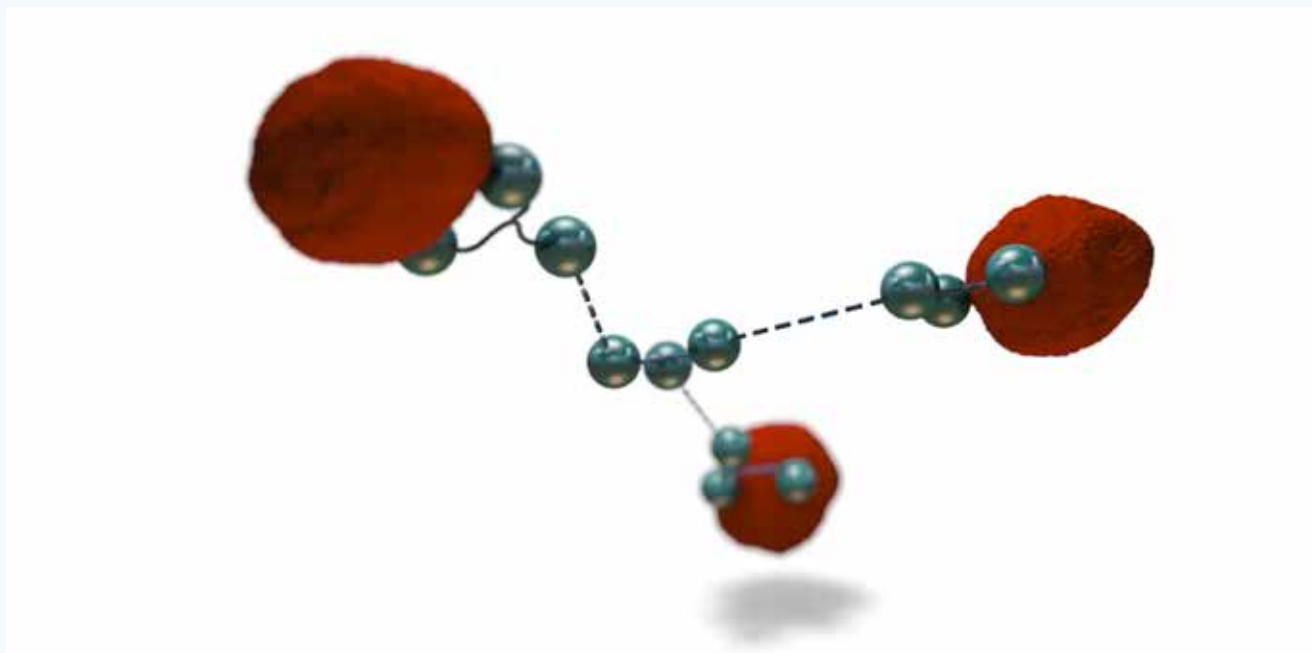


Floculação não controlada (sem aditivos): as partículas de pigmento floculado têm contato direto umas com as outras e só podem ser separadas por forças de cisalhamento consideráveis.

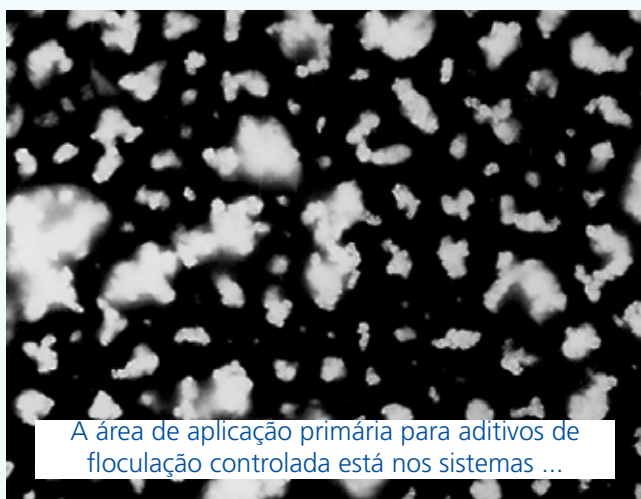
Floculação controlada (causada por aditivos): as moléculas de aditivo fazem as partículas de pigmento formarem uma rede; nenhum contato direto de pigmento com pigmento. Esses floculados „controlados” podem ser destruídos por forças baixas de cisalhamento.

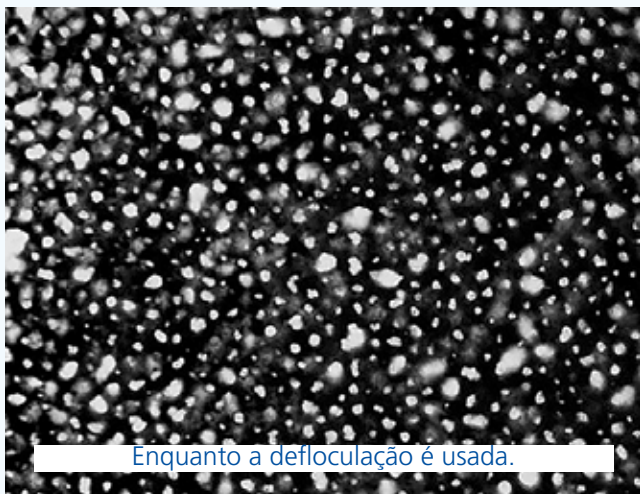
Se os aditivos umectantes e dispersantes de baixo peso molecular contiverem pelo menos dois ou três grupos adesivos que são mantidos afastados uns dos outros, eles podem formar **pontes** entre diferentes pigmentos, quer diretamente ou através de outras moléculas de aditivo e, assim, podem desenvolver maiores **estruturas de rede** tridimensionais, que são semelhantes aos floculados.

A dimensão e estabilidade desses „floculados“ são determinadas pelas propriedades do aditivo - em especial, através das interações aditivo-aditivo e aditivo-pigmento. Consideramos isto uma „floculação controlada“, pois todo o processo é controlado pelo aditivo.



Floculação controlada com aditivos umectantes e dispersantes especiais de baixo peso molecular com vários grupos adesivos por molécula.





É importante clarificar a diferença entre o estado de flocculação acima e o estado de flocculação „normal“: sem aditivos, as partículas de pigmento no flocculado não controlado estão em contato direto entre si e é difícil separá-las. Uma flocculação controlada, porém, garante o não contato direto de pigmento com pigmento, uma vez que as moléculas de aditivo estão sempre entre as partículas de pigmento. Estes aditivos umectantes e dispersantes que possuem um efeito flocculante controlado, possuem também propriedades de pigmento-umectantes e também estabilizam a dispersão dos pigmentos, só que de uma forma diferente dos aditivos de defloculação.

Embora a flocculação não controlada seja sempre indesejável (já que uma variedade de efeitos negativos ocorrem, como por exemplo, perda de brilho, instabilidades de viscosidade, etc.), a flocculação controlada pode ser usada propositalmente para alcançar certos efeitos desejados nas tintas.

A estrutura de rede tridimensional criada pelos aditivos umectantes e dispersantes de flocculação controlada possui uma forma similar à dos aditivos de reologia e uma característica de **comportamento reológico** está ligada aos aditivos flocculantes controlados: através destas estruturas, a viscosidade do estado de repouso das tintas é muito elevada. Porém, quando são aplicadas forças de cisalhamento, as estruturas (floculados de pigmento) quebram-se e induzem uma viscosidade menor. Posteriormente, após a remoção das forças de cisalhamento, os floculados são capazes de se reconstruir. Geralmente, tais sistemas apresentam fluidos limítrofes. Enquanto os aditivos defloculantes apresentam características de fluidez bastante Newtonianas e quebram a tixotropia, quando um aditivo flocculante controlado é usado, são geradas tixotropia ou pelo menos características de fluidez pseudoplástico. Através das propriedades reológicas mencionadas acima, propriedades como coladura (sagging) e sedimentação podem ser influenciadas positivamente. Dito isto, a flocculação controlada traz também uma perda de brilho; não é possível criar fórmulas de elevado brilho com estes aditivos.

Levando em conta essas discussões, os aditivos dispersantes desta natureza podem ser usados: em primers, cargas e tintas intermediárias onde não é essencial obter um elevado brilho, mas se pretende uma estabilidade melhorada em superfícies adequadas e uma menor tendência de sedimentação das partículas sólidas. Porém, para sistemas de tintas de acabamento onde são requeridos um melhor brilho e nivelamento, é normalmente preferível ter uma defloculação extensiva. Claro que, temos um ponto intermediário aqui. Se não for necessário que as tintas de acabamento sejam de elevada qualidade, você também pode obter bons resultados usando uma flocculação ligeiramente controlada.

Porém, os distintos efeitos reológicos dos aditivos flocculantes controlados não devem ocultar o fato de que esses produtos são usados principalmente para umectar e estabilizar pigmentos. A influência na reologia é somente um efeito secundário, mesmo se for bastante conveniente. É muitas vezes o caso de que é insuficiente influenciar as características de fluidez usando somente os aditivos dispersantes de flocculação controlada. É prática comum combinar estes com „verdadeiros“ aditivos reológicos.

Os aditivos umectantes e dispersantes de flocculação controlada usados com maior frequência são ANTI-TERRA-204, que é usado de várias formas em sistemas com carga base solvente e primers e ANTI-TERRA-250, que é aplicado em sistemas aquosos. BYK-P 104 é um aditivo que tem um efeito de flocculação muito menos controlado. Foi desenvolvido para combater a separação em combinações de dióxido de titânio com pigmentos coloridos. Alcança isto através de cofloculação, sem ter qualquer efeito adverso no brilho e reologia.

11

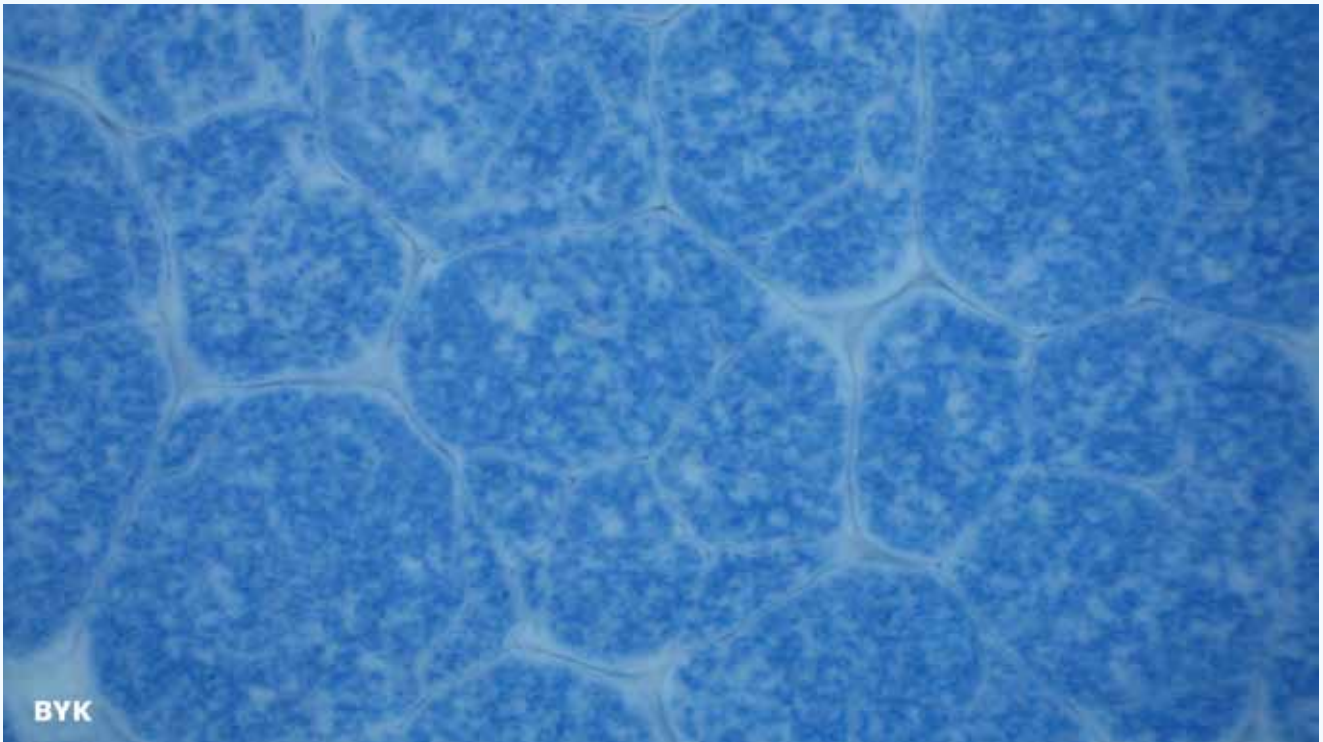
Prevenção de flutuação

As fórmulas das tintas comerciais são raramente mono pigmentadas; normalmente são **misturas** de um ou mais pigmentos diferentes. Claro, todos os pigmentos nesses sistemas devem também ser bem umectados e extensivamente defloculados. Porém, isto pode causar outro problema: idealmente, todos os pigmentos estão distribuídos uniformemente por todo o filme de tinta; mas, se esta mistura for perturbada, os pigmentos se separam uns dos outros, o que pode provocar alterações na cor da tinta. Este efeito é conhecido como „**flutuação**“.

Uma das causas para os pigmentos se separarem uns dos outros são os efeitos de fluidez na secagem do filme da tinta. O solvente deve ser transportado da camada de tinta inferior para a superfície.

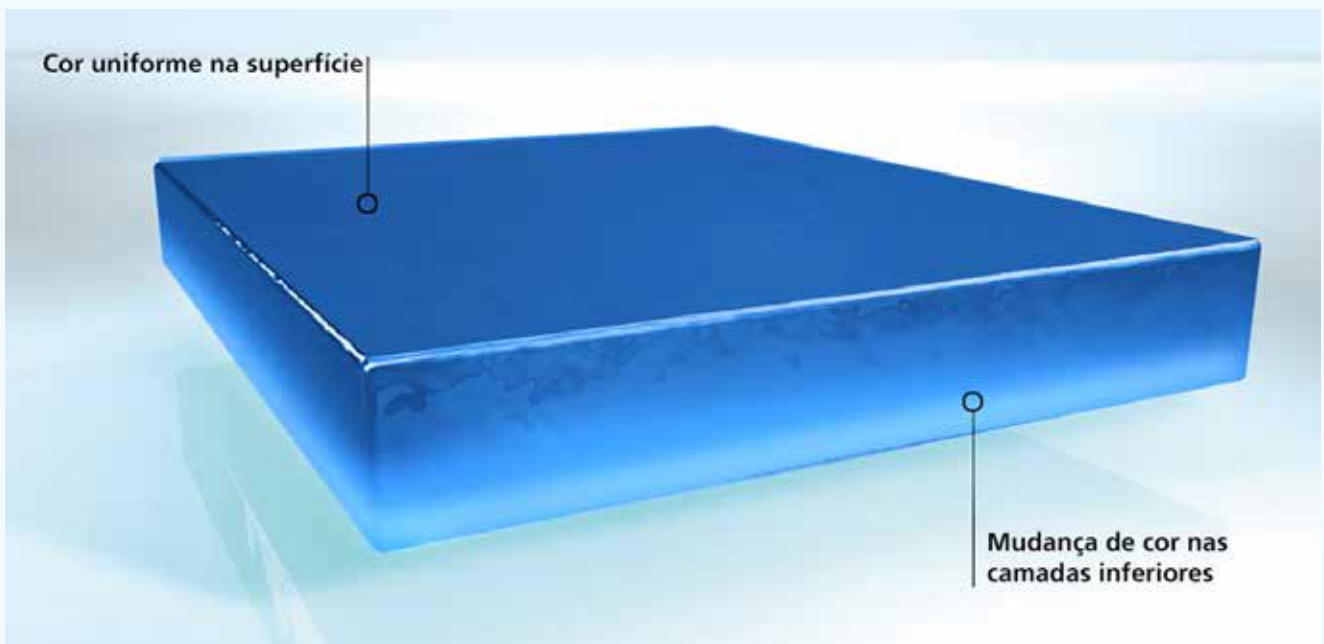
A evaporação provoca o aumento da densidade dos materiais restantes e o solvente então afunda novamente. Além do mais, a evaporação causa efeitos de arrefecimento e a tensão da superfície fica alterada. Tudo isto leva ao desenvolvimento de correntes de turbilhão, que se dispõem na forma de células hexagonais mais ou menos iguais (as chamadas **células Bénard**). No centro das células, o material da tinta se eleva e se distribui pela superfície e depois flui de volta ao longo das bordas da célula. Estes fluxos de células são conhecidos há bastante tempo - não só nas tintas - e ocorrem em qualquer filme de tinta líquida (mesmo nos não pigmentados). Num sistema pigmentado, os pigmentos também participam nestas correntes de turbilhão e a **mobilidade** dos diferentes pigmentos é semelhante, também são transportados para as correntes de turbilhão de uma forma muito semelhante e não podem ser separados. Contudo, se a mobilidade do pigmento for consideravelmente diferente, então o comportamento de transporte também será diferente e pode originar a separação.

Diferenças na mobilidade dos pigmentos são frequentemente os principais motivos para que os pigmentos não sejam distribuídos homogeneamente. Quando os solventes evaporam de um filme de tinta seca, são formadas correntes de turbilhão (células Bénard). Tais movimentos provocam pequenas diferenças na temperatura, densidade e tensão da superfície. Os pigmentos participam nesses movimentos e as diferentes mobilidades de pigmento podem fazer o pigmento se separar. As mobilidades diferentes podem ser equilibradas através do uso de aditivos controladores da floculação.



Correntes de turbilhão num filme de tinta líquida (células Bénard). Exemplo de uma tinta pigmentada com ftalocianino azul e dióxido de titânio, em que é fácil ver como o dióxido de titânio se acumulou ao longo das bordas da célula e deixa a superfície com um aspecto irregular, manchado.

Separação horizontal („flutuação“)



Um tipo de pigmento ficou concentrado na superfície e, neste caso, o filme de tinta tem uma cor uniforme na superfície (o que, contudo, não é a cor original da mistura de pigmento). O defeito só é visível quando o **teste de rub-out** é executado. Este teste envolve esfregar uma pequena área do filme de tinta ainda molhado com um dedo, isto é, cria-se uma mistura homogênea dos diferentes pigmentos nesta área. A instabilidade da mistura do pigmento é mostrada pelo fato de ser evidente uma diferença de cor entre a área esfregada e o material de tinta circundante. Esta diferença de cor também pode ser medida (como ΔE) e usada como critério de qualidade.

Para evitar defeitos de flutuação, devemos influenciar a mobilidade dos pigmentos. Devemos tornar as mobilidades dos vários tipos de pigmento o mais semelhantes possível. Uma opção é usar flocculação controlada. Os aditivos flocculantes controlados incorporam os diferentes pigmentos no flocculado e portanto, ajustam à força a sua mobilidade. A coflocculação alvo dos diferentes tipos de pigmento combate então a separação.

É claro, considerando a possível perda de brilho e uso de pigmento mais desfavorável, a flocculação - mesmo a controlada - não é particularmente desejável em muitos acabamentos,

especialmente em sistemas de alta qualidade.

Os aditivos umectantes e dispersantes poliméricos podem ser a solução neste caso. Eles têm provado o seu desempenho no equilíbrio da mobilidade do pigmento, enquanto proporcionam simultaneamente uma completa deflocculação de todos os pigmentos. Através da interação do aditivo polimérico adsorvido com a solução de resina circundante, as partículas do pigmento defloculado são fortemente incorporadas dentro do sistema de resina e a sua mobilidade reduzida.

Isso explica como a flutuação pode ser eliminada, mesmo na presença de partículas de pigmento orgânico defloculado menores e pigmentos inorgânicos maiores, uma vez que todos os pigmentos possuem mobilidade similar.

Teste de Rub-up



Prevenir a separação em misturas de pigmento usando aditivos umectantes e dispersantes (a área esfregada está no fundo em cada caso)



Em sistemas não aquosos, as cargas elétricas na superfície do pigmento são normalmente tão fracas que não têm nenhum papel importante na estabilização dos pigmentos em relação à floculação. Ao contrário das cargas dos pigmentos que podem, contudo, ter efeitos negativos na estabilidade das misturas de pigmento e, portanto, no comportamento de flutuação. A carga transportada por um pigmento depende não só do próprio, mas também da solução de resina: um pigmento baseado em diferentes resinas pode exibir diferentes cargas. Pigmentos diferentes que são moídos na mesma resina também podem apresentar diferentes cargas elétricas. Obviamente, uma forte floculação pode ocorrer quando pigmentos com cargas diferentes são encontrados na mesma tinta.

É importante reparar na prática que a carga do pigmento também pode ser influenciada pelo aditivo dispersante utilizado: alguns aditivos poliméricos são capazes de equilibrar partículas de pigmento de cargas diferentes na sua carga elétrica. O aditivo fornece um efeito estabilizante adicional: o aditivo polimérico equilibra não só a mobilidade dos vários pigmentos (em adição a facultar estabilização estérica), mas também garante que todas as partículas de pigmento transportam a mesma carga, evitando assim qualquer instabilidade devido a diferenças de carga.



12

Concentrados de pigmento

Os concentrados de pigmento (pastas de pigmento) são sistemas mono pigmentados com um teor de pigmento o mais alto possível e uma resina a menor possível (resina de moagem). São usados de duas formas na produção de tintas.

Para tingimento: Após a moagem e finalização, as pastas são usadas para um ajuste final fino da cor, isto é, para nuançar. Neste caso, é usada apenas uma pequena percentagem de pastas. Os componentes individuais dos concentrados de pigmento (especialmente a resina de moagem) têm então virtualmente nenhuma influência óbvia na qualidade das tintas que tingiram.

Para produção: Uma tinta também pode ser constituída totalmente por uma mistura de pastas e então unida com a resina pretendida (como uma tinta transparente ou tinta branca). Para isto são necessárias maiores quantidades de pastas de pigmento. Uma vez que as pastas possuem uma influência significativamente maior na qualidade da tinta, os requisitos na qualidade dos concentrados de pigmento são também consideravelmente maiores.

Enquanto tem sido sempre prática convencional usar pastas de tingimento, só num passado recente a opção de fazer tintas inteiramente de misturas de pastas foi recebida de uma forma mais ampla. As pastas são então usadas para a produção se a aplicação de tinta for comparativamente menor, mas tiver que cobrir um espectro de cores e sistemas de resinas mais vasto (normalmente, por exemplo, com tintas indus-

triais).

A fabricação a partir de pastas é mais rápida que usando uma base de moagem e o fabricante da tinta pode responder com maior flexibilidade aos requisitos do cliente. Os concentrados de pigmento podem também ser usados na produção de tintas automotivas, uma vez que isto só é possível se forem usadas pastas que possam ser bombeadas, em vez de pigmentos em pó.

Geralmente existem duas alternativas possíveis - você pode projetar uma série de pastas de pigmento que serão usadas somente para um único sistema de tinta. A atual resina de tinta é também usada como resina de moagem para as pastas. Essas pastas podem ser usadas de forma ideal no sistema de tintas.

A outra opção é desenvolver uma série de pastas „universal“, que seja compatível com a maioria das resinas e que possa portanto ser usada para produzir qualidades de tintas muito diferentes. Claro que as „pastas universais“ não serão necessariamente ideais para cada tipo de resina de tinta. Nestes casos, os compromissos são inevitáveis.

Requisitos para concentrados de pigmento

A **estabilidade** da pasta é um dos principais requisitos. Não pode ocorrer floculação, sedimentação nem sinérese durante os períodos de armazenamento, às vezes, muito longos. A pasta deve conter o máximo de pigmento possível e conter o menos possível de quantidades dos outros componentes. Não obstante, a pasta deve ser fácil de manejar, isto é, capaz de fluir ou ser bombeada, e não deve ter tendência a secar.

Deve ser possível incorporar facilmente a pasta em todos os tipos de resinas. Por um lado, isto é uma questão de compatibilidade, por outro lado, você terá que excluir qualquer fenômeno de choque (dispersão dos pigmentos).

Por último, as propriedades do filme de tinta, em particular as resistências, não devem ser influenciadas de forma negativa pelo conteúdo da pasta.

Para cumprir os requisitos especificados, é absolutamente necessário usar aditivos nas pastas. Só adicionando **aditivo umectante e dispersante** que a viscosidade da pasta irá reduzir significativamente para o conteúdo de pigmento aumentar. Simultaneamente, o pigmento é defloculado, um pré-requisito para acabamentos de alto brilho e de cor estável. Estabilizar a dispersão de pigmento usando aditivos também previne o fenômeno de choque quando mistura as pastas e quando termina.

Para suprimir ao máximo a flutuação, juntamente com a defloculação, também deve ser garantido que as mobilidades do pigmento sejam ajustadas e que as cargas do pigmento sejam fornecidas.

Composição dos concentrados de pigmento

O componente chave de um concentrado de **pigmento** é o pigmento; o conteúdo de pigmento deve ser o mais alto possível. Além disso, é necessária uma resina de moagem na maioria dos casos, para obter uma pasta que possa ser armazenada e que garanta que a mesma possa ser facilmente incorporada na resina finalizante sem qualquer fenômeno de choque. A pasta de moagem é escolhida principalmente com base na sua compatibilidade. A sua percentagem de pasta deve ser a menor possível. Se forem usados aditivos dispersantes especiais, também podem ser formulados concentrados de pigmento **sem resinas** de perfeita qualidade.

Além do solvente que é adicionado através da resina de moagem, é normalmente necessário adicionar um **solvente** suplementar para produzir uma pasta manejável. Escolher o solvente correto pode também ter uma influência na estabilidade de armazenamento da pasta.

Um aditivo umectante e dispersante defloculante adequado é indispensável para um concentrado de pigmento de alta qualidade. Uma vez que tanto os pigmentos inorgânicos como os orgânicos precisam ser estabilizados, os aditivos poliméricos são particularmente ideais como aditivos de pasta. Deve ser garantido que o aditivo seja compatível com a resina que está sendo usada na pasta.

13

Sugestões e dicas práticas

Para obter um resultado ideal usando aditivos umectantes e dispersantes, devem ser observadas algumas dicas e sugestões quando se utiliza estes produtos.

Incorporar os aditivos

Os aditivos são frequentemente adicionados à tinta durante a fase de finalização. Porém, este procedimento não é adequado para aditivos umectantes e dispersantes. Um vez que estes aditivos são necessários para acelerar a umectação e dispersão do pigmento, devem ser **adicionados à base de moagem** e ser moídos com esta. Somente assim podem ser totalmente eficazes. Se, em circunstâncias excepcionais (por ex. para corrigir lote), for necessário adicionar os aditivos posteriormente, estes devem ser incorporados usando forças de cisalhamento o mais elevadas possíveis; é preferível correr o sistema novamente pela unidade dispersante. Não obstante, você irá ver na maioria dos casos que os agentes umectantes e dispersantes que foram adicionados desta forma são menos eficazes e requerem doses maiores.

Dosagem

Quanto aditivo você precisa adicionar? A dosagem correta é a chave para o efeito. Uma vez que o aditivo é designado para se ligar à superfície do pigmento, a quantidade de aditivo necessária depende do total de área superficial dos pigmentos presentes. Além de algumas exceções, as fórmulas de cálculo que ligam a dosagem de aditivo, por exemplo, a superfície BET dos pigmentos ou o número de óleo, não são particularmente de confiança e devem ser usadas somente para tipos de pigmento específicos. Na prática, você terá tendência a basear a dosagem nas recomendações do fornecedor de aditivo e então desenvolver uma **série de testes** em laboratório para otimizar a dosagem para as suas necessidades. Você pode usar, por exemplo, valores de brilho e de névoa das tintas e o ΔE do teste de rub-up como critérios de teste.

No caso dos aditivos umectantes e dispersantes clássicos baseados em polímeros de baixo peso molecular, uma dosagem de 0,5-2% de pigmentos inorgânicos e 1-5% para pigmentos orgânicos é a norma (forma de entrega de aditivo com base no peso do pigmento). As dosagens de aditivo típicas para aditivos umectantes e dispersantes poliméricos são 1-10% (pigmentos inorgânicos) e 10-30% (pigmentos orgânicos). No caso de pigmentos de partículas muito finas (por ex. algum negro de fumo), são necessárias maiores dosagens de no máximo 80 ou 100% para fórmulas de qualidade elevada. Uma vez que estes pigmentos só podem ser encontrados em pequenas quantidades na fórmula, a dosagem de aditivo se refere a toda a fórmula, mas ainda não é excessivamente alta. Uma maior dosagem não terá efeito negativo nas propriedades do filme das tintas, uma vez que os aditivos poliméricos possuem uma característica semelhante à das resinas.

Devemos enfatizar novamente que todos os pigmentos devem ser estabilizados numa fórmula de tintas. A estabilização é também essencial para pigmentos alegadamente „simples“, como dióxido de titânio; caso contrário, quando misturados com outros pigmentos (bem estabilizados) haverá problemas de flutuação inevitáveis.



Moagem individual/moagem conjunta Tratamento da superfície do pigmento

Sempre que só um pigmento seja disperso, todos os parâmetros (quantidade de aditivos e condições de moagem) podem ser otimizados. O resultado final é a melhor qualidade de moagem possível. Porém, na prática, uma co-moagem de todos os pigmentos é preferível em vez do processo de moagem simples, mais demorado. São então necessários comprometimentos em relação aos parâmetros de moagem e o resultado nem sempre pode ser comparado com o processo de moagem simples. Pelo menos quando se trabalha numa nova fórmula em laboratório, você deve levar sempre em conta os pigmentos de moagem individual. Assim, você poderá identificar alguns pigmentos "difíceis". O procedimento subsequente deve ser determinado numa base individual, por exemplo, pigmentos problemáticos devem ser substituídos por outros pigmentos, eles podem ser moídos separadamente ou podem até mesmo ser adicionados como concentrados de pigmentos.

Virtualmente, todos os pigmentos padrão de hoje foram fornecidos com **pós-tratamentos** da superfície de várias naturezas químicas. O fabricante de pigmento aplica estes tratamentos durante a produção dos mesmos. A finalidade do tratamento da superfície é facilitar e melhorar a capacidade de umectação, dispersão e estabilização dos pigmentos. No caso de aditivos umectantes e dispersantes, isto significa que estes não entram em contato com o pigmento real, entram em contato com o tratamento da superfície química no pigmento. Portanto, na prática, se houver resultados de moagem insatisfatórios com um pigmento específico, o mesmo pigmento deve também ser considerado com outros tratamentos da superfície.