

■ Artigo Técnico

Usos de aceleradores de elétrons de baixa energia na cura de tintas e vernizes. Aspectos gerais.

* Maria Cristina Rosa **Yamasaki**

Introdução

As tintas e vernizes utilizados em um sistema convencional de cura pelo calor consistem basicamente de uma resina polimérica dissolvida ou dispersa em um solvente líquido inerte e volátil. Esse líquido deve ser imediatamente removido após a aplicação e esse processo requer um grande consumo de energia e provoca uma emissão indesejável de solventes para a atmosfera.

O termo cura por radiação é utilizado para descrever a polimerização instantânea de um sistema líquido com 100% de sólidos, isto é, sem a presença de solventes, iniciada pela radiação. Uma das grandes vantagens dessa tecnologia é que ela utiliza diluentes reativos (monômeros) e com isso elimina a necessidade de solventes voláteis.

Quando esse sistema líquido é irradiado, os monômeros polimerizam ao invés de evaporarem tornando-se portanto, um componente sólido do revestimento curado.

O consumo de energia envolvido na polimerização é muito menor do que o necessário para volatilizar os componentes líquidos e portanto, a emissão de solventes para a atmosfera é drasticamente reduzida. A cura por radiação proporciona altas velocidades de produção e o desenvolvimento de novos equipamentos, tornam em muitos casos, os custos envolvidos nesse processo menores do que os custos de uma estufa convencional. (1)

O rápido crescimento do uso da tecnologia da cura por radiação deve-se ao fato de que essa técnica possui vantagens excepcionais, frente aos processos que utilizam a secagem pelo calor. Como a reação radio-induzida ocorre a temperatura ambiente, ela permite a manufatura de produtos termo-sensíveis. Além disso, resulta em produtos com novas características que apresentam excelentes propriedades mecânicas, alto brilho e superfícies bastante uniformes. (2)

Muitas fontes de radiação podem ser utilizadas para

iniciar uma reação de polimerização mas, essa tecnologia em escala industrial emprega exclusivamente a luz ultravioleta (UV) ou o feixe de elétrons (EB) produzido em aceleradores industriais.

Torna-se importante salientar que tanto as energias da luz ultravioleta como as do feixe de elétrons envolvidas nesse processo, não são suficientes para provocar uma reação nuclear no material irradiado e portanto, não induzem a radioatividade. Como o produto não se torna radioativo, pode ser manipulado imediatamente após a cura.

Ultravioleta (UV) x Feixe de Elétrons (EB)

Os dois tipos de radiação, UV e feixe de elétrons apresentam algumas diferenças fundamentais que, devem ser muito bem analisadas, durante a escolha do processo.

A radiação UV é geralmente empregada na cura de revestimentos e tintas de cor clara ou levemente pigmentadas. Camadas fortemente coloridas como as de cor preta ou totalmente branca são mais difíceis de serem completamen-

GERMETEC

- Secadores UV para impressoras offset
- Linhas automáticas para aplicar verniz UV em área total ou com reserva
- Lâmpadas para artes gráficas

Germetec Ind. e Com. de Máquinas Ltda.

Av. Onófrio Milano, 206 - Jaguaré
CEP 05348 - São Paulo - SP.

Tels.: (011) 268.9244 - 284.4966
Fax: (011) 869.2451

Artigo Técnico

te curadas por UV. O preto absorve totalmente os fótons incidentes e o branco, que contém óxido de titânio, reflete a luz. Nesse caso a luz UV exige a presença na formulação de pigmentos apropriados, fotoiniciadores especiais e uma seleção cuidadosa do comprimento de onda a ser utilizado. (3, 4, 5)

De uma forma diferente do fóton da luz ultravioleta que tende a ser absorvido na superfície dos materiais, os elétrons têm a capacidade de penetrar na matéria.

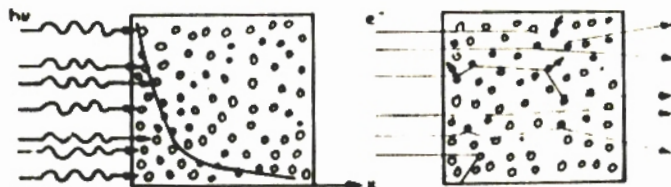


Figura 1: Penetração da Luz UV e do Feixe de Elétrons (5)

A figura 1 mostra esquematicamente, a diferença do poder de penetração dos fótons e dos elétrons, no material que está sendo irradiado.

Os elétrons provenientes de aceleradores possuem energia suficiente para romper qualquer tipo de ligação química e portanto, não necessitam da presença de fotoiniciador para provocar a reação de polimerização.

Uma característica fundamental do feixe de elétrons é causar ionização no meio em que é absorvido sendo por essa razão, denominado de radiação ionizante.

Os elétrons cedem sua energia ao meio no qual se difundem, mediante múltiplos processos de interação. A energia cedida é gasta na excitação e na ionização de moléculas, iniciando as reações químicas.

Particularmente, no caso de compostos orgânicos como oligômeros e monômeros, os elétrons incidentes juntamente com os elétrons secundários gerados pela colisão com as moléculas, dão origem a radicais livres, íons radicais e produtos gasosos. Acontece então, o rompimento das duplas ligações existentes nas moléculas e a formação de novas ligações.

Os elétrons não são absorvidos pelos pigmentos e por essa razão, não há limites de cor para as tintas a serem utilizadas no processo. A cura obtida com feixe de elétrons é completa, mesmo para camadas mais espessas depositadas sobre substratos porosos. (7, 8)

Nos processos que utilizam aceleradores industriais a cura ocorre em uma profundidade definida que pode ser muito bem controlada. O poder de penetração do feixe de elétrons é determinado pela sua energia. Quanto maior a energia dos elétrons incidentes maior a espessura da camada irradiada, como mostra a figura 2.

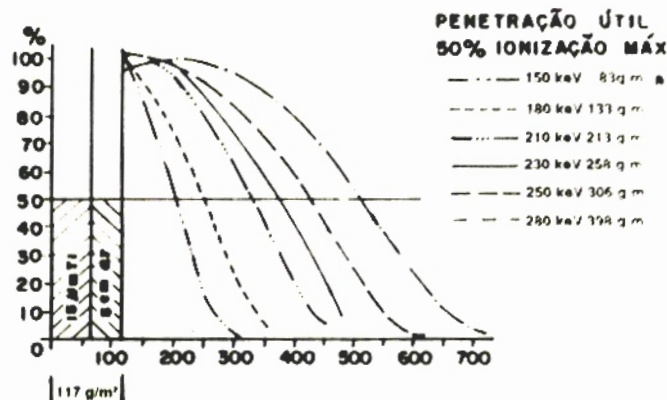


Figura 2: Penetração do Feixe de Elétrons em Função da Energia (6)

Se a energia de aceleração for suficiente, o feixe de elétrons pode atravessar lâminas metálicas e filmes finos bem como, camadas de tintas contendo materiais opacos. (7)

As velocidades de cura e por consequência de produção nos processos que utilizam aceleradores industriais são bem mais altas. No caso de revestimento de madeira, aglomerados e chapas duras, varia de 50m/min a 100m/min e na pintura e metalização de papéis, pode chegar até a 500m/min.

A cura induzida por feixe de elétrons requer uma atmosfera inerte, como por exemplo, nitrogênio, na zona de irradiação. Essa necessidade ocorre porque o oxigênio reage com os radicais livres formados nos oligômeros e monômeros, dando origem a peróxidos e hidroperóxidos, inibindo a reação de polimerização. (9)

O grau de pureza do nitrogênio utilizado como gás inerte vai depender da velocidade desejada da cura. As linhas de produção que trabalham com velocidades acima de 500m/min exigem que a atmosfera inerte presente na zona de irradiação, apresente uma concentração de oxigênio menor que 50ppm. Para velocidades de cura abaixo de 300m/min a concentração de oxigênio pode aumentar até 200ppm, ou mais.

O consumo de nitrogênio acaba influenciando no custo final do produto acabado. Para minimizar esse problema algumas alternativas estão sendo propostas como o desenvolvimento de formulações que apresentam menor sensibilidade à presença de oxigênio (10) e de sistemas que oferecem uma utilização mais efetiva e mais eficiente do gás inerte. (11)

A maior desvantagem da cura por feixe de elétrons em relação à luz UV é o custo inicial da instalação. Mas, os recentes desenvolvimentos de máquinas aceleradoras compactas e auto-blindadas, vem diminuindo bastante esse investimento inicial. (12)

O uso de aceleradores de elétrons é indicado quando se deseja uma linha de produção com uma velocidade alta de cura. Quando a linha de produção opera com altas velocidades, os custos do equipamento e de manutenção da máquina diminuem bastante, tornando o preço do material irradiado bastante competitivo. (8)

Tipos de aceleradores de elétrons

Os aceleradores industriais de elétrons são classificados como de baixa, média e alta energia e os mais utilizados nos processos de cura de tintas e vernizes são os processadores de baixa energia, com um intervalo variando de 150KeV até 300KeV

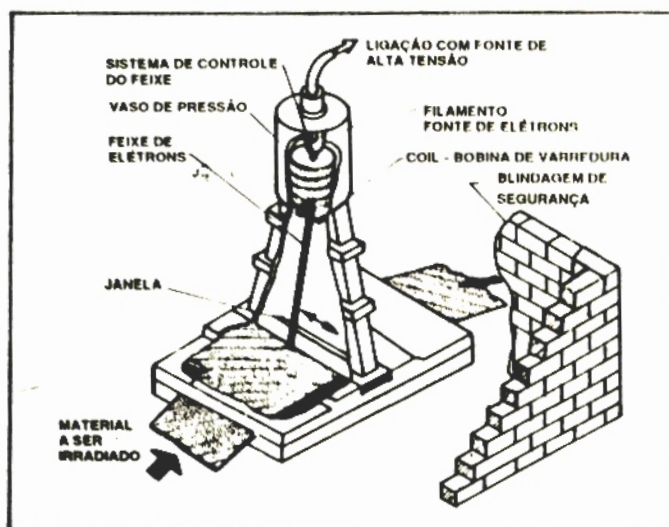


Figura 3: Esquema de Acelerador de Elétrons de Baixa Energia (1)

A corrente do feixe desse tipo de aceleradores varia de 10mA até 2500mA sendo que portanto, que a potência do feixe pode chegar até a 750 kilowatts.

A figura nº 3 mostra um esquema de um acelerador de elétrons de baixa energia.

A largura do feixe de elétrons máxima é de 260cm. Os principais componentes de um acelerador de elétrons mostrados na figura 3 são a fonte de alta tensão, o tubo de aceleração, a janela de saída para o feixe e o sistema de blindagem.

Parâmetros que influenciam a cura por elétrons

A qualidade apresentada pelo produto após a irradiação depende de alguns parâmetros que devem ser muito bem controlados durante o processo. Esses parâmetros são a dose, taxa de dose, energia e a formulação dos materiais curáveis.

Dose de Irradiação

A quantidade de energia absorvida por unidade de massa do material irradiado é denominada de dose absorvida de radiação (D). A unidade que expressa a dose absorvida é o Rad ou o Gray.

1 Rad (rad) = 100 erg de energia absorvida por grama do material irradiado.

1 Gray (Gy) = 100 rads.

O grau de cura de um determinado sistema oligômero-mônômero depende de dose absorvida. Valores baixos de dose de irradiação levam a produtos sub-curados, bem como valores de dose acima do desejado dão origem a um revestimento quebradiço. A dose absorvida de radiação é determinada por meio do uso de dosímetros como calorímetros, filmes plásticos e radiocrômicos.

Nos processos de cura por feixe de elétrons a dose absorvida de radiação pelo revestimento varia de 20kGy a 50kGy, dependendo da formulação da tinta.

Taxa de Dose

A taxa de dose é a quantidade de energia absorvida por unidade de tempo.

$D = D/\text{min}$ ou D/seg

A taxa de dose depende da energia e principalmente da corrente do feixe. Esse parâmetro é o que controla a velocidade da linha de produção.

Energia dos elétrons

Como já foi mencionado anteriormente, o poder de penetração do feixe de elétrons depende da sua energia.

Formulação dos materiais curáveis por feixe de elétrons

As tintas e vernizes curáveis por feixe de elétrons são constituídos de dois componentes principais: o oligômero reativo e monômeros.

O oligômero ou pré-polímero é o componente mais importante porque determina a reatividade do sistema sob irradiação. O avanço da tecnologia de cura por radiação tem criado e está consumindo uma quantidade crescente de oligômeros. (13)

Os monômeros, utilizados como um diluente reativo, determinam as propriedades reológicas da mistura e harmonizam as propriedades finais do revestimento (14) curado.

Os mais importantes oligômeros reativos contêm grupos éster, uretano ou epóxi na cadeia principal com grupos acrílicos ou metacrílicos nas suas extremidades.

Existem uma variedade de monômeros que são utilizados como diluentes. A maioria deles são monômeros acrílicos mono ou poli-funcionais que são utilizados sozinhos ou em várias combinações, dependendo das características desejadas no produto acabado.

■ Artigo Técnico

Principais aplicações da cura por feixe de elétrons

Os feixes de elétrons promovem a cura sobre todos os tipos de substratos existentes. Entre as principais aplicações temos 3:

- cura de revestimentos (vernizes claros e tintas pigmentadas) sobre:

- * madeira natural, aglomerados e chapas duras para fabricação de portas, divisórias ambientais e móveis.
- cura de tintas e vernizes sobre papel e papelão:
- * para utilização como papel de presentes e embalagens especiais.

* na fabricação de papel metalizado (aqui, o feixe de elétrons é utilizado tanto para curar o revestimento base antes da metalização direta, como também o verniz de proteção aplicado no final. Finalidade: preparação de papel de cigarros, etiquetas, embalagens luxuosas, papel de presentes, entre outros.

- cura de meio magnético sobre filmes plásticos finos e similares, para fabricação de fitas de vídeo, disquetes, etc.

- cura de tintas de impressão;

- cura de revestimentos anti-estáticos utilizados para embalagens de componentes eletro-eletrônicos;

- cura de adesivos;

- cura de tintas sobre selo e papel moeda;

- cura de laminados.

* papel/papel, papel/plástico e similares. Finalidade: cartão de crédito, cartas de baralho, etc.

Comentários finais

A cura por irradiação com feixe de elétrons de tintas e vernizes é uma tecnologia de vanguarda que leva à obtenção de produtos com excelentes propriedades. É considerado um processo limpo porque a cura ocorre sem a emissão de solventes, eliminando a poluição atmosférica.

Essa tecnologia pode ser utilizada em uma grande variedade de aplicações, beneficiando comercialmente tanto o fabricante como também, o produto final obtido. Mas, tem que ser sempre considerado que, para que esses benefícios sejam alcançados, todas as partes envolvidas no processo, isto é, o formulador das tintas e/ou vernizes, o fabricante do equipamento e o usuário final, devem trabalhar juntos, visando conseguir o melhor sistema, para uma dada instalação.

Especificamente, os aceleradores de elétrons de baixa energia são indicados para linhas que comportem uma alta taxa de produção para que o custo final do produto irradiado seja competitivo no mercado a que se destina.

O contínuo avanço no aperfeiçoamento dos aceleradores industriais, da química envolvida na síntese de oligômeros e monômeros e nos processos utilizados tornam a cura por radiação, cada dia mais acessível para novas aplicações.

Referências Bibliográficas

1. Safe Handling and Use of Ultravioleta/Electron Beam (UV/EB) Curable Coatings. Special NPCA Subcommittee on

Radiation Cured Coating. National Paint and Coating Association. Washington, USA, pg. 1, August 1980.

2. SCHESSLER, P.; CYTERSKI, D.; Bright Future for Radiation Curable Coating. Machine Design, June 23, 1988, pg. 66.

3. LAUPPI, U. V.; Radiation Curing - An Overview. Radiat. Phys. Chem., vol. 35, nº 1-3, pg. 30, 1990.

4. HUBER, H.; Radiation Cured Adhesives. Proceedings of Radtech Europe Conference, Edinburgh, 29 September-2nd October, 1991, pg. 292.

5. SCHAEFFER, W. R.; Enhanced UV Curing of Heavily Pigmented Coatings for the Wood industry through Increased Peak Irradiance and Careful Wavelength Selection. Proceedings of Radtech Europe Conference Edinburgh, 29 September-2nd October, 1991, pg. 583.

6. HOLL, P.; FOLL, E.; Environmentally Safe Curing and Crosslinking of Surface Coatings and Adhesives With Low Energy Electrons. Artigo apresentado no Internacional Symposium on Applications of Isotopes and Radiation In Conservation of Environment. Karslsruhe, Alemanha, 9-13 de Março de 1992, IAEA-SM-325/166.

7. KALLENDORF, C.; Radiation Curing Primer I: Inks, Coatings and Adhesives. Published by Radtech International North America, USA, pg. 11, 1990.

8. WENDRINSKY, J.; Comparison of Heat, UV and Radiation Curing. Technical and Economic Comparison of Irradiation and Conventional Methods. IAEA-TECDOC-454, International Atomic Energy Agency, Vienna, 1988, pg. 125.

9. CZAJLIK, I.; TAKACS, E.; CZVIKOVZKY, T.; Oxygen Sensitivity of Electron Beam Curable Coatings Systems. Radiat. Phys. Chem., vol. 33, nº 5, pg. 457, 1989.

10. THALACKER, V. P.; Radiation Processing of Coatings and Adhesives - An Overview. Radiat. Phys. Chem., vol. 35, nº 1-3, pg. 18, 1990.

11. MESKAN, D. A.; Developments in Inerting Systems for Electron Beam Processors. Proceedings of Radtech Europe Conference, Edinburgh, 29 September-2nd October 1991, pg. 93.

12. GUERRIERI, M. E.; Electron Beam Curing. The Current Situation. Trabalho apresentado no Converting Technology Seminar, realizado no Japão em Abril de 1992.

13. CZVIKOVZKY, T.; TAKACS, E.; CZAJLIK, I.; Reactive Oligomers: The Key Compounds of the Next Years Radiation Chemical Technology. Radiat. Phys. Chem., vol. 35, nº 1-3, pg. 64, 1990.

14. TAKACS, E.; CZAJLIK, I.; CZVIKOVZKY, T.; The Effect of Monomer Functionality in EB-Curable Coatings. Radiat. Phys. Chem., vol. 35, nº 1-3, pg. 76, 1990. ■

Maria Cristina Rosa Yamasaki

Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares - IPEN - CNEN/SP.
Travessa R, 400 - Cidade Universitária
Caixa Postal: 11049
CEP: 05422-970 São Paulo - SP.