

DESENVOLVIMENTO DE UM FILME DE PVC/PU RESISTENTE AO MANCHAMENTO PELA GANGA

TATIANA GLÓRIA NUNES CASTRO

Novembro de 2016

INSTITUTO SUPERIOR DE ENGENHARIA DO PORTO



DESENVOLVIMENTO DE UM FILME DE PVC/PU RESISTENTE AO MANCHAMENTO PELA GANGA

Tatiana Glória Nunes Castro

Novembro 2016

Orientadores: Engenheira Sandra Gomes e Engenheiro Alfredo Crispim

Agradecimentos

Na realização deste trabalho tive o apoio de várias pessoas, às quais gostaria de agradecer, pois sem elas era impossível realiza-lo.

Agradeço à Engenheira Sandra Gomes, pela hospitalidade e por todo o apoio e orientação que me deu durante o tempo que passei na Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA. Agradeço, ainda, a todos os trabalhadores da mesma, quer do laboratório quer da produção, que me ajudaram a realizar este trabalho.

Agradeço Ao Engenheiro Alfredo Crispim pelo incentivo, pelas suas recomendações, pelos conselhos, pela atenção e pela disponibilidade demonstrada em todas as fases que levaram à concretização deste trabalho.

Por fim, e não menos importante gostaria de agradecer aos meus pais por todo o apoio incondicional que me têm dado ao longo de todos estes anos para a concretização de todos os meus objetivos e agradecer a toda a minha família e amigos.

Sumário

Este trabalho foi realizado no âmbito da Tese de Mestrado em Engenharia Química – Ramo Otimização Energética na Indústria Química em parceria com a empresa Monteiro Ribas – Revestimentos. O trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um filme de PVC/PU que fosse resistente ao manchamento pela ganga.

Para atingir o objetivo deste trabalho foram realizados ensaios que consistiram na aplicação de uma laca (aquosa ou de base solvente) em artigo de PVC ou de PU. Posteriormente à aplicação procedeu-se ao teste de resistência ao manchamento pela ganga através dos seguintes passos: manchamento do artigo com a ganga, posterior limpeza de metade da mancha, avaliação da mancha recorrendo à escala de cinzentos intervalada de 1 a 5 correspondendo o 1 à completa alteração de cor e 5 à não alteração de cor.

Foram testadas lacas ou aditivos provenientes de vários fornecedores como a Rowa, a Aquitex, a Wacker, a Rudolf, a Langro e a Stahl.

Foram realizados um grande número de ensaios com as lacas e aditivos fornecidos, desde lacas de base fluorpolímero, acrílica, poliuretânica, siliconada, fluorcarbono, tendo-se concluído que a utilização de uma laca de base aquosa (LW006) aditivada com ambos os produtos da Langro de base siliconada (Defender DT e defender DS) são a situação mais adequada para artigos de PU tendo conduzido aos melhores resultados. No que respeita aos artigos de PVC, as lacas da Rowa de base fluoropolímero (Rowaflon G71004, versão brilhante, e a Rowaflon M74782, versão mate) conduziram aos melhores resultados.

Palavras-Chave: lacas à base de solvente, lacas aquosas, rotogravura, manchamento, ganga.

Abstract

This work was developed in the scope of the Master's degree in Chemical Engineering – Energy Optimization in Chemical Industry in partnership with the company Monteiro Ribas – Revestimentos. The work had as aim to develop a coating of PVC/PU resistant to denim staining.

To achieve the objective of this work were done tests that consisted of applying a lacquer (water or solvent based) in a coating of PVC or PU. After the application it was performed the staining resistance test by the following steps: staining the coating with the denim clothing, cleaning half of the stain, evaluating the stain using the gray scale with measure of 1 to 5 corresponding 1 to the complete color change and 5 to no color change.

Lacquers or additives were tested from various suppliers like Rowa, Aquitex, Wacker, Rudolf, Langro and Stahl.

It was performed a number of tests with lacquers and additives from the suppliers from fluoropolymer, acrylic, polyurethane, silicone, fluorocarbon based lacquers and it was concluded that the use of a water-based lacquer (LW006) additivated with both products from Langro, silicone based, (Defender DT and Defender DS) was the most suitable lacquer for PU coatings due to the better results. Concerning to PVC coatings, lacquers from Rowa, fluoropolymer based, (Rowafon G71004, bright version, and Rowafon M74782, matte release) led to the best results.

Key-words: solvent based lacquer, water-based lacquer, rotogravure, staining, denim.

Índice

1.	Introdução	1
1.1.	Enquadramento da tese	1
1.2.	Monteiro, Ribas – Indústria, S.A.	1
1.3.	Estrutura da tese	3
2.	Estado tecnológico	5
2.1.	Policloreto de vinilo (PVC)	5
2.2.	Poliuretano (PU)	6
2.3.	Plastisol	7
2.3.1.	Aditivos.....	7
2.4.	Processamento do PVC/PU.....	9
2.4.1.	Espalmagem	9
2.5.	Acabamento	10
2.5.1.	Lacas.....	10
2.5.2.	Rotogravura.....	12
2.6.	Ganga.....	12
2.6.1.	Índigo	12
3.	Descrição experimental	15
3.1.	Metodologia utilizada	15
3.2.	Ensaio realizados.....	17
3.2.1.	Rowa	17
3.2.2.	Aquitex	19
3.2.3.	Wacker	20
3.2.4.	Rudolf.....	22
3.2.5.	Langro	23
3.2.6.	Stahl	25

4.	Resultados e Discussão	27
4.1.	Rowa	27
4.2.	Aquitex	34
4.3.	Wacker	35
4.4.	Rudolf	38
4.5.	Langro	41
4.6.	Stahl	44
5.	Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro	51
	Bibliografia	55
	Anexos.....	57
	Anexo A Rolos Laboratórios / Rolos Industriais	57
	Anexo B Procedimento de utilização do “Martindale”	58
	Anexo C Formulação da laca aquosa LW005	59
	Anexo D Formulação Rudolf	60
	Anexo E Formulação Langro	61
	Anexo F Formulação da laca aquosa LW006	62
	Anexo G Formulações Stahl.....	63

Índice de figuras

Figura 1.1 – Logotipo da empresa Monteiro, Ribas – Indústria, S.A.	2
Figura 2.1 – Polimerização do PVC	6
Figura 2.2 – Fórmula estrutural do poliuretano.....	6
Figura 2.3 - Esquema representativo do processo de espalmagem.....	10
Figura 2.4 – Esquema do processo de rotogravura com rolos	12
Figura 2.5 – Estrutura química do indigotina.....	13
Figura 2.6 – Fórmula estrutural do índigo (1), índigo branco (2) e sal disódico (3).....	13
Figura 3.1 – Rolos em espiral (a) e esquema do rolo de mil pontos (b)	16
Figura 4.1 - Resultado do ensaio R1.1.....	27
Figura 4.2 - Resultado do ensaio R1.2.....	27
Figura 4.3 - Resultado do ensaio R2.1.....	29
Figura 4.4 - Resultado do ensaio R2.2.....	29
Figura 4.5 - Resultado do ensaio R2.3.....	30
Figura 4.6 - Resultado do ensaio R2.4.....	30
Figura 4.7 - Resultado do ensaio R3.1.....	31
Figura 4.8 - Resultado do ensaio R3.2.....	31
Figura 4.9 - Resultado do ensaio R4.1.....	32
Figura 4.10 - Resultado do ensaio R4.2.....	32
Figura 4.11 - Resultado do ensaio R5.1.....	33
Figura 4.12 - Resultado do ensaio R5.2.....	33
Figura 4.13 – Fotografia de uma mancha após a limpeza (ensaio W1.2).....	36
Figura 4.14 - Resultado do ensaio W3.3.....	37
Figura 4.15 - Resultado do ensaio W3.4.....	37
Figura 4.16 - Resultado do ensaio U2.1	39
Figura 4.17 - Resultado do ensaio U2.2.....	39

Figura 4.18 - Resultado do ensaio U3.1.....	40
Figura 4.19 - Resultado do ensaio U3.2	40
Figura 4.20 - Resultado do ensaio L1.1	41
Figura 4.21 - Resultado do ensaio L1.2	41
Figura 4.22 - Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio L2.1 e amostra da ganga do ensaio L2.2.....	43
Figura 4.23 - Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio L3.1 e amostra da ganga do ensaio L3.2.....	43
Figura 4.24 - Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio L3.1 e amostra da ganga do ensaio L3.2.....	44
Figura 4.25 – Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio S1.1 e amostra da ganga do ensaio S1.2	45
Figura 4.26 – Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio S2.1 e amostra da ganga do ensaio S2.2	46
Figura 4.27 – Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio S3.1 e amostra da ganga do ensaio S3.2	46
Figura 4.28 – Amostra da ganga referência, amostra da ganga do ensaio S3.1 e amostra da ganga do ensaio S3.2	47
Figura B.1 – Exemplo do equipamento “Martindale”	58

Índice de tabelas

Tabela 3.1 – Ensaio realizados com a laca M74782	17
Tabela 3.2 – Ensaio realizados industrialmente das lacas da Rowa	18
Tabela 3.3 – Ensaio realizados industrialmente da laca Rowafon G71004 (aplicação da laca depois de gravar)	18
Tabela 3.4 – Ensaio realizados industrialmente da laca Rowafon G71004 (aplicação no papel).....	19
Tabela 3.5 – Ensaio realizado com as lacas da Aquitex.....	19
Tabela 3.6 – Ensaio realizados com os aditivos da Wacker	21
Tabela 3.7 - Ensaio realizados com os componentes da Rudolf	23
Tabela 3.8 – Ensaio realizados com os aditivos da Langro (laca LW006)	23
Tabela 3.9 - Ensaio realizados com os aditivos da Langro (laca LW006 sem GW66)	24
Tabela 3.10 - Ensaio realizados com os aditivos da Langro (formulação Langro)	25
Tabela 3.11 – Ensaio realizados com as lacas da Stahl.....	26
Tabela 4.1 – Resumo dos resultados apresentados	48
Tabela A.1 - Quantidade de laca aplicada por unidade de área (rolos industriais).....	57
Tabela A.2 - Quantidade de laca aplicada por unidade de área (rolos laboratoriais) ..	57
Tabela C.1 - Formulação da laca aquosa LW005	59
Tabela D.1 - Formulações desenvolvidas pela Rudolf	60
Tabela E.1 - Formulação sugerida pela Langro	61
Tabela F.1 - Formulação da laca aquosa LW006.....	62
Tabela G.1 - Formulações de cada laca com base nas formulações da STAHL	63

1. Introdução

O trabalho desenvolvido no âmbito desta tese foi realizado na empresa Monteiro Ribas – Revestimentos, tendo como principal objetivo encontrar uma forma de promover a resistência dos filmes de PVC/PU ao manchamento pela ganga.

1.1. Enquadramento da tese

Os revestimentos são uma forma de como o PVC e o PU são utilizados no nosso quotidiano. Os revestimentos são utilizados na indústria automóvel (como estofos), na indústria da moda (como malas/carteiras) e, ainda, na indústria mobiliária (como sofás).

Os revestimentos são utilizados na indústria da moda, nomeadamente, no fabrico de malas/carteiras. A utilização dos revestimentos de PVC ou de PU no fabrico de malas teve como objetivo primordial imitar o aspeto do couro a um custo mais reduzido. As malas são utilizadas no nosso quotidiano seja para transportar objetos pessoais ou, simplesmente, em termos estéticos.

Devido ao uso constante das malas no dia-a-dia, estas tendem a ficar inevitavelmente sujas. Normalmente, as malas são colocadas de forma que sejam posicionadas na zona da cintura, o que leva a que estejam em contacto direto com o vestuário da pessoa que a está a usar. No caso do vestuário ser jeans, eventualmente, as malas ficam sujas com a cor azul, sendo o principal problema a sua remoção. Devido à solicitação de alguns clientes, a empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA pretende obter um produto que apresente a característica de ser resistente ao manchamento pela ganga.

Assim sendo, este trabalho teve como objetivo o desenvolvimento de um filme de PVC/PU resistente ao manchamento pela ganga. Para tal, foram testados diferentes acabamentos que, hipoteticamente, conferem ao revestimento a resistência à ganga.

1.2. Monteiro, Ribas – Indústria, S.A.

A empresa Monteiro, Ribas – Indústria, S.A. foi criada a 15 de Setembro de 1917 por Manuel Alves Monteiro e António de Bessa Ribas com o nome Fábrica Portuguesa de Curtumes de Monteiro, Bessa Ribas & C^a, Lda. A fábrica estabelece a sua sede nas instalações atuais da empresa no Porto. A empresa adquiriu uma posição no mercado nacional devido à produção de curtumes para a indústria do calçado [1].

No final da década de 50, surgem materiais alternativos ao couro que levam a empresa a adotar esses materiais para atingir um mercado global. Em 1961, a empresa começa a produzir materiais em borracha nomeadamente solados e solas moldadas e, ainda, peças para a indústria da construção civil, eletrodomésticos e peças para a indústria automóvel. Em 1962, dá-se o início da fábrica de plásticos através da produção por extrusão de polietileno e impressão em flexografia. Em 1967, dá-se início à fábrica de couro artificial através da produção para estofos, marroquinaria e calçado. Também nesse ano, dá-se início à unidade de cogeração de energia através da produção de energia elétrica com o aproveitamento da energia térmica.

No início da década de 70, a empresa adotou o nome Monteiro, Ribas – Indústria, S.A. sendo o seu símbolo o cavalo rampante (figura 1.1).



Figura 1.1 – Logotipo da empresa Monteiro, Ribas – Indústria, S.A. [1]

Atualmente, a empresa tem 5 unidades de produção: Embalagens flexíveis, Componentes técnicos em borracha, Produção e Distribuição de Energia, Produção de borracha (Unidade K) e Revestimentos.

A unidade dos Revestimentos foi criada em 1967 e destina-se à produção de couros artificiais utilizados nas indústrias de estofos, calçado, marroquinaria e automóvel [2].

Este setor exporta cerca de 80% da sua produção sendo esta exportação maioritariamente para países europeus.

O sector dos revestimentos apresenta várias coleções direcionadas para as diferentes indústrias da sua aplicação.

Para a indústria dos estofos, a empresa apresenta a coleção “Pure Contract” para utilização em espaços públicos, hospitais, hotéis, restaurantes e ginásios, “Deco Contract” para decoração de espaços públicos, hotéis e residências e a coleção “Marine” para estofos náuticos.

Para a indústria do Calçado e da Marroquinaria, as coleções desenvolvidas consoante as tendências da moda e dos novos conceitos e os desenvolvimentos técnicos do sector.

Os produtos produzidos para a Indústria Automóvel são utilizados como estofos de automóveis, painéis, foles de alavancas de velocidades e travões de mão.

1.3. Estrutura da tese

O trabalho apresentado neste relatório está dividido em 5 capítulos principais. O primeiro capítulo introduz a tese apresentando o tema desta e contextualizando a sua aplicação. Ainda neste capítulo faz-se a apresentação da empresa na qual foi realizada a parte experimental da tese.

No segundo capítulo apresenta-se o estado atual da tecnologia de produção de filmes PVC/PU e também o estado da arte relativo a alguns aspetos técnicos e mesmo científicos que suportam decisões tomadas no decorrer do trabalho.

No capítulo 3 é apresentada a descrição experimental de todo o trabalho que foi realizado na empresa Monteiro, Ribas - Revestimentos, sendo os resultados apresentados no capítulo 4 juntamente com a sua discussão.

Por fim, todas as conclusões tiradas dos resultados obtidos são apresentadas no capítulo 5.

Para além dos capítulos referidos, apresenta-se ainda a bibliografia consultada e uma série de anexos que suportam o corpo do relatório.

2. Estado tecnológico

Na empresa Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA são produzidos filmes de PVC ou de PU com determinadas cores e determinadas características específicas de acordo com a solicitação do cliente.

O processo de produção do artigo final passa por uma fase de preparação da pasta de PVC ou de PU chamada de plastisol. Depois da mistura com os pigmentos que conferem uma determinada cor, passa-se à fase de recobrimento, ou seja, a fase de produção do filme. Esta fase consiste na aplicação da pasta de PVC ou de PU num papel sendo esse filme levado a um forno (processo de espalmagem). A qualidade de cada artigo varia consoante o tipo de polímero utilizado (PVC ou PU) e consoante o tipo de pasta de cada camada.

A parte final do processo de produção do filme de PVC ou de PU passa pela fase de acabamento, realizado através de rotogravura que pode conferir características ao filme como brilho, um determinado estampado ou, ainda, atribuir determinadas propriedades físicas.

2.1. Policloreto de vinilo (PVC)

O policloreto de vinilo (PVC) é um dos polímeros mais consumidos em todo o mundo. A sua versatilidade faz com que possa ser utilizado para o fabrico de diversos objetos como materiais para a construção civil, embalagens, indústria automóvel, etc. [3].

O PVC é um polímero obtido através da polimerização do monómero que lhe dá origem, o cloreto de vinilo (MCV) [4]. Este polímero é considerado um polímero termoplástico contendo uma cadeia de átomos de carbono ligados a átomos de cloro e hidrogénio. Genericamente, o PVC é representado como na figura 2.1 sendo o valor n o número de vezes que o monómero se repete na cadeia. Os polímeros utilizados industrialmente apresentam um n compreendido entre 625 e 2700 [5].

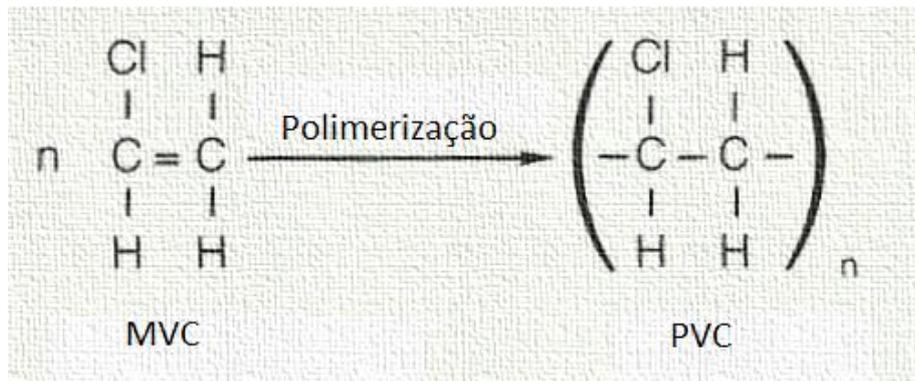


Figura 2.1 – Polimerização do PVC [4]

Este polímero é caracterizado por ser relativamente instável ao calor e às radiações ultravioletas (UV) e, quando sujeito a estas, desencadeia-se um conjunto de reações que resultam na perda do cloro da cadeia. Estas reações de degradação acontecem na presença de oxigénio e este elemento faz com que haja uma aceleração das reações [6].

O PVC é considerado um polímero naturalmente resistente à propagação de chamas devido à presença dos átomos de cloro na sua estrutura molecular. O cloro faz com que o polímero entre em combustão só na presença de uma chama externa. Esta característica leva a que o PVC seja utilizado em fios e cabos elétricos e em revestimentos residenciais [5].

O policloreto de vinilo é um polímero inócuo, inerte e isolante. Apresenta diversas características comuns a outros polímeros como uma baixa massa volúmica, impermeabilidade a alguns fluidos e a capacidade de não se oxidar [5].

O PVC pode ser processado por diferentes processos como calandragem, extrusão, moldagem a sopro e moldagem por injeção conforme o produto final que se pretende obter [7].

2.2. Poliuretano (PU)

O poliuretano (PU) é um polímero da família dos polímeros produzidos pela reação de um di- ou poliisocianato com um di- ou polifuncional álcool [6]. A figura 2.2 representa a fórmula estrutural do poliuretano.

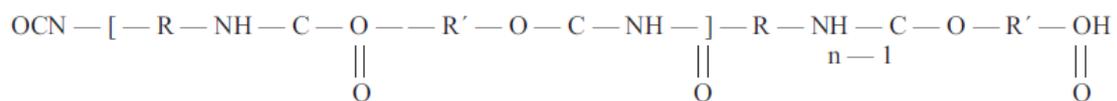


Figura 2.2 – Fórmula estrutural do poliuretano [6]

Os grupos R e R' são grupos variáveis constituintes do poliuretano que vão fazer com que se possa produzir diferentes tipos de poliuretano consoante o grupo R e R'.

O poliuretano apresenta excelentes propriedades como resistência à abrasão e ao risco, elevada elasticidade, boa resistência térmica e química e compatibilidade com pigmentos. O PU é utilizado em diversas áreas e utilizado no fabrico de adesivos e revestimentos [8].

Os revestimentos de PU apresentam uma boa resistência à abrasão e ao ataque de solventes e, ainda, boa flexibilidade e boa resistência ao impacto [6]. Estes revestimentos apresentam mais resistência à abrasão do que os revestimentos de PVC [9].

2.3. Plastisol

O Plastisol é uma dispersão de finas partículas do polímero em plastificante líquido [10]. O Plastisol é uma mistura líquida e, por isso, é possível moldá-lo à temperatura ambiente sem ser necessário aplicar qualquer pressão [11]. Esta mistura tem uma particularidade diferente dos outros termoplásticos. Na fusão dos termoplásticos, estes fundem de imediato quando aquecidos tornando-se processáveis. O Plastisol, quando aquecido, passa por uma fase de gelificação antes de fundir. O grau de gelificação vai influenciar diretamente as propriedades mecânicas do produtos final [7].

Conforme o produto final que se pretende obter, é possível adicionar aditivos ao Plastisol para esse fim como estabilizantes, cargas, pigmentos, entre outros. [10]. Estes aditivos permitem modificar as propriedades do produto final [12].

2.3.1. Aditivos

As resinas de PVC e de PU geralmente são utilizadas juntamente com outras substâncias que vão atribuir determinadas características ao polímero. As quantidades e os próprios aditivos são escolhidos conforme as propriedades finais que se pretende que o polímero tenha. Os aditivos podem atribuir características ao polímero como, por exemplo, rigidez ou flexibilidade, transparência ou opacidade, melhor resistência à luz, ao calor, a agentes oxidáveis, maior ou menor densidade e, ainda, melhor resistência à tração, abrasão, etc. [13].

Agentes de expansão

Os agentes de expansão são utilizados com o objetivo de reduzir a densidade do polímero através da libertação de gases durante o processamento do polímero. Esta libertação de gases vai expandir o material levando a uma diminuição da densidade.

Estes aditivos também podem ser utilizados com a intenção de melhorar as propriedades dieléctricas e de isolamento térmico e acústico do polímero [14].

Antiestáticos

Os antiestáticos são adicionados às resinas do polímero com o intuito de alterar as propriedades elétricas do polímero reduzindo a resistência elétrica da superfície [14].

Estabilizantes

Tal como foi referido, o PVC é sensível ao calor e às radiações ultravioleta. Em resultado, são desencadeadas reações de degradação do polímero que causam perdas de propriedades. Para prevenir que tal aconteça adiciona-se ao PVC estabilizantes térmicos, antioxidantes e ultravioleta [13].

Cargas

As cargas são materiais particulados ou fibrosos que são adicionados ao polímero para modificar as suas propriedades e/ou diminuir os seus custos. Podem ser classificadas em cargas de enchimentos cuja função é exclusivamente diminuir o seu custo e cargas funcionais que, para além de diminuírem o custo, também alteram as propriedades mecânicas através do aumento da rigidez, dureza e tenacidade do PVC [13].

Pigmentos

Os pigmentos são adicionados ao plastisol, maioritariamente das vezes, por razões estéticas. No entanto, os pigmentos também podem ser adicionados para melhorar a estabilidade da mistura à radiação UV.

Os pigmentos são muito frequentemente considerados como corantes. No entanto, existe uma propriedade que permite fazer uma distinção entre os pigmentos e os corantes. Os pigmentos são insolúveis no polímero enquanto os corantes são solubilizados quando misturados ao polímero fundido [13].

Plastificantes

Os plastificantes são adicionados às resinas do polímero para tornar estas mais flexíveis uma vez que, na sua forma natural, elas são rígidas. Tal como já foi referido a adição de plastificantes às resinas do polímero gera os chamados plastissóis [13]. Para este efeito, os plastificantes diminuem a atração entre as cadeias moleculares diminuindo a sua rigidez [4].

Os plastificantes utilizados industrialmente são líquidos inodoros, incolores, insolúveis em água e de baixa volatilidade. São utilizados ésteres ou poliésteres como plastificantes [13].

Retardadores de chama

Os retardadores de chama atuam aumentando o tempo que o polímero leva para iniciar o seu processo de combustão ou tornando a propagação da chama mais lenta, após o início da combustão [14].

Solventes

Os solventes são utilizados para diminuir a viscosidade dos plastissóis fazendo com que estes possam ser utilizados para o fabrico de uma maior gama de produtos [15].

2.4. Processamento do PVC/PU

O PVC/PU é processado por diferentes métodos tendo em conta a forma final que é pretendida. A grande versatilidade do PVC/PU leva a que este seja processado por vários processos com diferentes objetivos. Na produção de revestimentos, o polímero pode ser processado com o recurso a rolos, sendo este método de processamento o mais utilizado. De entre os vários métodos utilizados para a produção de revestimentos com recurso a rolos, os mais utilizados são espalmagem, *reverse-roll coating*, calandragem e *rotary-screen coating* [9]. Nestes processos de produção de revestimentos, a pasta é depositada num substrato (Ex: papel) e é depois moldada.

Na Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA, a produção de revestimentos é realizada através de espalmagem e, por isso, esse método é explicado a seguir.

2.4.1. Espalmagem

O processo de espalmagem permite produzir folhas que podem ser utilizadas em diferentes aplicações como roupa, calçado, trampolins, pele artificial e interiores de automóveis [3].

No processo de espalmagem (figura 2.3), a pasta é depositada no substrato antes de ser feita passar por uma faca que regula a espessura que o revestimento irá ter [9]. O substrato pode ser de tecido, metal ou papel [11].

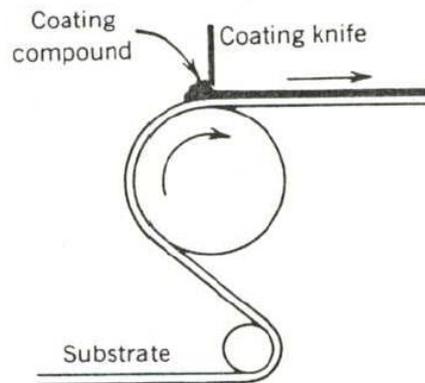


Figura 2.3 - Esquema representativo do processo de espalmagem [9]

2.5. Acabamento

O acabamento do material é realizado no final do processo de produção dos revestimentos. Os acabamentos podem ter diversas funções como proteger o revestimento de vários agentes que irão provocar danos no mesmo, mudá-lo em termos estéticos sendo necessário, por diversas vezes, aplicar um novo acabamento no revestimento e, ainda, melhorar as propriedades mecânicas do revestimento.

Desta forma, os acabamentos são aplicados conforme as propriedades finais que se pretende para o revestimento, ou seja, propriedades como resistência ao manchamento de certos produtos, resistência à sujidade, resistências mecânicas, solidez à luz, etc. Para esta finalidade, utilizam-se composições normalmente designadas por lacas que são aplicadas nos revestimentos por rotogravura, embora possam ser aplicadas por outras formas como a pulverização.

2.5.1. Lacas

As lacas usadas em couro artificial são, em geral, derivadas de resinas de poliuretano. Estas lacas, depois de secas, formam no revestimento um filme transparente que confere ao revestimento uma melhor resistência à abrasão e a agentes atmosféricos.

As lacas utilizadas apresentam diversas características como:

- Elevada tenacidade, dureza superficial e muito boa resistência a agentes atmosféricos;
- Efeito brilho/mate ao revestimento;
- Perfeita adesão ao suporte;
- Compatibilidade com os aditivos.

As lacas, dispersões líquidas, são aplicadas nos revestimentos e secas a altas temperaturas. Este processo de secagem consiste na remoção do solvente que nelas existe resultando numa fina camada depositada no revestimento. Os solventes representam cerca de 80% do peso total da laca e têm a função de regular as suas propriedades como a viscosidade e a tensão superficial o que vai influenciar a formação da camada [16].

Lacas de base solvente vs Lacas Aquosas

As lacas de base solvente contêm uma maior quantidade de solventes orgânicos do que as lacas de base água. Os solventes contidos nessas lacas são a causa do odor característico das mesmas sendo potencialmente perigosos para a saúde humana e para o meio ambiente. Devido a estes problemas, cada vez mais estas lacas estão a ser substituídas por lacas menos prejudiciais quer para o ambiente quer para a saúde humana como o caso das lacas aquosas.

Existem algumas vantagens que as lacas de base solvente apresentam relativamente às lacas aquosas que levam os consumidores a, ainda, as preferirem apesar dos seus inconvenientes. Os solventes facilitam a aplicação da laca e permitem uma secagem mais rápida devido à baixa volatilidade dos mesmos. No entanto, no processo de evaporação são libertados componentes orgânicos voláteis (COV's) para a atmosfera que provocam um impacto negativo no ambiente. [17]

As lacas aquosas apresentam várias vantagens como a emissão de solventes menos prejudiciais para o ambiente do que as lacas de base solvente e, da mesma forma, são menos prejudiciais para a saúde dos trabalhadores que manuseiam estas lacas. Estas lacas devido ao tipo de solventes tornam-se menos perigosas em caso de incêndio ou derrame. [18]

Desta forma, ambas as lacas têm as suas vantagens e as suas desvantagens. Enquanto que as lacas de base solvente são mais fáceis de trabalhar (mais voláteis, melhores performances) por outro lado são mais prejudiciais para o ambiente e para a saúde humana que as lacas aquosas.

2.5.2. Rotogravura

A impressão por rotogravura consiste na transferência de um fluido de uma placa de impressão ou rolo de impressão para o material a gravar. No caso da utilização da placa de impressão, esta é coberta com o fluido que passa para o material quando este é pressionado contra a chapa. No caso da utilização do rolo de impressão, este passa por uma tina contendo o fluido que é transferido para o material quando o rolo contacta com este. A figura 2.4 representa esquematicamente o processo de rotogravura através de rolos.

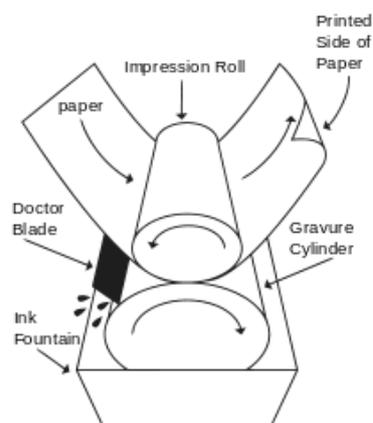


Figura 2.4 – Esquema do processo de rotogravura com rolos [19]

2.6. Ganga

A ganga é utilizada em diversas peças de vestuário ou acessórios, como malas, casacos e, principalmente, em calças (*jeans*). As *jeans*, já utilizadas desde há muito tempo, chegam a ser consideradas um ícone da moda [20].

A ganga, também designada por *Denim*, é um tecido que contém fibras de algodão tingidas com o corante índigo [21].

2.6.1. Índigo

O índigo é o mais antigo e mais importante corante utilizado na indústria têxtil [22]. O índigo é um corante de cor azul utilizado no tingimento da chamada ganga [23].

O índigo também é conhecido por indigotina (figura 2.5) e pode ser descrito quimicamente por 2,2'-Bis(2,3-diidro-3-oxoindolilideno). [23]

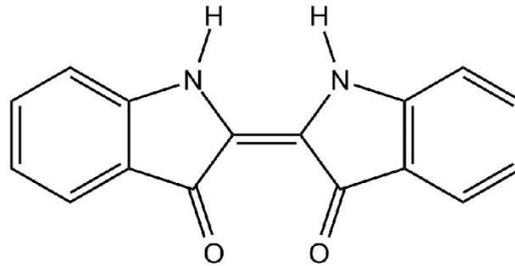
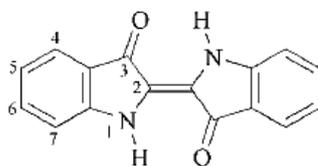


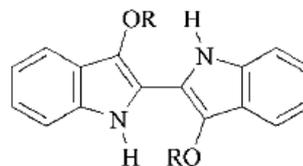
Figura 2.5 – Estrutura química do indigotina [24]

Este corante é insolúvel em água, é solúvel em soluções ácidas e alcalinas, e apresenta alguma solubilidade com substâncias polares e com solventes com alto ponto de ebulição. O seu ponto de sublimação é acima dos 170°C, tornando-se em vapor com uma cor vermelho-violeta que, por condensação, transforma-se em “agulhas” de cor violeta escuro. O índigo apresenta um elevado ponto de ebulição (390-392°C) e baixa solubilidade devido às pontes de hidrogénio existentes intra e intermolecular [23].

O índigo (1) pode ser reduzido recorrendo a agentes redutores como zinco, ditionito de sódio, hidroxiacetona e hidrogénio ou através de meios eletromecânicos originando uma molécula chamada leuco-índigo. Esta molécula pode apresentar diversas formas: índigo branco (2), em solução ácida, ou sal dissódico (3), em solução alcalina (figura 2.6).



Índigo (1)



R = H: Leuco índigo, índigo white (2)

R = Na: Leuco índigo disodium salt, índigo vat (3)

Figura 2.6 – Fórmula estrutural do índigo (1), índigo branco (2) e sal disódico (3) [23]

O índigo é utilizado para tingir materiais fibrosos uma vez que apresenta afinidade quer com fibras vegetais (algodão) quer com fibras animais (lã). A forma amarelo-acastanhado do índigo (3), através da oxidação do ar, torna-se azul novamente (como antes da redução) e fixa-se na fibra. O corante consegue aderir à fibra de lã e de seda penetrando totalmente, ao contrário da fibra de algodão com a qual apenas reage superficialmente. Devido a este fato, quando tingidas com índigo, as fibras de algodão apresentam pior solidez à luz, à fricção e à lavagem do que as fibras de lã [23].

3. Descrição experimental

Nesta secção será descrito o processo experimental realizado durante a tese. Numa primeira fase descreve-se a metodologia utilizada nos vários ensaios e então descrevem-se os ensaios efetuados.

3.1. Metodologia utilizada

Tal como já foi referido no capítulo 2, para resolver problemas como o brilho, o tato e, ainda melhorar as especificações do artigo em termos de resistências mecânicas ou outras, é frequente recorrer a lacas que são aplicadas como acabamento numa fase final da produção do filme de PVC ou de PU. No caso da sujidade pela ganga, esta verifica-se basicamente na superfície do material. Deste modo, a utilização de uma laca é a solução mais indicada para resolver o problema, uma vez que esta é aplicada na superfície do material, protegendo-o.

Deste modo, e na sequência de contactos com fornecedores de produtos químicos para este tipo de indústria, foram realizados ensaios com diferentes lacas/produtos para avaliar a eficácia do seu desempenho como agente resistente ao manchamento pela ganga.

Os ensaios realizados passaram por 4 fases: aplicação da laca a ser testada no artigo, manchamento com a ganga, limpeza da mancha e, por fim, avaliação.

Primeiramente, a laca/formulação a ser testada teve de ser aplicada no artigo de PVC ou de PU. As lacas podem ser aplicadas tanto à escala laboratorial como industrial. Para tal, na Monteiro Ribas, existem dois rolos (R2 e R3) para aplicação em laboratório e três rolos (R11, R12 e R15) para aplicação à escala industrial. Os rolos utilizados no laboratório são chamados de rolos em espiral (Figura 3.1 - a) e os rolos utilizados industrialmente são chamados de rolo de mil pontos (Figura 3.1 - b). Para saber a quantidade que cada rolo aplica foi feito um estudo com diferentes lacas cujo resultado se apresenta no anexo A. Em termos experimentais pode-se considerar que o rolo 2 do laboratório aplica, aproximadamente, a mesma quantidade de laca que o rolo 12 (industrial) enquanto que o rolo 3 do laboratório equivale ao rolo 15 (industrial).



Figura 3.1 – Rolos em espiral (a) e esquema do rolo de mil pontos (b)

Depois da aplicação da laca, quer laboratorialmente quer industrialmente, o material/artigo é submetido a secagem e, quando necessário, é gravado.

O processo de gravação de um artigo pretende dar ao mesmo um espeto físico e visual mais apelativo, ou seja, o artigo passa a apresentar um relevo diferente do que originalmente tinha. Este processo consiste na passagem do filme por calor onde é empregue um gravado recorrendo a um rolo que, por sua vez, contém o gravado pretendido. Este gravado como apresenta diferentes relevos vai criar duas zonas onde a sujidade da ganga se pode fixar (à superfície e nas cavidades) tornando a remoção da mancha mais difícil. Por outro lado, o processo de gravação ajuda a fixação da laca no artigo tornando-se, assim, vantajoso.

Para avaliar o efeito da laca, suja-se o material/artigo com um tecido que simula a ganga (comercialmente denominado de EMPA 128) utilizando o aparelho de abrasão “*Martindale*” existente nas instalações da Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA. O procedimento de utilização do “*Martindale*” encontra-se no anexo B. Os ensaios são realizados a uma pressão de 12 kPa durante 5 000 ciclos, de acordo com a Instrução I DQ LL 035 baseada na norma ISO 26082-1: *Leather – Physical and mechanical test methods for the determination of soiling – Part 1: Rubbing (Martindale) method*. Quando o processo de manchamento chega ao fim, é necessário remover metade da mancha. Para isso, utiliza-se malha (denominada de BA 16996), água e sabão neutro. A limpeza dá-se por terminada quando não é possível remover mais a mancha.

Por fim, recorre-se à escala de cinzentos (alteração de cor – ISO 105-A02) para avaliar o manchamento e a limpeza da mancha. Esta escala apresenta um intervalo de 1 a 5 correspondendo o 1 à completa alteração de cor e 5 à não alteração de cor.

3.2. Ensaio realizados

Primeiramente foram contactados vários fornecedores de lacas que enviaram amostras dos produtos sugeridos para o efeito. Posto isto, foram testados os produtos enviados pelos seguintes fornecedores: Rowa, Aquitex, Wacker (cujo representante em Portugal é a IMCD), Rudolf, Langro (cujo representante em Portugal é a Curpatex) e Stahl.

3.2.1. Rowa

O fornecedor Rowa já tinha sido contactado pela Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA, antes do início da realização deste trabalho de tese, para a possibilidade do fornecimento de uma laca que conferisse ao artigo de PVC resistência ao manchamento pela ganga.

A Rowa forneceu uma acrílica à base de fluoropolímero modificado que confere ao artigo um aspeto mate, inicialmente denominada por LA 1539/1, designação entretanto alterada para Rowaflon M74782, por indicação do fornecedor. A laca foi testada laboratorialmente através da aplicação com rolos que simulam os rolos industriais. Assim sendo, foram testadas duas alternativas sendo a sua diferença o rolo de aplicação e, como consequência, a quantidade de laca aplicada.

Na tabela 3.1 estão presentes os ensaios realizados com a laca Rowaflon M74782.

Tabela 3.1 – Ensaio realizados com a laca M74782

Laca \ Ensaio	R1.1	R1.2
Rowaflon M 74782	X	X
Aplicação	R2	R3

A Rowa forneceu, ainda, uma outra laca do mesmo tipo que a laca Rowaflon M74782, no entanto, esta laca atribui ao artigo um aspeto brilhante. Esta laca é denominada de Rowaflon G71004. A laca já tinha sido testada industrialmente, antes da realização deste trabalho de tese, na Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA tendo-se obtido resultados positivos. Tendo em conta esses ensaios foram realizados novos ensaios industriais. Da mesma forma, também foram realizados ensaios industriais com a laca mate M74782.

No processo de lacagem, foram testadas diferentes quantidades de aplicação das lacas para ambas, e, no caso da laca Rowaflon G71004 também foram testados os seguintes condicionantes:

- Artigo sem laca no papel;
- Artigo com laca no papel (LP139).

Na tabela 3.2 estão esquematizados os ensaios realizados.

Tabela 3.2 – Ensaios realizados industrialmente das lacas da Rowa

Laca \ Ensaio	R2.1	R2.2	R2.3	R2.4	R3.1	R3.2
Rowaflon G 71004	X	X	X	X		
Rowaflon M 74782					X	X
LP 139			X	X		
LP 45					X	X
Aplicação	R15+R11	R15+R12	R15+R11	R15+R12	R15+R11	R15+R12

Após a análise dos resultados dos ensaios referentes à tabela 3.2, foram realizados dois ensaios adicionais utilizando os artigos referentes aos ensaios R2.2 e R2.4. Deste modo, a estes ensaios foram aplicadas mais uma camada de laca Rowaflon G71004.

Tabela 3.3 – Ensaios realizados industrialmente da laca Rowaflon G71004 (aplicação da laca depois de gravar)

Laca \ Ensaio	R4.1	R4.2
Ensaio R2.2	X	
Ensaio R2.4		X
Rowaflon G71004	X	X
Aplicação	R12	R12

Para além dos ensaios realizados, e tendo em conta os resultados obtidos quando o artigo tem uma laca aplicada diretamente no papel, foram realizados ensaios substituindo a laca 139 (aplicada no papel nos ensaios R2.3 e R2.4) pela própria laca Rowaflon G71004. Assim sendo foram realizados dois ensaios onde o artigo contém a laca Rowaflon G71004 no papel e, ainda, uma camada da mesma laca. No entanto, no

primeiro ensaio a laca foi aplicada antes de gravar e no segundo ensaio a laca foi aplicada depois de gravar.

Tabela 3.4 – Ensaio realizados industrialmente da laca Rowaflon G71004 (aplicação no papel)

Laca \ Ensaio	R5.1	R5.2
Rowaflon G71004 no papel	X	X
Rowaflon G71004	AG	DG
Aplicação	R12	R12

(AG – Antes de gravar; DG – Depois de gravar)

Em todos os ensaios foram retiradas amostras e realizado o ensaio de resistência ao manchamento da ganga.

3.2.2. Aquitex

O fornecedor Aquitex sugeriu dois componentes (Aquifix Rub e Adamant Last) que, separadamente, tiveram de ser preparados com água e um espessante, criando uma laca aquosa. O produto Aquifix Rub tem como base um derivado poliuretânico enquanto o produto Adamant Last tem como base uma mistura de resinas reativas. Com o produto Aquifix Rub foram realizados 2 ensaios com diferentes quantidades de espessante (A1.1 e A1.2) e, com o produto Adamant Last só foi realizado 1 (ensaio A2), como se apresenta na tabela 3.5.

Tabela 3.5 – Ensaio realizado com as lacas da Aquitex

Componente \ Ensaio	A1.1	A1.2	A2
Aquifix Rub	20 g	20 g	---
Adamant Last	---	---	20 g
Água – H₂O	20 g	20 g	20 g
Espessante	0,4 g	1 g	0,4 g
Aplicação	R2	---	---

A formulação A1.1 consistiu em colocar partes iguais do componente Aquifix Rub e de água adicionando-se uma quantidade pequena de espessante. Apesar da baixa

viscosidade apresentada pela solução, fez-se a aplicação da formulação com rolo 2 laboratorialmente em artigo de PVC, mas devido à impossibilidade de secar a laca não foi realizado o ensaio de resistência ao manchamento da ganga.

Formulou-se uma nova laca com mais quantidade de espessante resultando o ensaio A1.2. A solução originada não apresentava uma homogeneização e, por isso, esta nova formulação não foi testada.

Relativamente ao componente Adamant Last, só foi desenvolvida uma formulação, contendo partes iguais do mesmo e de água. Da mesma forma que na formulação A1.1, adicionou-se uma quantidade pequena de espessante. Tal como aconteceu no ensaio A1.2, a solução gerada não apresentava uma homogeneização o que levou a que a formulação não fosse testada em nenhum artigo.

3.2.3. Wacker

No caso da Wacker não foram testadas lacas, mas sim aditivos que tiveram de ser adicionados às lacas já existentes na empresa. Foram testados três aditivos separadamente: Sipell VF 50, Sipell AE 45 e Sipell AP 608. Estes aditivos foram utilizados em lacas aquosas à exceção do Sipell AP 608 que também foi testado numa laca de base solvente.

A laca aquosa utilizada LW005 contém os componentes Imapur W 906, Imacat 270/B, Auxilian VLM 29 e Sipell VF 50 (a formulação da laca em causa está presente no anexo C). Esta laca é formada maioritariamente pelo componente Imapur W 906, sendo este uma resina poliuretânica. Esta laca já contém um dos componentes a ser testado, assim sendo, para testar o Sipell VF 50 foi utilizada a formulação original da laca LW005 (ensaio W1.1 e W1.2). O Sipell VF 50 consiste numa dispersão de copolímero de silicone. Quanto à quantidade do componente foi mantida a quantidade original da laca LW005 uma vez que, na ficha técnica do produto não está especificada a quantidade máxima do componente que pode ser adicionada à laca.

Relativamente ao Sipell AE 45, emulsão de silicone de amino, este foi adicionado à laca de acordo com a especificação presente na ficha técnica do produto, sendo a quantidade máxima a utilizar 0,5% (em massa) da resina da laca, ou seja, foi adicionado 0,5 g de Sipell AE 45 para 100 g da resina Imapur W 906 uma vez que foi utilizada a quantidade máxima possível (ensaio W2.1 e W2.2).

Por fim, foi testado o Sipell AP 608. Este aditivo consiste numa emulsão de polímero de silicone. Para testar este aditivo foram utilizadas duas lacas sendo uma de

base aquosa (LW005) e outra de base solvente (L123), uma vez que este componente apresenta compatibilidade com ambos os tipos de laca. Na ficha técnica do produto está especificado que o produto deve ser adicionado 1-5% (em peso). Assim sendo, foi utilizado um valor intermédio, 3%, o que dá 3 g de Sipell AP 608 para 100 g da resina Imapur W 906 e foi adicionado 3 g de Sipell AP 608 para 100 g de laca 123 (laca acrílica vinílica).

As diferentes formulações estão presentes na tabela 3.6, sendo que, tal como se pode verificar na mesma, cada formulação foi aplicada com uma passagem do rolo 2 e com duas passagens do rolo 2 sendo diferentes as quantidades de laca aplicadas em cada ensaio à exceção dos ensaios W3.3 e W3.4.

Estes ensaios consistiram, ambos, na aplicação da laca com o rolo 3, no entanto, no ensaio W3.3 o material/artigo, antes da aplicação da laca, já continha uma passagem do rolo 11 (industrial) da laca 124. Um dos acabamentos mais utilizados na empresa consiste na aplicação da laca 124 e, posteriormente, a aplicação de uma outra laca, daí a realização do ensaio W3.3 com a utilização da laca 124.

Tabela 3.6 – Ensaio realizados com os aditivos da Wacker

Ensaio Componente	W1.1	W1.2	W2.1	W2.2	W3.1	W3.2	W3.3	W3.4
Imapur W 906	100 g	---	---					
Imacat 270/B	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g	---	---
Auxilian VLM29	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g	3 g	---	---
Sipell VF 50	4 g	4 g	---	---	---	---	---	---
Sipell AE 45	---	---	0,5 g	0,5 g	---	---	---	---
Sipell AP 608	---	---	---	---	3 g	3 g	3 g	3 g
Laca 123	---	---	---	---	---	---	100 g	100 g
Aplicação	R2	R2+R2	R2	R2+R2	R2	R2+R2	R3	R3

As formulações foram aplicadas em artigos de PU à exceção dos ensaios W3.3 e W3.4 cuja aplicação foi feita a aplicação em PVC.

3.2.4. Rudolf

Quando a Rudolf foi contactada, esta propôs que fosse enviado artigo de PVC para a mesma desenvolver um acabamento resistente ao manchamento pela ganga. Assim sendo, o fornecedor sugeriu 5 formulações com o componente Ruco-Coat BC 6041, resina à base de fluorcarbono, e o espessante Ruco-Coat TH 5030 (formulações presentes no Anexo D). Posto isto, testou-se no laboratório duas das formulações enviadas pela Rudolf.

O primeiro ensaio (Ensaio U1) foi baseado na primeira formulação enviado pelo fornecedor, à exceção do componente Feran ASR que não foi utilizado (por não ter sido recebido) e do Ruco-Coat TH 5030 (espessante) que foi adicionado até se obter uma viscosidade considerada adequada para uma posterior utilização industrial. Esta formulação foi aplicada em artigo de PVC tendo-se verificado que não foi possível secar a laca sendo que, deste modo, não foi realizado o ensaio de resistência ao manchamento da ganga.

No ensaio U2.1 foi adicionada o componente Auxilian VLM 29 (agente tensoativo). A quantidade adicionada deste componente foi baseada na quantidade adicionada do mesmo componente na laca LW005 (laca aquosa também utilizada nos ensaios com os aditivos da Wacker). De salientar que a quantidade de Ruco-Coat TH 5030 também foi alterada uma vez que este componente foi adicionado até se obter uma viscosidade semelhante à obtida na primeira formulação (U1). Realizou-se a aplicação da laca em artigo de PVC (uma passagem com o rolo 3 e duas passagens com o rolo 3) para posterior realização dos ensaios de resistência às manchas.

A segunda formulação testada baseada nas formulações da Rudolf, contém menos água e mais quantidade do componente Ruco-Coat BC 6041 (componente responsável pela propriedade anti-soiling) que a primeira formulação. Nesta formulação também foi adicionado o componente Auxilian VLM 29 e o Ruco-Coat TH 5030 também foi adicionado até se obter uma viscosidade considerada adequada para uma posterior utilização industrial. Da mesma forma que com a laca da formulação anterior, realizou-se a aplicação da laca (uma passagem com o rolo 3 e duas passagens com o rolo 3), para posterior realização dos ensaios de resistência às manchas.

Na tabela 3.7 estão presentes os ensaios realizados com as formulações desenvolvidas com os componentes fornecidos pela Rudolf.

Tabela 3.7 - Ensaio realizados com os componentes da Rudolf

Ensaio Componente	U1	U2.1	U2.2	U3.1	U3.2
Água – H₂O	190 g	190 g	190 g	190 g	190 g
Ruco-Coat BC 6041	8 g	8 g	8 g	24 g	24 g
Ruco-Coat TH 5030	0,9 g	1,1 g	1,1 g	0,8 g	0,8 g
Auxilian VLM 29	---	6 g	6 g	6 g	6 g
Aplicação	R3	R3	R3+R3	R3	R3+R3

3.2.5. Langro

A Langro sugeriu a utilização de dois aditivos para lacas aquosas com propriedades anti-soiling (Defender AS e Defender DT). O aditivo Defender AS consiste numa mistura de silicone enquanto o Defender DT consiste numa dispersão de diferentes ceras e aditivos. Juntamente com os aditivos, a Langro sugeriu uma formulação com os mesmos (Anexo D), no entanto, por falta de alguns componentes nomeadamente as resinas que compõem a laca, foi utilizada uma laca aquosa já existente na empresa, LW006 (Anexo F), uma dispersão de poliuretano, à qual foram adicionados os aditivos na mesma proporção que na formulação enviada pela Langro, tal como se pode verificar na tabela 3.8. A laca foi testada em artigo de PU, uma vez que a laca aquosa LW006 é aplicada na empresa exclusivamente em artigo de PU.

Tabela 3.8 – Ensaio realizados com os aditivos da Langro (laca LW006)

Ensaio Componente	L1.1	L1.2
LW006	150,5 g	150,5 g
Defender AS	30 g	30 g
Defender DT	4 g	4 g
Aplicação	R3	R3+R3

Após a análise dos resultados obtidos nos ensaios L1.1 e L1.2, foram realizados novos ensaios semelhantes a estes à exceção da formulação da laca aquosa LW006 (anexo F). Para estes ensaios foi retirado o componente GW66 (agente de tato) da

formulação da laca LW006. Esta nova formulação foi testada em artigo de PVC sendo testada a influencia do artigo conter laca 45 no papel (tabela 3.9).

Tabela 3.9 - Ensaio realizados com os aditivos da Langro (laca LW006 sem GW66)

Componente \ Ensaio	L2.1	L2.2
LW006 (s/ GW66)	150,5 g	150,5 g
Defender AS	30 g	30 g
Defender DT	4 g	4 g
LP 45	X	-
Aplicação	R3	R3

Paralelamente aos ensaios já realizados, e após novo contacto com a Langro, esta sugeriu uma alteração à formulação inicialmente sugerida pela mesma (anexo E). Nesta nova formulação foram alteradas as resinas utilizadas na formulação e foram adicionados os produtos DF 13-617 (Agente anti-espumante), Viscon C (espessante) e um reticulante (XR 28-404 ou XR 13-554). Como na Monteiro, Ribas existiam dois reticulantes, sendo o reticulante XR 28-404 do tipo isocianato e o reticulante XR 13-554 do tipo policarbodiimida, estes foram testados paralelamente. Assim sendo, surgiram os ensaios L3.1, L3.2, L4.1 e L4.2 (tabela 3.10) diferenciados pela existência de laca no papel no artigo do ensaio L3.1 e L4.1.

Tabela 3.10 - Ensaios realizados com os aditivos da Langro (formulação Langro)

Ensaio Componente	L3.1	L3.2	L4.1	L4.2
Telaflex U99 matt	100 g	100 g	100 g	100 g
Telaflex U 410	25 g	25 g	25 g	25 g
H2O	30 g	30 g	30 g	30 g
Auxilian VLM 29	12,5 g	12,5 g	12,5 g	12,5 g
Viscon C	6 g	6 g	6 g	6 g
DF 13-617	0,5 g	0,5 g	0,5 g	0,5 g
XR 28-404/H2O (1:1)	10 g	10 g	---	---
XR 13-553/H2O (1:1)	---	---	10 g	10 g
Defender AS	37,5 g	37,5 g	37,5 g	37,5 g
Defender DT	5 g	5 g	5 g	5 g
LP 45	X	-	X	-
Aplicação	R3	R3	R3	R3

3.2.6. Stahl

Ao contrário dos fornecedores até agora referidos, a Stahl formulou dois *primers* e dois *tops*. O *primer* é a primeira camada a ser aplicada, uma vez que contém resinas desenvolvidas para serem utilizados como primer, seguindo do *top* que da mesma forma que o primer contém uma resina específica para ser utilizada como top. As quatro formulações testados são lacas de base aquosa e foram aplicados em artigos de PVC.

Na tabela 3.11 são apresentados os ensaios realizados com as diferentes formulações utilizando os nomes provisórios atribuídos a cada *primer* e *top* para melhor compreensão. Os componentes e as quantidades respectivas de cada *primer* ou *top* estão presentes no anexo F.

As formulações da Stahl não foram aplicadas laboratorialmente, mas sim industrialmente sendo em cada ensaio aplicado, por indicação do fornecedor, com o rolo 11 (industrial) o *primer* e com o rolo 12 (industrial) a camada *top*.

Tabela 3.11 – Ensaios realizados com as lacas da Stahl

		Ensaio								Aplicação
		Lacas	S1.1	S1.2	S2.1	S2.2	S3.1	S3.2	S4.1	
Laca no papel	Laca 45	X		X		X		X		---
	Primer	ELW043	X	X	X	X				R11
	ELW046					X	X	X	X	
Top	ELW044	X	X			X	X			R12
	ELW045			X	X			X	X	

4. Resultados e Discussão

De acordo, com a descrição experimental apresentada anteriormente, foram testadas as várias lacas/formulações dos fornecedores contactados.

Neste capítulo são apresentados os resultados obtidos nos ensaios realizados. Com base nos resultados foi atribuída uma classificação às manchas obtidas pelo manchamento da ganga antes da limpeza e depois da mesma. Para esta classificação utilizou-se a escala de cinzentos (alteração de cor – ISO 105-A02) que apresenta um intervalo de 1 a 5, correspondendo o 1 à completa alteração de cor e o 5 à não alteração de cor.

4.1. Rowa

A empresa Rowa sugeriu duas lacas de base solvente que foram testadas em artigo de PVC, sendo uma laca brilhante e uma laca mate. Foram realizados quatro ensaios com a laca brilhante, todos realizados à escala industrial, e oito ensaios com a laca mate, embora dois à escala laboratorial e seis à escala industrial.

✓ Ensaio R1.1 e R1.2

Os ensaios R1.1 e R1.2 consistiram na aplicação laboratorial da laca Rowaflon M74782. A aplicação da laca nestes ensaios foi realizada com diferentes rolos, onde no ensaio R1.2 foi aplicada mais laca que no ensaio R1.1. Nas figuras 4.1 e 4.2 são apresentados os resultados dos ensaios R1.1 e R1.2, respetivamente.

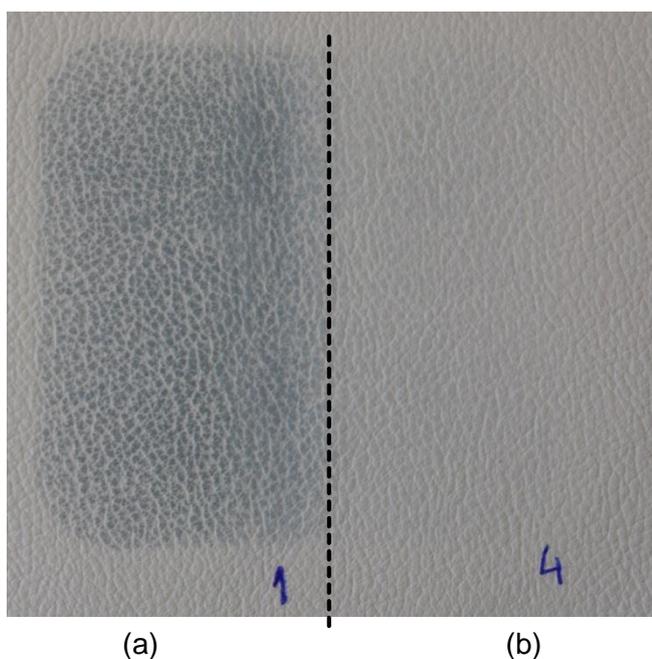


Figura 4.1 - Resultado do ensaio R1.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

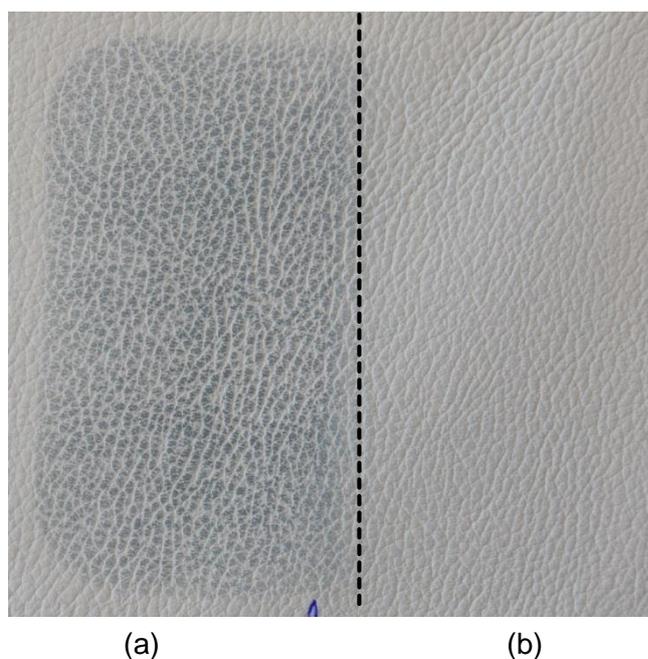


Figura 4.2 - Resultado do ensaio R1.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Após a avaliação do resultado do ensaio R1.1 foi atribuída a classificação de 1 antes da limpeza e de 4 depois da limpeza. Ao passo que ao ensaio R1.2, foi atribuída a classificação de 1 antes da limpeza e de 4/5 depois da limpeza.

Tal como é possível verificar pela figura 4.1, antes da limpeza, a mancha apresenta um azul bastante acentuado indicando que a ganga conseguiu sujar com facilidade o artigo de PVC sendo, por isso, classificado de 1. No entanto, depois da limpeza, grande parte da mancha foi removida, apesar de não ter sido removida na totalidade e, por isso, foi atribuída uma classificação de 4.

Da mesma forma que no ensaio R1.1, no ensaio R1.2 também foi atribuída uma classificação de 1 antes da limpeza, uma vez que, a ganga conseguiu sujar o artigo da mesma forma que aconteceu no ensaio anterior. Desta forma, é possível concluir que o facto de no ensaio R1.2 ter sido aplicado mais quantidade de laca do que no ensaio R1.1, isso não se refletiu nos resultados antes da limpeza da mancha.

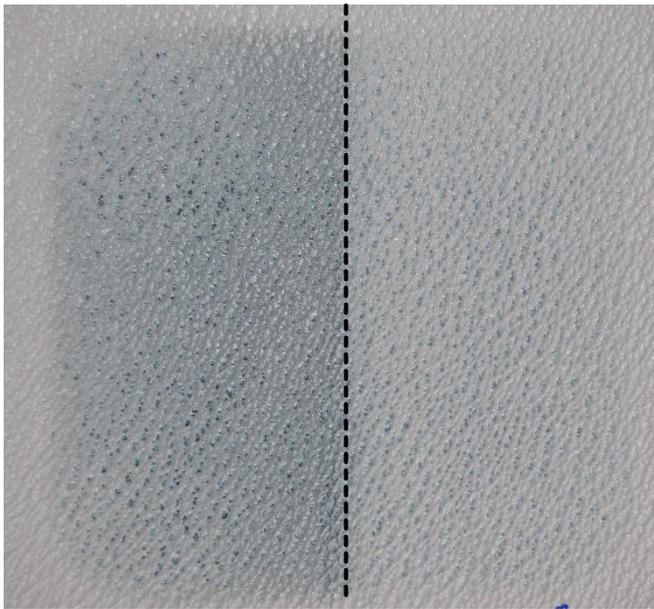
Por outro lado, depois da limpeza, pode-se afirmar que o resultado da amostra relativa ao ensaio R1.2 melhorou ligeiramente uma vez que se obteve uma classificação de 4/5. Neste caso, a quantidade de laca teve influência nos resultados, uma vez que, no ensaio R1.2 foi aplicada mais quantidade de laca e os resultados melhoraram.

✓ Ensaio R2.1, R2.2, R2.3 e R2.4

Através de um estudo já realizado antes deste trabalho de tese, foi possível concluir que, quando o artigo tem laca no papel, ou seja, no processo do recobrimento do artigo é aplicada uma camada muito fina de laca antes da aplicação da pasta de PVC ou de PU, os resultados são significativamente melhores do que quando o artigo não tem laca no papel. Por esta razão, foi aplicada a laca G71004 em artigo com laca no papel e sem laca no papel. Para além desta diferença, em cada artigo foram testadas quantidades de lacas diferentes.

De salientar que a laca foi aplicada com 2 passagens de 2 rolos (R15+R12 e R15+R11). O rolo 15 é o rolo que aplica mais laca, no entanto, não aplica uniformemente sendo, por isso necessário a aplicação com uma segunda camada de laca mais uniforme como é o caso dos rolos 11 ou o rolo 12.

Nas figuras 4.3 e 4.4 são apresentados os resultados dos ensaios R2.1 e R2.2, respetivamente.



(a)

(b)

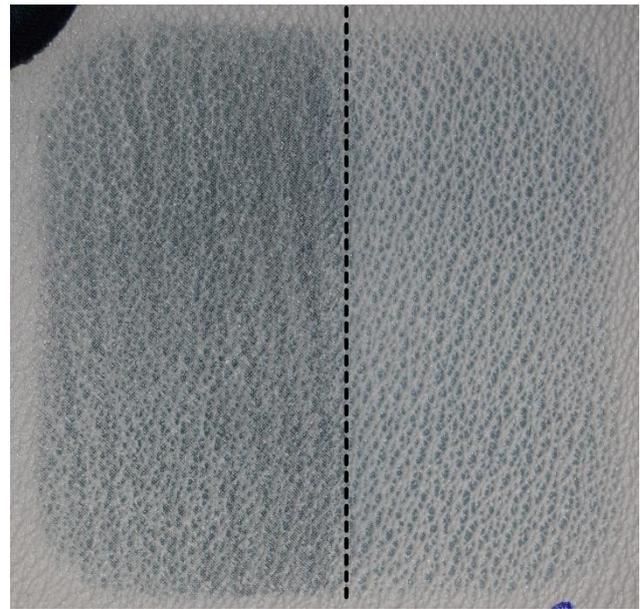
Figura 4.3 - Resultado do ensaio R2.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

A amostra relativa ao ensaio R2.1 foi classificada com a escala de cinzentos tendo-se obtido uma classificação de 1/2 antes da limpeza e de 3 depois da limpeza.

É possível verificar pela figura 4.3, que depois da limpeza, a mancha encontra-se na superfície do gravado do artigo não se tendo fixado nos “raios” do gravado.

A amostra do ensaio R2.2 foi classificada de 1 antes da limpeza e de 2/3 depois da limpeza. Deste modo, é possível verificar que os resultados pioraram relativamente ao ensaio R2.1, levando a concluir que o facto de o artigo conter mais laca não leva a que os resultados sejam melhores. No entanto, estes resultados vão contra ao que seria esperado isto, porque, quando se aplica mais laca também se aplica mais matéria ativa para melhorar a resistência ao manchamento da ganga, logo, os resultados deveriam melhorar ao contrário do que aconteceu.

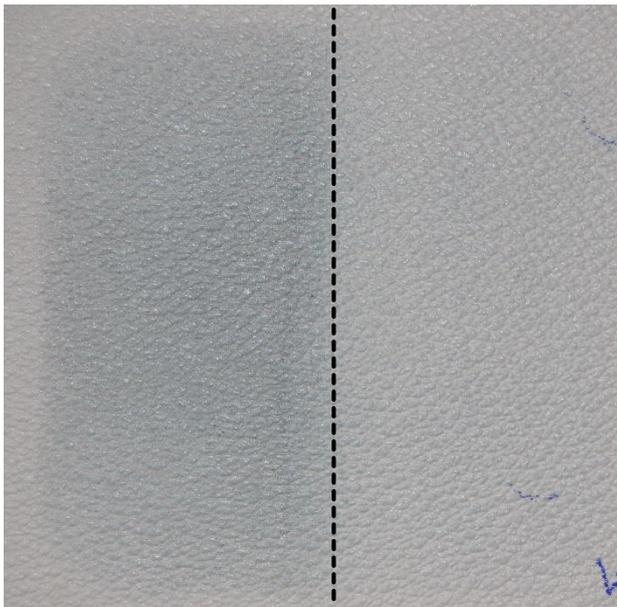
Tal como foi referido anteriormente, os ensaios R2.1 e R2.2 também foram reproduzidos num artigo que já continha laca no papel (ensaios R2.3 e R2.4). As figuras 4.5 e 4.6 representam os resultados desses ensaios.



(a)

(b)

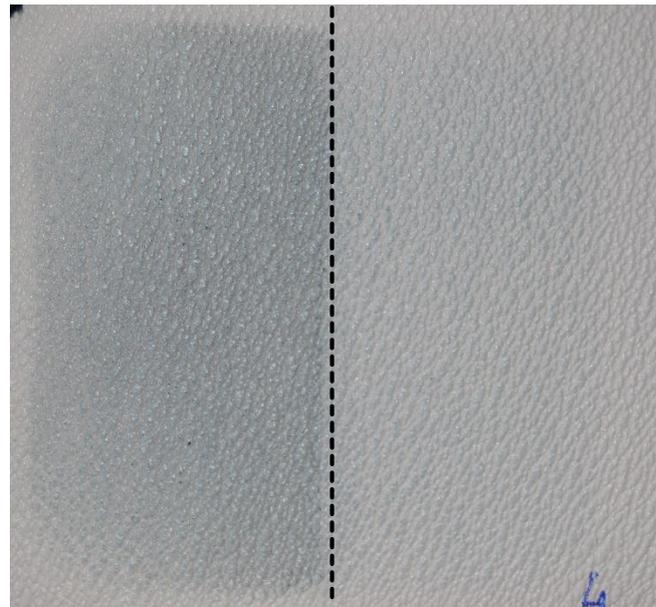
Figura 4.4 - Resultado do ensaio R2.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)



(a)

(b)

Figura 4.5 - Resultado do ensaio R2.3 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)



(a)

(b)

Figura 4.6 - Resultado do ensaio R2.4 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

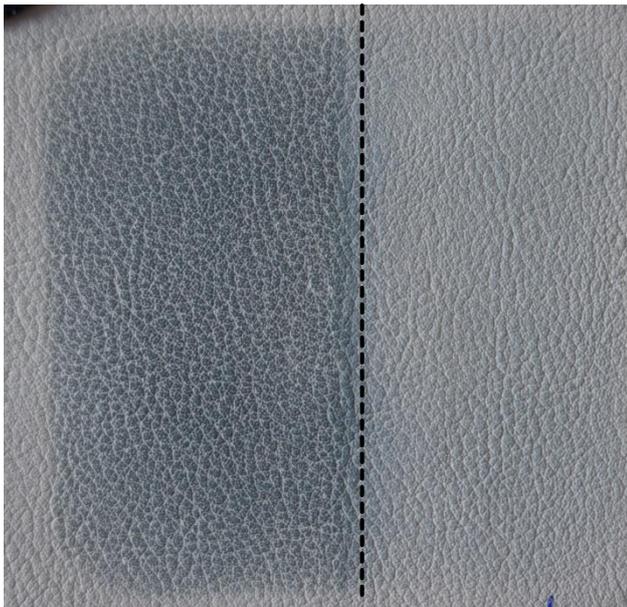
Após a análise da amostra referente ao ensaio R2.3 foi atribuída a classificação de 2/3 antes da limpeza e de 4 depois da limpeza. Apesar de não ser um resultado ideal (depois da limpeza), pode-se considerar que os resultados são próximos do que seria ideal para atingir o objetivo desta tese, o valor 5.

O ensaio R2.4 é diferente do ensaio R2.3 na medida que contém mais quantidade de laca. Da mesma forma que no ensaio R2.3, a classificação atribuída à amostra foi de 2/3 antes da limpeza e de 4 depois da limpeza. Assim sendo, com mais laca os resultados não sofreram nenhuma alteração.

Tal como foi referido, os ensaios R2.3 e R2.4 assemelham-se aos ensaios R2.1 e R2.2 com a diferença de estes últimos não terem a aplicação de laca no papel. Desta forma, e tendo em conta as classificações obtidas para os vários ensaios, os artigos que contém laca no papel apresentam resultados melhores do que os artigos que não têm como era expectável.

✓ Ensaio R3.1 e R3.2

Posteriormente aos ensaios realizados no laboratório, foram realizados ensaios industriais com a laca Rowafon M74782 de modo a conferir os resultados obtidos laboratorialmente. No caso desta laca, o artigo no qual foi aplicada a laca, já continha uma laca no papel, a laca 45. Assim sendo, nestes ensaios só foi testada a influência da quantidade de laca aplicada. Nas figuras 4.7 e 4.8 são apresentados os resultados dos ensaios R3.1 e R3.2.



(a)



(b)

Figura 4.7 - Resultado do ensaio R3.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Figura 4.8 - Resultado do ensaio R3.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

O ensaio R3.1 foi classificado, recorrendo à escala dos cinzentos, de 1/2 antes da limpeza e de 4 depois da limpeza enquanto que o ensaio R3.2 foi classificado de 1/2 antes da limpeza e de 4 depois da limpeza. Tal como é possível verificar, a classificação atribuída ao ensaio R3.1 foi igual à classificação do ensaio R3.2 levando a concluir que aumentando a quantidade de laca aplicada não melhora os resultados.

✓ Ensaio R4.1 e R4.2

Como foi possível verificar nos ensaios anteriores relativos à laca Rowafon G71004, depois da limpeza da mancha, esta ficou no topo do gravado. Para tentar solucionar este problema, utilizou-se os artigos resultantes dos ensaios R2.2 e R2.4 e aplicou-se uma camada adicional de laca.

Os resultados dos ensaios R4.1 e R4.2 são apresentados nas figuras 4.9 e 4.10.

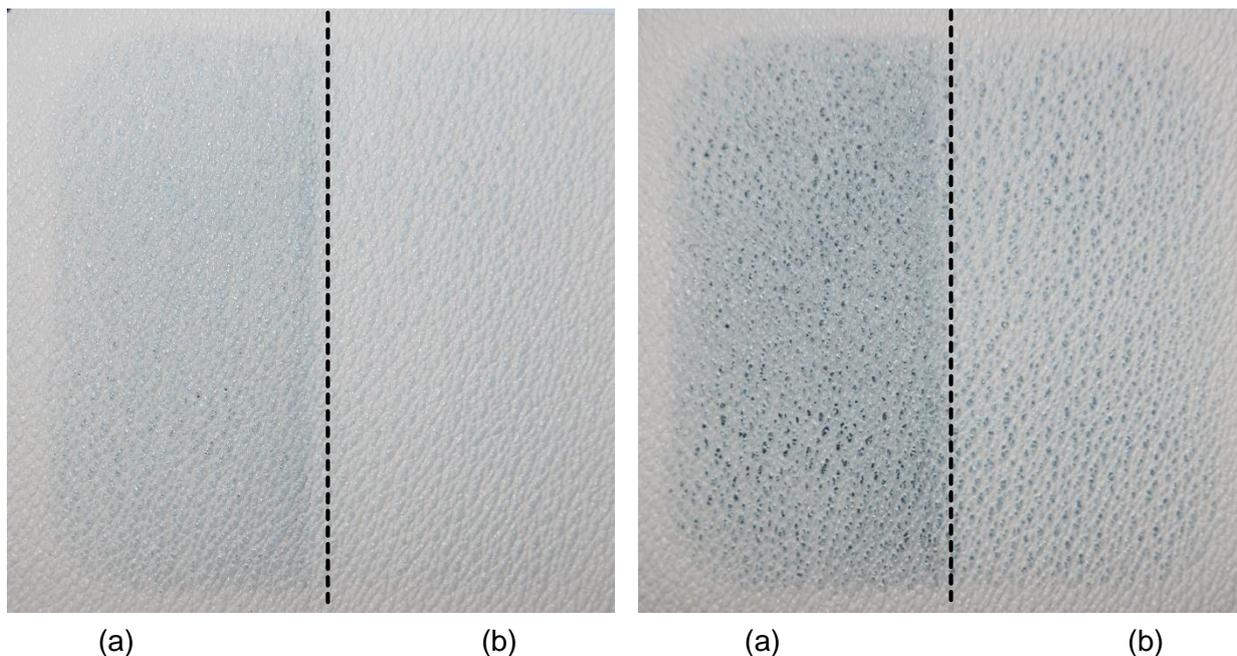


Figura 4.9 - Resultado do ensaio R4.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

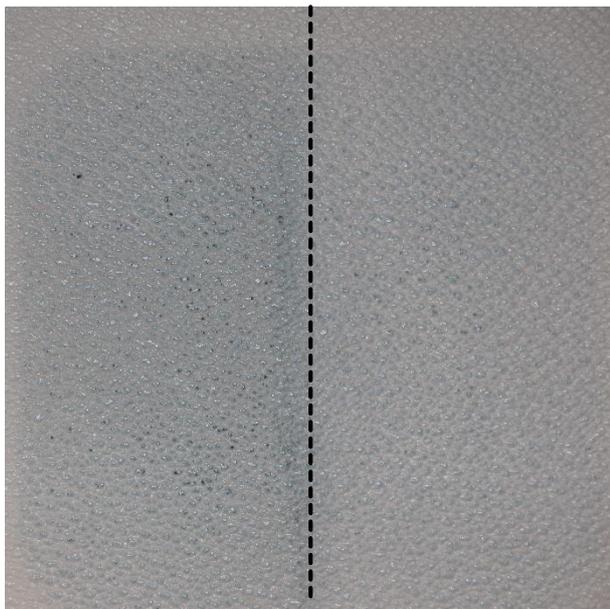
Figura 4.10 - Resultado do ensaio R4.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Recorrendo à escala de cinzentos, o ensaio R4.1 foi classificado de 2 antes da limpeza e de 4/5 depois da limpeza enquanto que o ensaio R4.2 foi classificado de 1 antes da limpeza e de 1/2 depois da limpeza. Através destes resultados e comparando com os ensaios R2.2 e R2.4 (ensaios iniciais), é possível verificar que o resultado referente ao ensaio R4.1 foi melhor com a nova camada de laca que o ensaio inicial (ensaios R2.2), no entanto, o mesmo não aconteceu no ensaio R4.2, uma vez que o resultado piorou.

✓ Ensaio R5.1 e R5.2

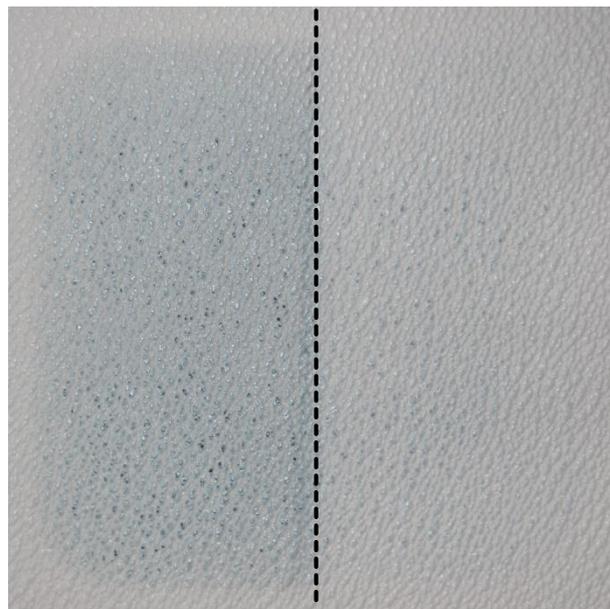
Os ensaios R5.1 e R5.2 surgem na sequência dos ensaios R2.3 e R2.4. Através destes últimos foi possível verificar que o artigo quando tem uma camada de laca no papel, apresenta resultados melhores do que quando o artigo não tem laca no papel. Tendo em conta estas conclusões, foram realizados novos ensaios utilizando a própria laca Rowaflon G71004 aplicada no papel substituindo, assim, a laca 139 inicialmente utilizada. Desta forma, foram realizados dois ensaios sendo a diferença entre eles o facto de no primeiro ensaio ser aplicada uma nova camada de laca antes de gravar e no segundo ensaio ser aplicada uma nova camada de laca depois de gravar.

Os resultados desses ensaios são apresentados nas figuras 4.11 e 4.12.



(a)

(b)



(a)

(b)

Figura 4.11 - Resultado do ensaio R5.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Figura 4.12 - Resultado do ensaio R5.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Após a realização dos ensaios de resistência ao manchamento da ganga, a amostra relativa ao ensaio R5.1 foi classificada de 1/2 antes da limpeza e de 4 depois da limpeza enquanto que a amostra referente ao ensaio R5.2 foi classificada de 1/2 antes da limpeza e de 4/5 depois da limpeza.

Após estes resultados é possível verificar que, após a fase de recobrimento, e uma vez que ambas as amostras têm laca no papel, ao aplicar uma nova camada de laca depois de gravar melhora os resultados do que no caso da laca ser aplicada antes de gravar. Isto acontece porque ao sujar o artigo com a ganga, a mancha vai ficar maioritariamente no topo do gravado e quando a laca é aplicada diretamente no topo, o artigo vai ficar mais protegido resultando num melhor resultado.

No entanto, estes ensaios pretendiam avaliar a diferença entre aplicar uma laca usualmente utilizada na empresa ou utilizar a própria laca no papel e, assim sendo, é possível verificar que estes resultados melhoraram ligeiramente levando a concluir que aplicar a laca Rowaflon G71004 no papel é mais vantajoso do que aplicar a laca 139.

Após a realização dos ensaios, é possível concluir que, relativamente à laca Rowaflon M74782, ao aplicar mais laca os resultados melhoraram aproximando-se do que seria ideal.

Relativamente à laca Rowaflon G71004, é possível concluir que dois dos ensaios realizados deram resultados próximos do ideal. O primeiro ensaio é referente ao

ensaio R4.1 que corresponde a um artigo com laca 139 no papel e 3 camadas de laca Rowafon G71004 (antes de gravar aplicada R15+R12 e depois de gravar aplicada com R12) e o segundo ensaio referente ao ensaio R5.2 correspondente ao artigo com a própria laca no papel e uma passagem da laca depois de gravar. Apesar do resultado nos dois ensaios ser igual e quase o valor 5 (ideal), o ensaio mais favorável é o ensaio R5.2 uma vez que se aplica menos quantidade de laca e conseqüentemente, se refletirá nos custos do artigo.

4.2. Aquitex

A Aquitex sugeriu a utilização de dois produtos, cada um associado com água e um espessante criando uma laca aquosa. Primeiramente foi testado o componente Aquifix Rub resultando no ensaio A1.1. A solução utilizada neste ensaio continha uma pequena quantidade de espessante e, por isso, apresentava uma viscosidade muito baixa apresentando um aspeto líquido. Apesar deste facto, procedeu-se à aplicação da solução em artigo de PVC.

Com a aplicação da solução foi possível verificar que a laca não ficava uniforme no artigo criando formas semelhantes a “bolhas”. Para além deste especto, não era possível secar a laca através do processo normal (recorrendo ao secador das mãos) nem recorrendo às Mathis (utilizadas na produção dos filmes de PVC/PU) que trabalham a cerca de 200°C (no caso da produção de filmes de PVC), ficando o artigo “pegajoso”.

Tendo em conta estes factos é possível concluir que esta formulação não é compatível com o PVC.

Apesar deste resultado e tendo em conta que a solução apresentava uma viscosidade muito baixa, adicionou-se mais espessante (ensaio A1.2). A quantidade de espessante foi sendo adicionada gradualmente de modo a que a solução ficasse com uma viscosidade apropriada para aplicação. No entanto, após uma determinada quantidade de espessante adicionada, foi possível verificar que o espessante não se misturou com os restantes componentes e, por isso, não se passou à fase de aplicação e, conseqüentemente não foram realizados mais ensaios com o componente em estudo.

Relativamente ao segundo produto sugerido pela Aquitex, Adamant Last, também este foi misturado com água e com uma pequena quantidade pequena de espessante (ensaio A2). Da mesma forma que no ensaio A1.2, também neste ensaio o espessante

não se misturou com a restante solução e, conseqüentemente, não foi feita a sua aplicação.

Após a análise dos resultados, é possível concluir que os produtos sugeridos pela Aquitex não apresentam compatibilidade com o artigo de PVC e, conseqüentemente não podem ser utilizados para dar resposta ao problema proposto para este trabalho.

4.3. Wacker

Tal como foi explicado no capítulo 3, a Wacker enviou amostras de aditivos para serem testadas. Foram testados 3 aditivos que foram adicionados a uma laca aquosa à exceção de um dos aditivos que também foi adicionado a uma laca de base solvente. Nos ensaios onde os aditivos foram adicionados à laca aquosa, as soluções foram aplicadas em artigo de PU enquanto que, quando o aditivo foi adicionado a uma laca de base solvente, a solução foi aplicada em artigo de PVC.

✓ Ensaio W1.1 e W1.2

Primeiramente foi testado o aditivo SIPELL VF 50, uma vez que este aditivo já é utilizado em lacas usadas na empresa. Desta forma, foram realizados 2 ensaios com a formulação contendo o aditivo (ensaio W1.1 e W1.2) que diferem na quantidade de laca aplicada

Paralelamente ao ensaio de resistência à ganga, foi realizado o ensaio de resistência ao café, mostarda, ketchup e esfereográfica. No processo de limpeza das manchas nestes ensaios, foi possível verificar que com a fricção da malha, a laca era removida do artigo, o que veio a repetir-se quando foi realizada a limpeza da mancha da ganga. Na figura 4.13 é apresentada uma fotografia de uma mancha após a limpeza onde é possível verificar que parte da laca foi removida uma vez que o artigo ficou mais branco.



Figura 4.13 – Fotografia de uma mancha após a limpeza (ensaio W1.2)

Após este resultado é possível afirmar que a laca aditivada com o Sipell VF 50 não adere ao artigo de PU uma vez que, com a fricção, a laca é removida.

✓ Ensaio W2.1 e W2.2

O segundo aditivo a ser testado foi o Sipell AE 45 que, da mesma forma que o Sipell VF 50, também este foi adicionada a uma laca aquosa. Foram realizados dois ensaios cada um com uma quantidade diferente de laca aplicada (ensaios W2.1 e W2.2).

À semelhança dos ensaios anteriores, também nestes ensaios foi possível verificar que a laca não adere ao PU uma vez que durante a limpeza das manchas foi possível remover a laca do artigo de PU.

✓ Ensaio W3.1 e W3.2

O último aditivo a ser testado, Sipell AP 608, foi, primeiramente, combinado com uma laca aquosa. Da mesma forma que nos ensaios anteriores, também com este aditivo foram feitos dois ensaios onde foi variada a quantidade de laca aplicada (ensaios W3.1 e W3.2).

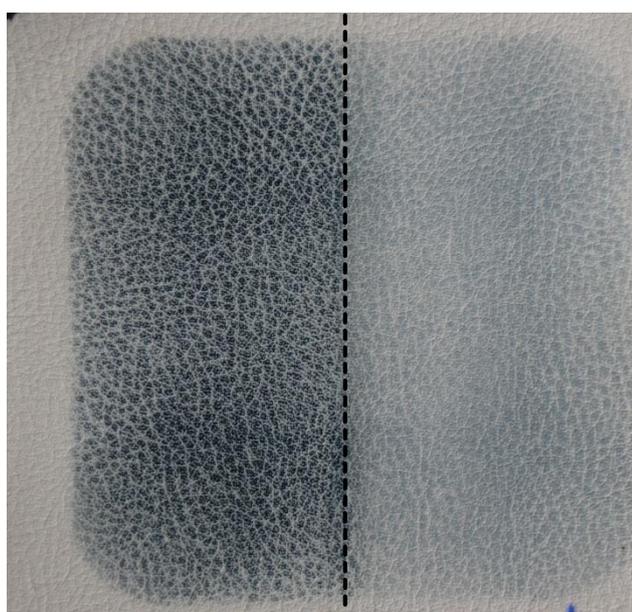
À semelhança dos ensaios anteriores, a laca não aderiu ao PU visto que foi possível remover a laca no processo de limpeza das manchas.

✓ Ensaio W3.3 e W3.4

Com o aditivo Sipell AP 608, também foram realizados dois ensaios adicionais com uma laca de base solvente.

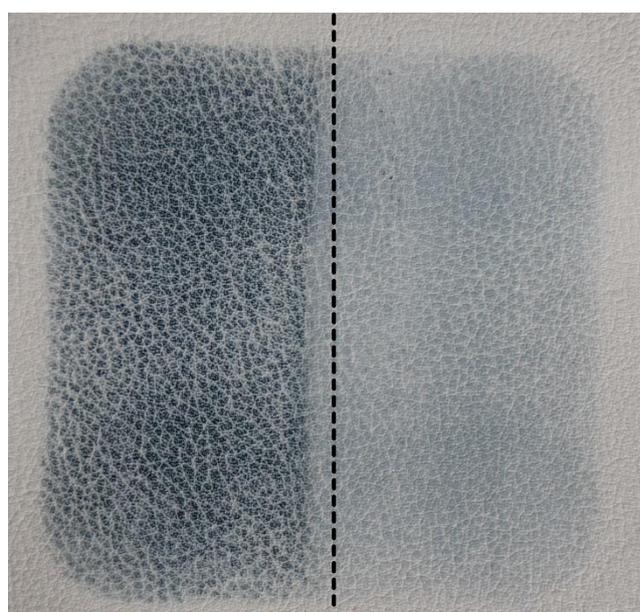
Apesar de terem sido realizados dois ensaios, estes ensaios não tinham como objetivo testar a quantidade de laca aplicada, mas testar a influência da presença de uma camada adicional de uma laca (laca 124) no artigo antes da aplicação da laca a testar.

Nas figuras 4.14 e 4.15 são apresentados os resultados referentes aos ensaios W3.3 e W3.4.



(a)

(b)



(a)

(b)

Figura 4.14 - Resultado do ensaio W3.3 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Figura 4.15 - Resultado do ensaio W3.4 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Após a realização do ensaio de resistência ao manchamento da ganga e da limpeza da mancha, o ensaio W3.3 foi classificada de 1 antes da limpeza e de 2 depois da mesma. Tal como é possível verificar os resultados não foram os esperados uma vez que o artigo foi facilmente manchado pela ganga e a sua remoção não foi muito eficaz.

Da mesma forma que no ensaio W3.3, também no ensaio W3.4 os resultados não foram os esperados. O ensaio W3.4 foi classificado de 1 antes da limpeza e 2 depois da mesma. Desta forma, ao aumentar a quantidade de laca os resultados não melhoraram e, por isso, é possível concluir que, neste caso, a quantidade de laca aplicada não condiciona os resultados.

Tal como foi possível verificar através dos ensaios realizados com os aditivos das Wacker, nenhum dos produtos é apropriado para atingir o objetivo deste trabalho. Os aditivos não apresentam compatibilidade com o artigo de PU quando adicionados à

laca aquosa LW005 uma vez que são removidos aquando da limpeza das manchas. No entanto, quando o aditivo Sipell AP 608 é adicionado a uma laca de base solvente, esta mistura, contrariamente ao que aconteceu com laca aquosa, apresentou compatibilidade com o artigo de PVC não sendo removido na limpeza das manchas. Apesar de não haver incompatibilidade com o artigo, os resultados obtidos não foram favoráveis para atingir o objetivo desta tese uma vez que a mancha da ganga não é removida na limpeza da mesma. Posto isto, é possível concluir que nenhum dos produtos apresentados pela Wacker é adequado para atingir o objetivo deste trabalho.

4.4. Rudolf

Tal como já referido, a Rudolf desenvolveu várias formulações com um componente sugerido pela mesma, Ruco-Coat BC 6041. Este componente foi testado juntamente com água e um espessante também fornecido pela Rudolf (Ruco-Coat TH 5030).

✓ Ensaio U1

O ensaio U1 foi desenvolvido tendo em conta a formulação 1 enviada pela própria Rudolf. Após a aplicação da solução preparada, foi possível verificar que a laca não ficou uniforme no artigo, mostrando que esta solução não era compatível com o PVC. Apesar de não ficar uniforme, foi possível secar a laca ao contrário do que tinha acontecido com a laca da Aquitex. Por este motivo, a formulação não foi aplicada em nenhum artigo para realização do ensaio de resistência ao manchamento da ganga.

✓ Ensaio U2.1 e U2.2

Para solucionar o problema da compatibilidade da solução com o PVC no ensaio U1, adicionou-se um agente tensoativo, Auxilian VLM 29. Após uma primeira aplicação no artigo de PVC foi possível verificar que a laca ficava uniforme ao contrário do que aconteceu no ensaio anterior.

Assim sendo, a mesma solução foi aplicada com uma passagem do rolo 3 no artigo (ensaio U2.1) e com duas passagens do mesmo rolo (ensaio U2.2). Foram realizados os ensaios de resistência ao manchamento da ganga nos dois ensaios cujos resultados são apresentados nas figuras 4.16 e 4.17.

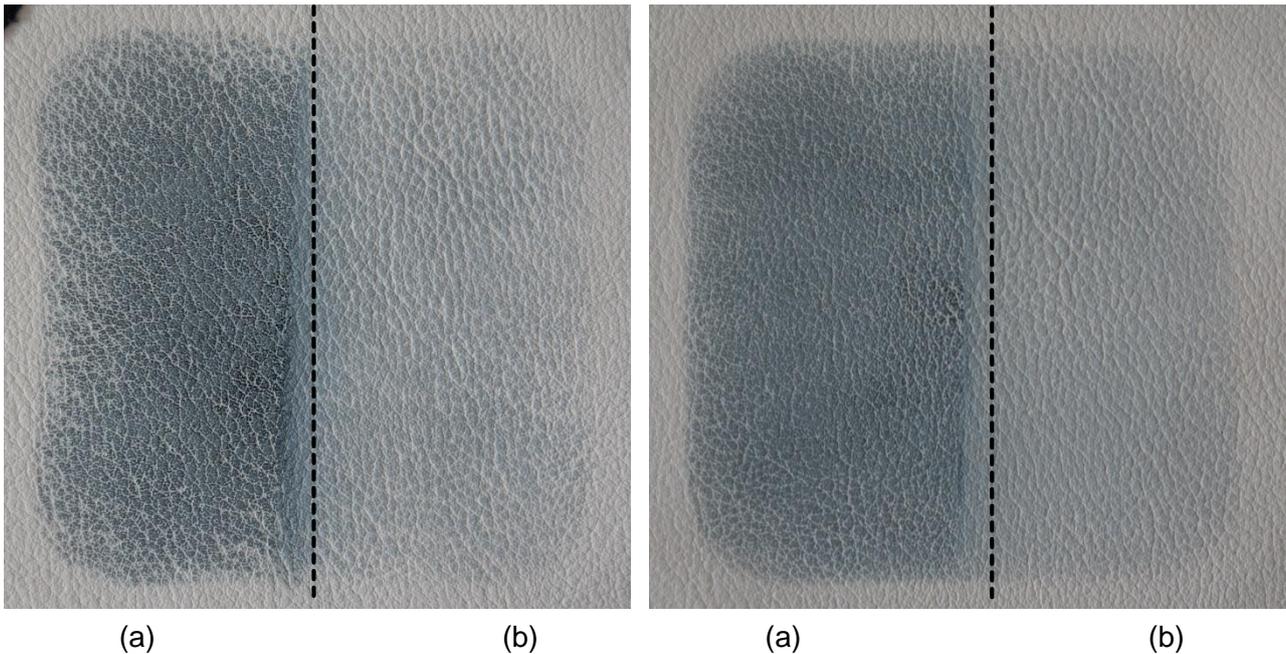


Figura 4.16 - Resultado do ensaio U2.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Figura 4.17 - Resultado do ensaio U2.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

A amostra relativa ao ensaio U2.1 foi classificada, com a escala dos cinzentos, tendo-se obtido uma classificação de 1 antes da limpeza e de 2 depois da mesma.

Como é possível verificar com a figura 4.16 e através da classificação obtida, a ganga consegue sujar facilmente o artigo, ou seja, a laca aplicada no artigo não consegue impedir que a ganga suje o mesmo. Por outro lado, após a limpeza, o resultado também não foi o esperado uma vez que não foi possível remover a mancha da ganga do artigo. Desta forma, é possível concluir que esta formulação não é eficaz na resistência ao manchamento da ganga.

Tal como já foi referido, o ensaio U2.2 (figura 4.17) contém mais quantidade de laca do que o ensaio U2.1, de modo a ser possível avaliar a influência da quantidade de laca aplicada na resistência ao manchamento da ganga.

Após a avaliação do resultado do ensaio U2.2 foi atribuída a classificação de 1 antes da limpeza e de 2 depois da limpeza.

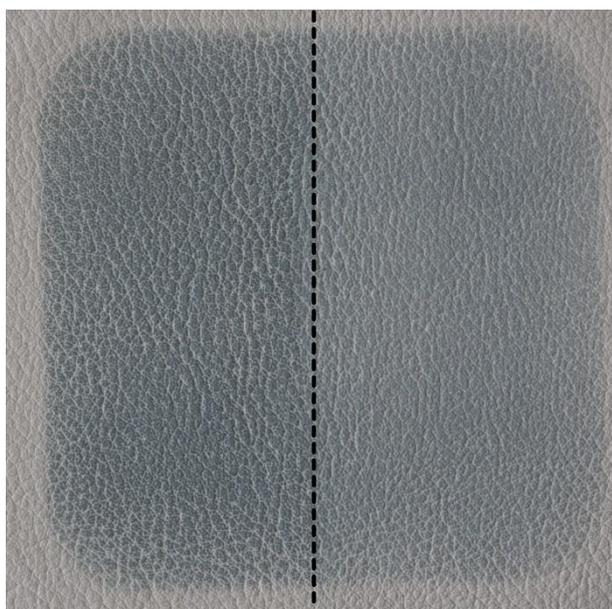
Como é possível verificar o resultado deste ensaio foi igual ao resultado do ensaio anterior demonstrando, assim, que a quantidade de laca aplicada no artigo não influencia os resultados quer antes quer depois da limpeza.

✓ Ensaio U3.1 e U3.2

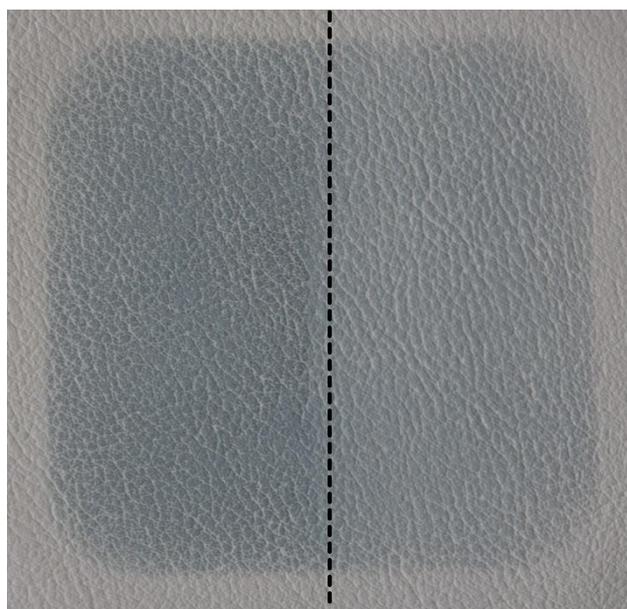
As formulações referentes aos ensaios U2.1 e U2.2 continham uma quantidade de Ruco-Coat BC 6041 de cerca de 4% da mistura. Uma vez que os resultados não foram

os esperados, realizaram-se dois ensaios adicionais contendo a mistura testada mais quantidade de Ruco-Coat BC 6041 (cerca de 11%). Esta formulação também foi baseada numa formulação (formulação 3) enviada pela Rudolf

Nas figuras 4.18 e 4.19 são apresentados os resultados referentes aos ensaios U3.1 e U3.2, sendo que no primeiro ensaio foi aplicada a laca com uma passagem do rolo 3 e no segundo ensaio foram aplicadas duas passagens com o mesmo rolo.



(a)



(b)

(a)

(b)

Figura 4.18 - Resultado do ensaio U3.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Figura 4.19 - Resultado do ensaio U3.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Relativamente ao ensaio U3.1, foi atribuída a classificação de 1 antes da limpeza e de 1/2 depois da limpeza. A amostra do ensaio U3.2 foi classificada de 1 antes da limpeza e de 1/2 depois da limpeza.

Através das classificações dos resultados destes ensaios é possível verificar que, tal como se verificou nos ensaios U2.1 e U2.2, a quantidade de laca aplicada não tem impacto nos resultados uma vez que a classificação foi a mesma em ambos os ensaios. Também foi possível verificar que os mesmos resultados são piores que os obtidos nos ensaios anteriormente realizados. Deste modo, é possível concluir que o aumento do componente Ruco-Coat BC 6041 (componente responsável pela propriedade anti-soiling), não melhora os resultados.

Assim sendo, e após a análise dos ensaios realizados é possível concluir que as formulações testadas não são eficazes na resistência ao manchamento pela ganga.

4.5. Langro

Da mesma forma que aconteceu os fornecedores anteriores, também a Langro enviou amostras de dois componentes que têm a função de, juntamente com uma laca aquosa, tornar o artigo resistente ao manchamento da ganga.

✓ Ensaio L1.1 e L1.2

Com base na formulação sugerida pela própria Langro, foram testados os ensaios L1.1 e L1.2, sendo a quantidade aplicada a diferença entre os dois ensaios.

Assim sendo, nas figuras 4.20 e 4.21 são apresentados os resultados referentes aos ensaios L1.1 e L1.2.

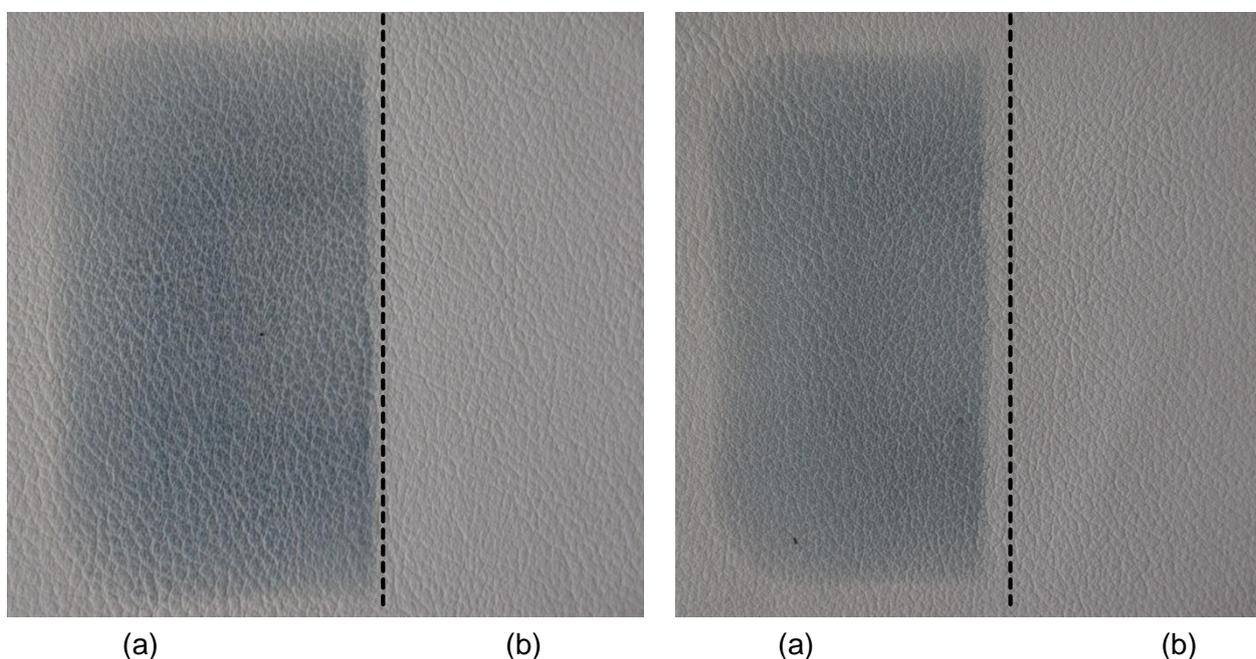


Figura 4.20 - Resultado do ensaio L1.1 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

Figura 4.21 - Resultado do ensaio L1.2 antes da limpeza (a) e depois da limpeza (b)

A amostra referente ao ensaio L1.1 foi classificada com a escala dos cinzentos tendo-se obtido uma classificação de 1/2 antes da limpeza e de 5 depois da mesma.

Através dos resultados e analisando a figura 4.20, é possível verificar que a ganga consegue manchar o artigo facilmente, mas por outro lado, é possível remover a mancha com bastante facilidade removendo a totalidade da mesma. Assim sendo, é possível concluir que a formulação testada não é eficaz na resistência ao manchamento pela ganga, mas é bastante eficaz na remoção da mancha de ganga.

Tal como já foi referido, o ensaio L1.2 foi realizado para testar a influência da quantidade de laca aplicada no artigo nos resultados.

Após a avaliação do resultado do ensaio L1.2 foi atribuída a classificação de 2 antes da limpeza e 5 depois da limpeza.

Com este ensaio foi possível verificar que o aumento da quantidade de laca aplicada refletiu-se nos resultados antes da limpeza, ou seja, a ganga não conseguiu sujar da mesma forma que no ensaio L1.1. Ao aumentar a quantidade de laca aplicada também se aumenta a quantidade aplicada dos componentes responsáveis pelo efeito anti-soiling, protegendo mais o artigo ao manchamento pela ganga.

Depois da limpeza, o resultado obtido neste ensaio foi igual ao obtido no ensaio anterior. Assim sendo, é possível concluir que mais quantidade de laca não melhora os resultados.

Apesar dos bons resultados obtidos em ambos os ensaios, o artigo que continha a laca apresentava um tato gorduroso (escorregadio). Esta característica não era a pretendida e, por isso, considerada o único inconveniente nestes ensaios.

✓ Ensaio L2.1 e L2.2

Para tentar solucionar o problema do tato observado nos ensaios L1.1 e L1.2, foi retirado da formulação da laca LW006 o produto responsável pelo tato (GW66) sendo esta nova formulação testada em dois artigos de PVC sendo que apenas um dos artigos continha laca 45 no papel.

Após a aplicação da laca no artigo foi realizado o ensaio de resistência ao manchamento da ganga. Através deste ensaio foi possível verificar que a laca não adere ao PVC como é possível verificar pela figura 4.22.



Figura 4.22 - Amostra da ganga referência (a), amostra da ganga do ensaio L2.1 (b) e amostra da ganga do ensaio L2.2 (c)

Deste modo, é possível concluir que a formulação não pode ser utilizada em artigo de PVC devido à falta de aderência quer diretamente no próprio artigo quer quando este tem uma camada de laca.

✓ Ensaio L3.1 e L3.2

Para além dos ensaios realizados com a laca LW006, também foram realizados ensaios com a formulação fornecida pela Langro. Para essa formulação foi necessário acrescentar um reticulante. Nestes ensaios foi testado o reticulante XR 23-404. Da mesma forma que nos ensaios anteriores, esta formulação também foi testada em dois artigos de PVC sendo que apenas um dos artigos continha laca 45 no papel.

Após a aplicação da laca nos artigos foram realizados os ensaios de resistência ao manchamento da ganga. Através destes ensaios foi possível verificar que a laca não adere ao PVC como é possível verificar pela figura 4.23.



Figura 4.23 - Amostra da ganga referência (a), amostra da ganga do ensaio L3.1 (b) e amostra da ganga do ensaio L3.2 (c)

Após os resultados obtidos, é possível concluir que a formulação com o reticulante XR 23-404 não é compatível com o artigo de PVC nem ao artigo quando este tem uma laca aplicada no papel.

✓ Ensaio L4.1 e L4.2

Com a mesma formulação da Langro, foi testado um novo reticulante XR 13-554 e, da mesma forma que nos ensaios anteriores, esta formulação também foi testada em dois artigos de PVC sendo que apenas um artigo continha laca 45 no papel.

Após a aplicação da laca nos artigos foram realizados os ensaios de resistência ao manchamento da ganga. Da mesma forma que nos ensaios anteriores, foi possível verificar que a laca não adere ao PVC nem ao artigo quando este contém laca no papel (figura 4.24).

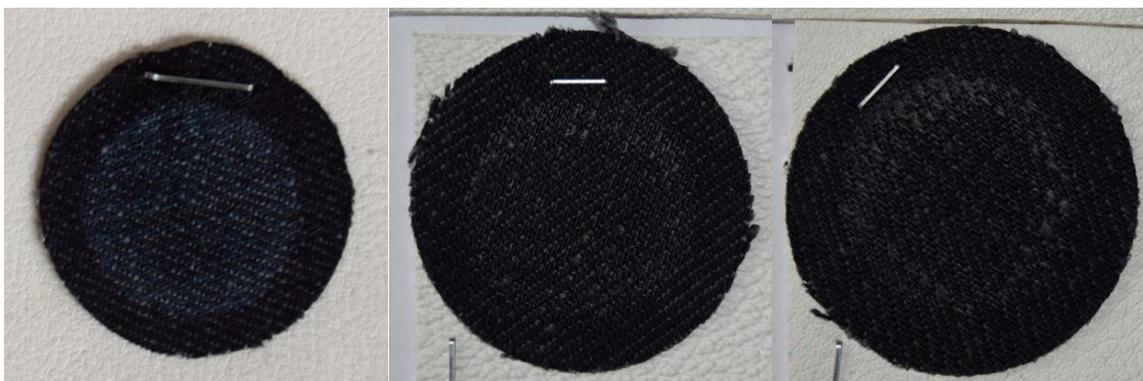


Figura 4.24 - Amostra da ganga referência (a), amostra da ganga do ensaio L3.1 (b) e amostra da ganga do ensaio L3.2 (c)

Tendo em conta todos os ensaios realizados com os produtos da Langro é possível concluir que a primeira formulação testada (formulação com a laca LW006 em artigo de PU) é uma formulação viável para atingir o objetivo deste trabalho apresentando o inconveniente do tato gorduroso. No entanto, utilizando a formulação fornecida pela Langro, todos os ensaios realizados com a mesma apresentam incompatibilidade com o artigo de PVC, não sendo possível utilizar a mesma para corresponder ao objetivo deste trabalho.

4.6. Stahl

A Stahl sugeriu as formulações de dois *primers* (ELW043 e ELW46) e dois *tops* (ELW044 e ELW045) que, com as várias combinações, resultou em 4 ensaios. No entanto, foram realizados 4 ensaios adicionais para testar a influência do artigo conter uma laca aplicada no papel. Os dois *primers* e os dois *tops* são lacas de base aquosa.

✓ Ensaio S1.1 e S1.2

Tal como já foi referido cada formulação foi aplicada duas vezes em artigos distintos, ou seja, essa formulação foi aplicada num artigo que continha laca 45 no papel (Ensaio S1.1) e num artigo sem laca no papel (Ensaio S1.2). Estes ensaios consistiram na aplicação do *primer* ELW043 e do *top* ELW044.

No processo de manchamento no “Martindale” foi possível verificar que a laca ficou retida na amostra de tecido de ganga utilizado no ensaio, tal como é possível verificar pela figura 4.25.



Figura 4.25 – Amostra da ganga referênci (a), amostra da ganga do ensaio S1.1 (b) e amostra da ganga do ensaio S1.2 (c)

Desta forma, é possível concluir que a laca não adere ao PVC sendo removida com a abrasão do tecido. Assim sendo, a classificação dos resultados não seria a correta uma vez que a laca foi removida durante o processo de manchamento.

✓ Ensaio S2.1 e S2.2

Os ensaios S2.1 e S2.2 consistiram na aplicação do *primer* ELW043 e do *top* ELW045, contendo o primeiro ensaio uma camada adicional de laca 45 no papel.

Da mesma forma que nos ensaios S1.1 e S1.2, no ensaio de abrasão no “Martindale”, a laca foi removida com o movimento, tal como é possível verificar pela figura 4.26

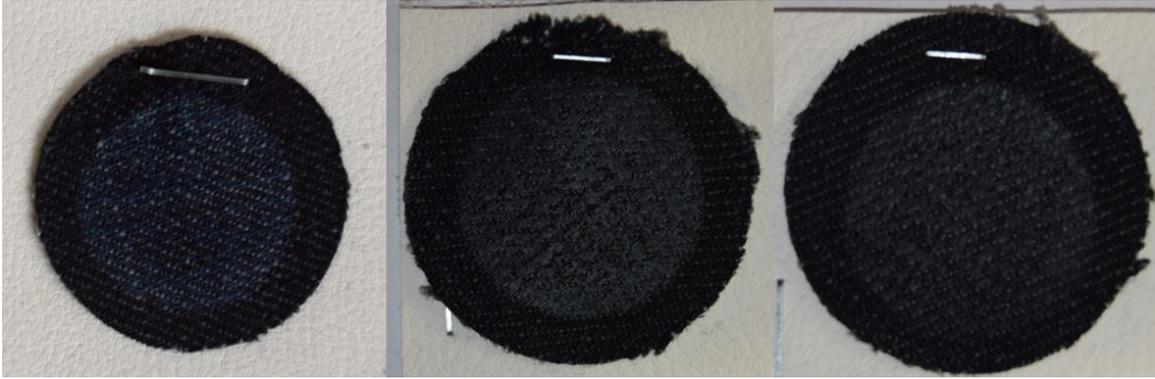


Figura 4.26 – Amostra da ganga referência (a), amostra da ganga do ensaio S2.1 (b) e amostra da ganga do ensaio S2.2 (c)

Assim sendo, também estes ensaios podem ser excluídos uma vez que a laca não adere ao PVC.

✓ Ensaio S3.1 e S3.2

Os ensaios S3.1 e S3.2 apresentam uma diferença em relação aos ensaios S1.1 e S1.2. Os ensaios têm um *primer* diferente (ELW046) que, por isso, contém uma resina diferente. O ensaio S3.1 contém uma camada de laca 45 no papel ao contrário do ensaio S3.2 que não contém.

Tal como aconteceu com os ensaios já apresentados da Stahl, também nestes ensaios a laca não aderiu ao PVC, tal como é possível verificar com a figura 4.27.

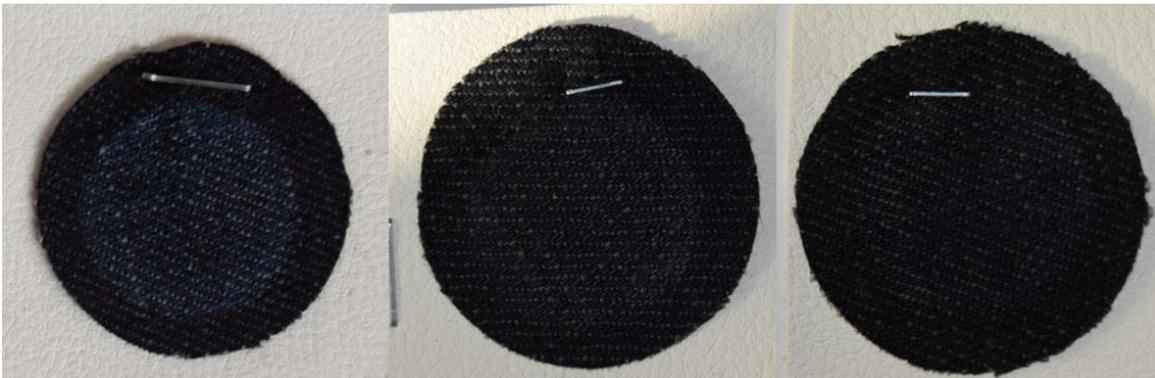


Figura 4.27 – Amostra da ganga referência (a), amostra da ganga do ensaio S3.1 (b) e amostra da ganga do ensaio S3.2 (c)

✓ Ensaio S4.1 e S4.2

Os ensaios S4.1 e S4.2 consistiram na aplicação do *primer* ELW046 e do *top* ELW045, contendo o primeiro ensaio uma camada adicional de laca 45 no papel.

Os últimos ensaios realizados com as lacas da Stahl obtiveram os mesmos resultados que os restantes ensaios, tal como é possível verificar pela figura 4.28, ou seja, a laca foi facilmente removida pelo movimento de manchamento do “Martidale”. Desta forma, é possível concluir que a laca não adere ao PVC.

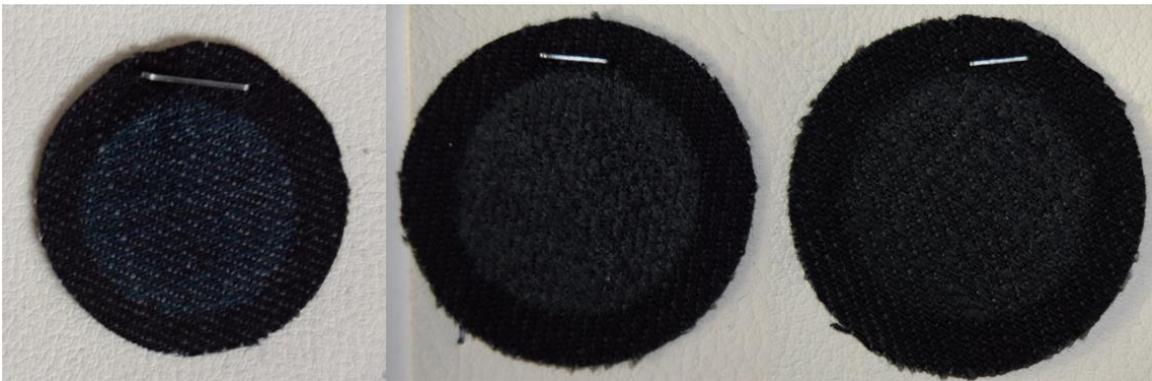


Figura 4.28 – Amostra da ganga referência (a), amostra da ganga do ensaio S3.1 (b) e amostra da ganga do ensaio S3.2 (c)

Após os resultados apresentados é possível concluir que todas as formulações testadas da Stahl não são apropriadas para solucionar o problema de resistência ao manchamento da ganga devido à falta de adesão ao PVC.

A tabela seguinte apresenta os ensaios efetuados e os resultados obtidos para as diferentes situações.

Tabela 4.1 – Resumo dos resultados apresentados

Laca / Aditivo	Fornecedor	Composição	Artigo	Resultados	
				Antes da limpeza	Depois da limpeza
Rowaflon M74782	Rowa	Fluoropolímero modificado	PVC	1/2	4
Rowaflon G71004			PVC	1/2	4/5
Aquifix Rub	Aquitex	Derivado poliuretânico	PVC	Não aderiu ao PVC	
Adamant Last		Mistura de resinas reativas	PVC	Mistura heterogênea impossibilitando a aplicação	
Sipell VF 50	Wacker	dispersão de copolímero de silicone	PU	Não aderiu ao PU	
Sipell AE 45		emulsão de silicone de amino	PU	Não aderiu ao PU	
Sipell AP 608		emulsão de polímero de silicone	PU	Não aderiu ao PU	
	PVC		1	2	
Ruco-Coat BC 6041	Rudolf	resina à base de fluorcarbono	PVC	1	2
Defender DT	Langro	mistura de silicone	PU	2	5
Defender AS		dispersão de diferentes ceras e aditivos			
WF 13-764	Stahl	Acrílica	PVC	Não aderiu ao PVC	
WF 3800		Composto fluorado	PVC	Não aderiu ao PVC	
WF 3801		Uretano acrílico	PVC	Não aderiu ao PVC	
WF 3681		Uretano acrílico	PVC	Não aderiu ao PVC	

Como é possível verificar através da tabela 4.1, pode-se concluir que, em artigo de PU, a melhor formulação corresponde ao produto da Langro enquanto que, em artigo de PVC, as melhores formulações são as da Rowa.

As lacas da Rowa (M74782 e G71004) são, ambas, lacas acrílicas com fluoropolímero. As resinas de fluoropolímero são conhecidas pelas várias excelentes propriedades como: durabilidade, resistência química, flexibilidade e, baixa retenção de sujidade [25]. Esta última característica provém da força das ligações C-F, da baixa polarizabilidade e elevada eletronegatividade do fluor que levam a uma redução da tensão superficial e, conseqüentemente, a um aumento da resistência ao manchamento/sujamento [26]. Desta forma, os resultados favoráveis à resistência ao manchamento da ganga devem-se às propriedades da própria resina que constitui as lacas.

Relativamente aos produtos da Langro, a formulação gerada tem como base uma mistura de silicone, mistura esta caracterizada por ter um grande número de grupos polares com natureza hidrofílica. Esta característica permite eliminar a carga estática que pode ser acumulada sob os revestimentos quando sujeitos ao sujamento levando a diminuir a adesão da sujidade ao revestimento [27]. Assim sendo, é possível concluir que este tipo de mistura leva a que, apesar de ser possível sujar o artigo, a mancha não adere ao mesmo facilitando a sua remoção o que foi verificado nos resultados obtidos.

5. Conclusões e Sugestões para Trabalho Futuro

Os revestimentos estão presentes no quotidiano do ser humano e, por isso, é uma necessidade para a Monteiro, Ribas – Revestimentos, SA corresponder aos problemas que surgem com o constante crescimento da sua utilização. Deste modo, e como os revestimentos são utilizados na área de marroquinaria nomeadamente malas, surge como objetivo deste trabalho desenvolver filme de PVC/PU resistente ao manchamento pela ganga, solicitação que tem vindo a ser apresentada pelo mercado.

Assim sendo, após contacto com várias empresas fornecedoras de produtos químicos para esta indústria, foram realizados vários ensaios com diferentes tipos de produtos.

Primeiramente foram realizados ensaios com duas laca da Rowa (laca à base de fluorpolímero modificado). Com a laca Rowafon M74782 (laca mate) foram realizados dois ensaios laboratoriais e dois ensaios industriais.

Nos ensaios realizados laboratorialmente foi testada a influência da quantidade de laca aplicada, tendo-se obtido a classificação de 1 antes da limpeza nos dois ensaios. No entanto, depois da limpeza, foi obtido a classificação de 4 para o ensaio onde foi aplicada menos laca e 4/5 para o ensaio onde foi aplicada mais laca. Desta forma, os resultados foram melhores no ensaio onde foi aplicada mais laca sendo o resultado obtido muito próximo do ideal (5).

Para comprovar estes resultados foram realizados ensaios industriais tendo-se obtido melhores resultados antes da limpeza (1/2) mas piores resultados depois da limpeza (4). Com estes ensaios foi possível verificar que os resultados depois da limpeza aproximam-se do que seria ideal para atingir o objetivo deste trabalho.

Relativamente à laca Rowafon G71004 (laca brilhante) foram realizados vários ensaios onde foram testados a influência do artigo não ter laca no papel, ter uma laca usualmente utilizada na empresa (laca 139) e ter a própria laca aplicada no papel. Desta forma, foi possível concluir que, relativamente ao artigo sem laca no papel (classificação depois da limpeza: 3), os resultados melhoram quando é aplicada a laca 139 no papel (classificação depois da limpeza: 4). No entanto, para a situação em que a laca aplicada no papel é a própria laca, os resultados também melhoram aproximando-se do que seria ideal (classificação depois da limpeza: 4/5). Posto isto, é

possível concluir que os melhores resultados correspondem à situação em que a laca Rowaflon G71004 é aplicada no papel e posteriormente depois de gravar.

Posteriormente, foram testadas as lacas da Aquitex que sugeriu dois produtos - Aquifix Rub e Adamant Last. Relativamente ao primeiro produto, este foi testado misturado com água sendo que a mistura não apresentou compatibilidade com o artigo de PVC. Devido à baixa viscosidade da mistura, adicionou-se espessante que apresentou incompatibilidade com a mistura não sendo possível aplicar no artigo de PVC. O produto Adamant Last também foi misturado com água e com espessante e, da mesma forma, resultou uma mistura heterogénea não aplicável no artigo de PVC. Desta forma, os produtos sugeridos pela Aquitex não podem ser utilizados para dar resposta ao objetivo deste trabalho.

Relativamente à Wacker, esta forneceu três aditivos a serem adicionados a lacas. Os produtos apresentavam compatibilidade com lacas aquosas à exceção de um dos aditivos (Sipell AP 608) que apresentava compatibilidade também com lacas de base solvente. Após os ensaios realizados com os vários aditivos, foi possível verificar que os produtos, quando adicionados à laca aquosa, não têm aderência ao artigo de PU. No entanto, o aditivo Sipell AP 608, quando adicionado à laca de base solvente, apresentou aderência ao artigo de PVC. Apesar da boa aderência ao artigo de PVC, foi obtida uma classificação de 1 antes da limpeza, e de 2 depois da limpeza, levando a concluir que os aditivos fornecidos pela Wacker não conseguem dar resposta ao objetivo deste trabalho.

Os produtos Ruco-Coat BC 6041 e Ruco-Coat TH 5030 foram os dois produtos sugeridos pela Rudolf para dar resposta ao objetivo deste trabalho. Juntamente com estes produtos, a Rudolf também sugeriu 5 formulações das quais foram testadas duas. As duas formulações testadas diferenciavam-se pela quantidade do componente Ruco-Coat adicionada. Na primeira formulação foi adicionado cerca de 4% do produto enquanto na segunda formulação foi adicionado cerca de 11%. Com a primeira formulação foi obtida a classificação de 2 depois da limpeza e com a segunda formulação foi obtida a classificação de 1/2. Estes resultados levam a concluir que com o aumento da quantidade do componente responsável pela resistência ao manchamento, os resultados tendem a piorar. Apesar deste facto, também é possível concluir que os resultados ficam aquém do ideal levando a não aprovar estes produtos.

Com os produtos da Langro foram realizados ensaios com uma laca aquosa existente na empresa e ensaios com uma formulação sugerida pela Langro. Os primeiros ensaios realizados consistiram na mistura dos aditivos com a laca LW006 e aplicação em artigo de PU tendo-se obtido bons resultados (classificação depois da limpeza: 5), no entanto o artigo apresentava o inconveniente de um tato gorduroso. Para contornar esse inconveniente retirou-se o agente de tato da formulação original da laca LW006 aplicando-se a mistura em artigo de PVC. Como a aplicação não foi em artigo de PU, a mistura não aderiu ao artigo de PVC. Tal como foi referido, realizaram-se novos ensaios com uma formulação sugerida pela Langro, mostrando-se a mistura também incompatível com o artigo de PVC. Desta forma, é possível concluir que, apesar do tato gorduroso, a formulação com a laca LW006 é a melhor possível para o artigo de PU.

Por último, foram realizados ensaios com lacas aquosas da Stahl. A Stahl desenvolveu dois *primers* e dois *tops* que foram testados industrialmente. Após os ensaios realizados, foi possível concluir que nenhuma das formulações apresenta compatibilidade com o artigo de PVC levando a não aprovar as lacas.

Após a análise de todos os ensaios, é possível concluir que se obteve o melhor resultado com o aditivo da Langro em artigo de PU devido aos grupos polares provenientes da natureza siliconada dos aditivos que conseqüentemente diminuem a adesão da sujidade. Por outro lado, para artigos PVC, as lacas da Rowa conduziram aos melhores resultados devido às ligações C-F, da baixa polarizabilidade e elevada electronegatividade do fluor que aumentam a resistência ao manchamento/sujamento

Uma vez que as lacas que apresentaram melhores resultados foram as lacas de Rowa e a da Langro, as sugestões para trabalhos futuros recaem sobre estas lacas.

Desta forma, é sugerido que sejam continuados os ensaios onde foi aplicada a laca Rowaflon G71004 no papel, em artigo de PVC, aplicando mais quantidade de laca no topo.

Relativamente à laca da Langro é sugerido que se aplique, a laca produzida sem o agente de tato da laca aquosa LW006 juntamente com os aditivos, em artigo de PU.

Em ambos os casos, os ensaios devem passar a uma escala industrial de forma a aferir com mais rigor os resultados.

Bibliografia

- [1] Monteiro, Ribas - Indústria, S.A., «Monteiro, Ribas - Indústria, S.A.», <http://www.mri.pt/index.php?areas=9> (Acedido a 28/03/2016);
- [2] Monteiro, Ribas - Indústria, S.A., «Monteiro, Ribas - Revestimentos», http://www.mri.pt/nm_quemsomos.php?id=58 (Acedido a 11/06/2016);
- [3] Silva, A., Gonçalves, F., Mendes, P. e Correia, J., 2010, *PVC formulation study for the manufacturing of a skin smart structure based in optical fiber elements*, Wiley Online Libr;
- [4] Dumont, J. e Guignard, J., 1991, *Le PVC et ses applications*. Paris: Editions Nathan Communication;
- [5] Carvalhais J., 2013, Estudo do comportamento de absorção de resinas de PVC com diferentes plastificantes, Dissertação apresentada para provas de Mestrado em Química, Universidade de Coimbra;
- [6] Akovali, G., Banerjee, B., Sen, A.K., e Setua, D. K., 2012, *Thermoplastic Polymers Used in Textile Coatings*. Smithers, Rapra;
- [7] Alves, J. P. D. e Rodolfo A., 2006, Análise do Processo de Gelificação de Resinas e Compostos de PVC Suspensão, *Polímeros Ciênc. E Tecnol.*, vol. 16, n. 2, pp. 165–173;
- [8] Fernandes, I. P. M., 2008, Dispersão aquosas de Poliuretano e Poliuretano-ureia, concepção do produto e metodologias de caracterização, Tese de Mestrado em Engenharia Química, Escola Superior de Tecnologia e de Gestão de Bragança;
- [9] Heller, K. e Pringle, C., 2001, Economic Impact Analysis (EIA) for the Fabric Coatings NESHAP;
- [10] Tomás, A., Rasteiro, M. G., Gando-Ferreira, L., e Figueiredo, S., 2010, Rheology of Poly(vinyl chloride) Plastisol: Effect of a Particular Non-ionic Cosurfactant;
- [11] Baerlocher, 2011, *Plastisol*;
- [12] M. Silva, 2008, Moldes protótipos para a produção de peças em rim, Tese de Mestrado em Engenharia dos Polímeros, Universidade do Minho, Guimarães;
- [13] Rodolfo Jr, A., Nunes, L., e Ormanji, W., 2006, *Tecnologia do PVC*, 2ª. Braskem S.A.;
- [14] Silva, P., 2015, Aditivos de polímeros, Materiais e aplicações, ISEP;
- [15] Sarvetnick, H.A., 1972, *Plastisols and organosols*. Van Nostrand Reinhold Company;
- [16] Barilli, F., Fragni, R., Gelati, S., e Montanari, A., 2003, Study on the adhesion of different types of lacquers used in food packaging, *Prog. Org. Coat.*, n. 46, pp. 91–96;
- [17] Paint Quality Institute, Water-based vs. Solvent-based Paints, <http://www.paintquality.com/en/understanding-paint/water-based-vs-solvent-based> (Acedido a 22/10/2016);
- [18] Sikkens Wood Coatings, 2016, Processing of water-based lacquers and stains;

- [19] *Wikipedia*, Rotogravure, <https://en.wikipedia.org/wiki/Rotogravure> (Acedido a: 14/03/2016);
- [20] Silva, C. M. S., Nascimento, J. H. O., e Miranda, T., 2013, Art and fashion by finishing process on denim/cotton fabric, 1st. International Conference On Natural Fibers;
- [21] M. C. Grieve, T. W. Biermann, e K. Schaub, 2006, The use of indigo derivatives to dye denim material», *Sci. Justice*, vol. 46, n. 1, pp. 15–24;
- [22] Maruyama, S.A., Tavares, S. R., Leitão, A. A., e Wypych, F., 2016, Intercalation of indigo carmine anions into zinc hydroxide salt: A novel alternative blue pigment, *Dyes and Pigments*, pp. 158–164;
- [23] Wiley-VCH, 2003, *Industrial Dyes: Chemistry, Properties, Applications*;
- [24] PhytoLab GmbH & Co, Indigotin, <http://phyproof.phytolab.de/indigotin.html#>. (Acedido a 06/04/2016);
- [25] R. A. Iezzi, S. Gaboury, e K. Wood, 2000, Acrylic-fluoropolymer mixtures and their use in coatings, *Prog. Org. Coat.*, vol. 40, n. 1–4, pp. 55–60;
- [26] Jones, B., 2008, Fluoropolymers for Coating Applications, *JCT CoatingsTech magazine*;
- [27] Yamaya, Masaaki, e Silicone Denshi Zairyo Gijutsu Oaza, 1997, Weather and soiling-resistant silicone-containing coating composition, EP 0 759 457 A2.

Anexos

Anexo A Rolos Laboratórios / Rolos Industriais

Tabela A.1 - Quantidade de laca aplicada por unidade de área (rolos industriais)

Rolo Industrial nº	Volume Laca por área (mL/m ²)
	Experimental
11	10,2
12 (Estampagem 2)	24,2
12 (Estampagem 3)	39,5
15	46,2

Tabela A.2 - Quantidade de laca aplicada por unidade de área (rolos laboratoriais)

Rolo (Laboratório) nº	Volume Laca por área (mL/m ²)
	Experimental
2	34,8
3	47,4
4	57,4

Anexo B Procedimento de utilização do “Martindale”



Figura B.1 – Exemplo do equipamento “Martindale”

Procedimento

1. Colocar as amostras a serem testadas na mesa de abrasão (posição inferior) com a face a ser testada para cima;
2. Colocar o tecido que irá sujar as amostras a serem testadas (EMPA 128) na cabeça de suporte (posição superior);
3. Colocar a carga correspondente a 12 kPa;
4. Definir o número de ciclos de abrasão e iniciar o ensaio.

Anexo C Formulação da laca aquosa LW005

Para testar os produtos da Wacker, estes foram adicionados à aos componentes constituintes da laca aquosa LW005. Deste modo, na tabela C.1, encontra-se a formulação da laca em causa.

Tabela C.1 - Formulação da laca aquosa LW005

Componente	Quantidade (kg)
Imapur W 906	100,00
Sipell VF 50	4,00
Imacat 270/B	3,00
Auxilian VLM 29	3,00

Anexo D Formulação Rudolf

Na tabela D.1 estão presentes as formulações desenvolvidas pela Rudolf.

Tabela D.1 - Formulações desenvolvidas pela Rudolf

Componentes	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5	
H2O	743	912	873	933	893	g/kg
Ruco-Coat TH 5030	7	8	7	7	7	g/kg
Ruco-Coat BC 6041	30	80	120	30	50	g/kg
Feran ASR	5	---	---	30	50	g/kg

Anexo E Formulação Langro

Na tabela E.1 está presente a formulação proposta pela Langro.

Tabela E.1 - Formulação sugerida pela Langro

Componentes	Quantidade (kg)
Defender AS	150 g
Defender DT	20 g
H2O	120 g
Telaflex U88 matt	400 g
Telaflex U 418	100 g
Auxilian VLM 29	50 g

Anexo F Formulação da laca aquosa LW006

Para testar os produtos da Langro, estes foram adicionados à aos componentes constituintes da laca aquosa LW006. Deste modo, na tabela F.1, encontra-se a formulação da laca em causa.

Tabela F.1 - Formulação da laca aquosa LW006

Componente	Quantidade (kg)
Telaflex U410	100,00
Telaflex U4130	20,00
GW 66	17,00
Auxilian VLM 29	5,00
Viscon C	3,00
DF 13-617	0,50
XR 28-404/H2O (1:1)	10,00

Anexo G Formulações Stahl

A Stahl propôs 4 formulações, duas das quais são *primers* e duas que são camadas *top*. Na tabela G.1 estão presentes as formulações de cada uma das lacas.

Tabela G.1 - Formulações de cada laca com base nas formulações da STAHL

Componentes	ELW043	ELW044	ELW045	ELW046	
WF 13-764	20,00	---	---	---	Kg
WF 3800	---	20,00	---	---	Kg
WF 3801	---	---	16,00	---	Kg
WF 3681	---	---	4,00	20	Kg
DF 13-617	0,060	0,060	0,060	0,060	Kg
HM 13-678 / H2O	---	1,800 / 0,900 (2:1)	1,800 / 0,900 (2:1)	---	Kg
HM 186	---	0,600	---	---	Kg
XR 13-554 / H2O	0,700 / 0,700 (1:1)	0,800 / 0,800 (1:1)	0,800 / 0,400 (2:1)	0,700 / 0,700 (1:1)	Kg
RM 4456	0,381	0,489	0,602	0,152	Kg