



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0702018-0 B1

(22) Data do Depósito: 10/05/2007

(45) Data de Concessão: 15/05/2018



(54) Título: PROCESSO DE OBTENÇÃO DE VERNIZ EM PÓ TERMOPLÁSTICO A PARTIR DE POLI (TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS-CONSUMO, VERNIZ EM PÓ OBTIDO E ARTIGOS RESULTANTES

(51) Int.Cl.: C09D 5/03; C09D 167/02

(73) Titular(es): UNIVERSIDADE FEDERAL DO RIO DE JANEIRO

(72) Inventor(es): ANTONIO EDUARDO FERREIRA ALVES DA SILVA; ELEN BEATRIZ ACORDI VASQUES PACHECO

**PROCESSO DE OBTENÇÃO DE VERNIZ EM PÓ TERMOPLÁSTICO A PARTIR
DE POLI(TEREFTALATO DE ETILENO) PÓS-CONSUMO, VERNIZ EM PÓ
OBTIDO E ARTIGOS RESULTANTES**

CAMPO DA INVENÇÃO

- 5 A presente invenção pertence ao campo dos processos para a obtenção de verniz em pó termoplástico a partir de poli(tereftalato de etileno), PET, de embalagens pós-consumidas, especificamente de processos de degradação em extrusora.



FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

- 10 As tintas em pó termoplásticas apareceram nos Estados Unidos na década de 50. Nos anos 60, a Shell desenvolveu métodos de formulação tendo as resinas epoxídicas como veículo básico. Na década seguinte, foram desenvolvidos outros sistemas: híbrido (epoxídica-poliéster), poliéster triglicidil isocianurato (TGIC), acrílico e poliuretano. Mas foi a partir da década de 80 que a aplicação da tinta
- 15 em pó realmente ganhou escala na indústria. Naquele ano, a produção mundial alcançou 74 mil toneladas. Em 1994, já alcançava 380 mil toneladas. A tinta em pó começou a ser produzida no Brasil na década de 70. Em 2006, no País, as resinas adotadas na tinta em pó são a epoxídica (5% do mercado); híbrida (75%) e poliéster termorrígido (20%).

- 20 As tintas em pó são um tipo de revestimento seco, aplicado sob forma de pó. A principal diferença entre uma tinta líquida convencional e uma tinta em pó é que essa última não requer solvente para manter o ligante e cargas em forma de suspensão líquida.

- 25 A expressiva taxa de crescimento da aplicação da tinta em pó se deve a alguns fatores, entre eles a não emissão de solventes durante e após a aplicação, gerando menor agressão ao meio ambiente. Como não usam solventes, reduzem o uso de derivados de petróleo. E reduzem os riscos de incêndio, desonerando o seguro das indústrias. Os processos de aplicação são mais fáceis de serem automatizados. E a perda de material durante o processo de aplicação é bastante
- 30 reduzida. A eficiência é superior a 90%.

 A tinta pode ser aplicada com técnica eletrostática e então, com auxílio de calor permite sua fluência e formação de uma película ou revestimento.

O fator econômico também pesa a favor das tintas em pó: o metro quadrado aplicado da tinta em pó custa cerca de 25 centavos de dólar. Com a tinta líquida, que exige duas demãos, o mesmo metro quadrado aplicado sai por algo entre 35 e 40 centavos de dólar.

5 A tinta em pó pode ser um polímero termoplástico ou termorrígido. Geralmente a tinta em pó é usada para criar um acabamento duro, mais resistente que a pintura convencional.

10 A tinta em pó é usada principalmente para o revestimento de metais em eletrodomésticos (linha branca), peças de carros e motos. Tecnologias mais recentes permitem que sejam aplicadas em outros materiais como aglomerados de madeira do tipo MDF (*medium density fiberboard*).

As vantagens das tintas em pó compreendem:

- emissão zero ou quase zero de VOCs, compostos orgânicos voláteis;
- os revestimentos obtidos são muito mais espessos do que aqueles obtidos com revestimentos líquidos sem escorrimentos nem “sagging” ou decaimento;
- o excesso de pó aplicado pode ser recuperado, o que dá uma utilização próxima de cerca de 100% do material;
- As linhas de produção de tintas em pó produzem resíduos menos perigosos do que aqueles produzidos por revestimentos líquidos convencionais;
- As peças revestidas com tinta em pó em geral apresentam menores diferenças entre superfícies revestidas na horizontal e superfícies revestidas na vertical do que as peças revestidas com tintas líquidas;
- uma ampla gama de efeitos especiais são facilmente realizáveis utilizando tintas em pó, esses efeitos sendo impossíveis de obter através de outras tecnologias;

30 As limitações a esta tecnologia incluem a dificuldade de aplicar filmes finos lisos. Para filmes de pequena espessura, a textura do mesmo se torna como uma casca de laranja, devido principalmente ao tamanho de partícula do pó.

Para a manipulação otimizada e facilidade de aplicação, a maior parte das tintas em pó termorrígidas têm tamanho de partícula na faixa de 30 a 50 micrometros (μm) e temperatura de transição vítrea (T_g) $> 50^\circ\text{C}$. Para essas tintas em pó, espessuras de filme superiores a 50 μm podem ser necessárias a fim de obter um filme bastante liso. A recuperação do excesso de pó de tinta somente é possível para tinta em pó de uma única cor.

A variedade termorrígida de tintas em pó incorpora um reticulador na formulação. Quando o polímero sob a forma de pó é curado, ele reage com outros grupos químicos de outros componentes da tinta e aumenta o peso molecular do polímero, aperfeiçoando as propriedades de desempenho.

Os polímeros mais utilizados para a obtenção de tintas termorrígidas em pó são poliéster-TGIC, poliéster-epoxídico (conhecido como híbrido), epoxídico comum e acrílico.

Para produzir a tinta em pó, os grânulos de polímero são misturados com endurecedor, pigmentos e outros ingredientes em pó em um misturador. A mistura pode ser aquecida em uma extrusora e trabalhada de modo a formar uma manta, caso da termorrígida. A manta após resfriamento é triturada obtendo-se partículas que são moídas para, então, preparar um pó fino. No caso das termoplásticas, os *pellets* obtidos na extrusão são triturados após resfriamento e, geralmente, exigem o uso de criogenia para facilitar sua quebra na obtenção do pó fino.

Para aplicar o pó sobre metais, várias técnicas são empregadas, a mais comum permite pulverizar o pó usando um revólver eletrostático ou revólver Corona. O revólver confere uma carga negativa ao pó, que é então pulverizado em direção ao objeto, esse estando ligado no fio terra. O objeto então é aquecido e o pó funde em um filme uniforme e, então, é resfriado para formar um revestimento duro. Também é conhecido aquecer primeiro o metal e depois vaporizar a tinta em pó sobre o substrato quente. O pré-aquecimento pode ajudar a obter um acabamento mais uniforme, mas também criar outros problemas, como corridas causadas por excesso de pó.

Um outro tipo de revólver é o revólver Tribo, que carrega o pó por atrito (tribo-elétrico). O pó adquire uma carga positiva enquanto esfrega ao longo da

09w

parede de um tubo de Teflon no interior do revólver. As partículas carregadas aderem ao substrato que está eletricamente aterrado.

Ainda um outro método é o de leito fluidizado, onde o substrato é aquecido e mergulhado em um leito aerado e fluidizado com a tinta em pó. O pó adere e funde no objeto quente. Aquecimento adicional é usualmente utilizado para terminar de fundir a tinta. Este método é usado quando a espessura da tinta excede 300 μm .

O poli(tereftalato de etileno) ou PET é uma resina de polímero termoplástico da família dos poliésteres usada em fibras sintéticas, embalagens para refrigerantes, alimentos e outras substâncias líquidas, aplicações em termoformagem e resinas de engenharia muitas vezes combinada a fibra de vidro.

Conforme seu histórico térmico e de processamento, a resina PET pode existir como material amorfo (transparente) e como material cristalino, opaco e branco. O monômero pode ser sintetizado através da reação de esterificação entre ácido tereftálico e glicol etilênico com água como subproduto ou a reação de transesterificação entre glicol etilênico e tereftalato de dimetila, tendo metanol como subproduto. A polimerização é uma reação de policondensação dos monômeros efetuada logo após a esterificação/transesterificação com glicol etilênico como subproduto, este sendo reciclado.

A maior parte da produção de PET se destina à produção de fibras sintéticas (mais de 60%) enquanto a produção de garrafas atinge cerca de 30% da demanda global. Em aplicações têxteis o PET é geralmente denominado "poliéster", enquanto nas aplicações de embalagens se usa mais o termo PET; material facilmente reciclável.

Uma das características mais importantes do PET é a Viscosidade Intrínseca ou V.I.. A V.I. do material, medida em grama/decilitros (g/dL), é dependente do comprimento de suas cadeias poliméricas. Quanto mais longas as cadeias, mais elevada a V.I. e, portanto, mais rígido o material. O comprimento médio de cadeia de uma batelada específica de resina pode ser controlado durante a polimerização.

Uma V.I. de cerca de:

- 0,60 g/dL – é apropriada para uma fibra

- 0,65 g/dL - filme
- 0,76-0,84 g/dL - garrafas
- 0,85 g/dL – cordoneis de pneu

O PET é higroscópico, significando que esta resina absorve naturalmente água do ambiente. No entanto quando esse PET úmido é aquecido, uma reação química de hidrólise ocorre entre a água e o PET que reduz seu peso molecular (V.I.) e suas propriedades físicas. Isto significa que para as aplicações usuais antes que a resina seja processada em uma máquina de moldagem, tanta umidade quanto possível deve ser removida da resina, o que é conseguido com auxílio de estufas para deixar um nível de umidade em torno de 40 ppm antes do processamento.

PET em seu estado natural é uma resina cristalina. Produtos transparentes podem ser produzidos fazendo resfriar rapidamente o polímero fundido para formar um sólido amorfo.

A utilização de PET pós-consumo oriundo de embalagens de bebidas na produção de resinas para fabricação de tintas convencionais e em pó vem sendo efetuada, degradando-se o PET quimicamente, obtendo-se resinas com propriedades semelhantes às existentes no mercado para a produção de tintas em pó à base de poliéster termorrígido.

As tintas em pó dispensam por completo o uso de solventes, quer na produção ou na aplicação. São 100% sólidas, não possuem VOC's (*volatile organic compounds*) e, portanto, não causam danos ao meio ambiente.

O consumo de tintas em pó termoplásticas mantém seu uso limitado a aplicações funcionais, pois requerem altas temperaturas para fusão (150°C a 300°C), sendo adequadas para aplicação em leito fluidizado. Formam películas com espessuras acima de 250 µm e de aspecto rústico. Nessas tintas o processo de formação da camada é simples, estritamente físico, pois ocorre apenas a coalescência das partículas fundidas, que formam uma película lisa e contínua, que pode voltar a fundir.

O poliéster termoplástico utilizado para produzir tintas em pó apresenta massa molar média acima de 15.000 e estrutura linear com regiões cristalinas,

que influem na dureza. Os revestimentos obtidos são caracterizados por propriedades decorativas como brilho, alastramento e bom aspecto da película além de flexibilidade, dureza, resistência à abrasão e ao risco. Apresentam boa aderência ao metal diferenciando-se dos demais termoplásticos, vide a este respeito o artigo por Misev, T.A.; Van Der Linde, R., *Progress in organic coatings*, v. 34, 160-168, abr. 1998. Raramente são usados em aplicações arquitetônicas limitando as aplicações em mobiliários. São mais difíceis de aplicar e não possuem a mesma resistência à abrasão e a solventes comparados às poliamidas, vide Vincentz Network. *Powder Coatings Manual*. Vincentz Network GmbH & Co. KG. Deutschland: Disponível em: <http://www.coatings.de/pcmanual/pcmanual.cfm> Acesso em: 25 fev. 2005.

Oligômeros obtidos da degradação de PET de garrafas também podem ser utilizados na produção de resinas poliéster termorrígidas para tintas em pó híbridas (poliéster-epoxídica) e poliéster TGIC (triglicidil-isocianurato), juntamente com agentes de degasagem, agentes de nivelamento da película, comumente conhecidos como agentes de *flow*, e negro de fumo com resultados satisfatórios em avaliações após a cura, conforme o artigo de Hemankumar, T. R; Malshe, V., *Focus on powder coating*, v. 2004, p. 3-5 jun. 2004.

Embora existam vários processos de degradação, os mais comuns para o PET são a degradação térmica, hidrolítica, por álcoolise e glicólise.

À medida que o polímero se degrada, sua massa molar diminui com a conseqüente queda em sua Viscosidade Intrínseca, V.I.

Pesquisadores da UFMG promoveram estudos no sentido de usar o pó de PET, produzido durante a moagem das garrafas, como revestimento em aço 1020 por aspersão térmica; vide Duarte, L.T; Lins. V.F.C.; Mariano, C.; Branco, R.T.; Collares, M.P.; Galery, R., *Polímeros: ciência e tecnologia*, v.13, n. 3, p.196-204. 2003.

As patentes CN1250795 e US 6.239.234 mostram a necessidade de adição ao PET de componentes, entre eles, poliolefina modificada ou policarbonato ou copolímero de etileno e ácido acrílico para permitir uma tinta em pó com melhor aderência na superfície metálica.

A patente JP 10287844 também adiciona uma poliolefina maleizada ao PET para obter tinta em pó com boa aderência à superfície metálica.

A publicação JP2001002987 descreve uma tinta em pó à base de poliéster de vida prolongada pela adição de 0,1-0,5% em massa de antioxidante e 0,1 a 0,5% em massa de absorvedor de UV a um polímero base termoplástico de PET. Um antioxidante fenólico e absorvedor tipo benzotiazola são adequados.

A publicação JP11106701 descreve uma tinta em pó à base de PET com viscosidade intrínseca de 0,5-0,7g/dL, ponto de fusão de 150-200°C, e teor de carboxila terminal 25-50, peso equivalente, 10⁶ g. Propriedades melhoradas de adesão podem ser obtidas em função do teor elevado de grupos carboxila.

A publicação JP2000053892 descreve uma tinta em pó à base de PET pela mistura de *pellets* de PET reciclado que são misturados no fundido com uma resina de poliéster modificado em proporção de 5-40 partes em peso. O poliéster modificado é uma resina de poliéster diferente de PET ou PET adicionado de um modificador. Os *pellets* resultantes são tratados termicamente na temperatura de cristalização da resina PET, 166± 10°C, para aumentar a cristalinidade até 35% ou mais e depois são moídos a temperatura ambiente para produzir uma tinta em pó com tamanho de partícula de 350 µm ou menos e que tem boa aderência ao metal. O material obtido é adequado para revestimento eletrostático ou de leito fluidizado.

A patente US 6.239.234 descreve uma composição para tinta em pó que compreende uma mistura no fundido de 100 partes em peso de *pellets* de resina PET ou pequenas lascas obtidas de produtos moldados de resina PET com (i) 5-40 partes em peso de uma resina de poliéster (excluindo PET) ou uma resina de poliéster modificada, (ii) 3-30 partes em peso de resina de poliolefina modificada resina de copolímero de etileno-ácido acrílico, ou (iii) 3-30 partes em peso de resina de policarbonato, o material em pó exibindo capacidade aperfeiçoada de aderir a superfícies metálicas.

A publicação RU2200175 descreve composições de tinta em pó à base de resinas epoxídicas sólidas e refugo de resinas de poliéster PET usadas como revestimentos ornamentais para metais e objetos de metal. A composição é preparada por alcoólise de PET pós-consumo (containers de armazenamento

132

CO9D 162102
CO9L 67102

doméstico) com álcool poliatômico e esterificação do poliéster hidroxilado resultante com refugo da destilação de anidrido ftálico em razão molar de anidrido ftálico para poliéster hidroxilado de (0,31-0,35):1 para dar resina de poliéster sólida carboxilada. Essa (rendimento de 30-56%) é então misturada com resina epoxídica sólida 4,4'-isopropilideno (28-54%) em presença de óxido de zinco (3-5%) como catalisador endurecedor, vinileno (1-2%) como regulador de fluxo, pigmento (1,5-9%), e refugo de produção de ferro-liga (6 - 9%) como carga, o refugo de produção de ferro-liga sendo mais particularmente lama de ferro-vanádio ou pó de silicato de ferro-silício. A mistura resultante é homogeneizada e desintegrada.

A publicação JP2001247816 descreve uma tinta em pó a partir de poli(tereftalato de etileno) reciclado e com melhor aparência externa, resistência ao impacto, e com menor temperatura de cura em relação às tintas em pó preparadas a partir de materiais de PET reciclados conhecidos. Para tanto é descrita uma composição de resina obtida pela moagem no fundido de uma mistura de PET recuperado e uma resina de poliéster obtida a partir de ácido tereftálico e álcool neopentílico como matéria prima.

A publicação JP63223074 descreve uma tinta em pó que apresenta excelente adesividade, a partir de um copolímero de poli(tereftalato de polietileno) copolimerizado com uma proporção específica (5 - 25mol.%) de glycol neopentílico e V.I. de 0.45 -1.0 g/dL.

A publicação JP61203180 descreve uma composição de tinta em pó com excelente resistência à intempérie e à corrosão, que compreende uma resina de polímero de PET cristalino e um agente nucleante. A resina de PET contém de 5-20mol.% de ácido isoftálico e glicol neopentílico e tem Tg de 50°C ou mais e V.I. de 0,7 a 1,0 g/dL com 0,3 a 10% em peso de agente nucleante como alumínio, zinco ou grafite.

A publicação JP59041367 descreve uma tinta em pó com grande poder adesivo que compreende um copolímero termoplástico de poli(tereftalato-isoftalato de polietileno) com V.I. 0,7-1,0 g/dL com 8-20 mol.% de ácido isoftálico, a resina obtida é resfriada com nitrogênio líquido e moída em um pó. O copolímero pulverizado é adicionado de aditivos como pigmentos e corantes e

aplicado a uma superfície metálica com auxílio de revestimento por leito fluidizado, deposição eletrostática, etc.

A patente GB1367421 descreve uma tinta termoplástica em pó com partículas de tamanho inferior a 500 μm , preparada por: a) aquecimento de uma
5 mistura contendo uma substância orgânica anidra que pode ser moída e moldada, sólida a 25°C e com peso molecular não superior a 1000, e um polímero termoplástico em proporção de 1 a 100 partes em peso por 100 partes em peso da substância orgânica, o polímero tendo ponto de fusão de pelo menos 50°C e é um poliéster termoplástico, poliéter, policarbonato, polilactona ou um copolímero
10 dos mesmos, ou um polímero formado por polimerização de adição ou polimerização por dupla ligação a uma temperatura elevada acima do ponto de fusão da substância orgânica e em cuja temperatura a substância orgânica é quimicamente estável com relação ao polímero para formar uma dispersão líquida homogênea ou solução do polímero na substância orgânica; b) resfriar o líquido a
15 uma temperatura abaixo do ponto de fusão da substância orgânica para formar um sólido, e c) cominuir o sólido até obter partículas com menos de 500 μm .

Nas patentes JP 200000053892 e KR 200000015752 é descrita a adição de um poliéster modificado em PET reciclado e o material obtido é tratado termicamente para aumento de sua cristalinidade para melhor aderência ao metal.

20 A patente RU 2200175 refere-se a uma tinta em pó poliéster termorrígido.

Verifica-se que apesar dos progressos da técnica, ainda há necessidade de um processo de obtenção de verniz em pó termoplástico a partir de embalagens de PET pós-consumo, adicionado ou não material PET virgem, extrusado em extrusora convencional em presença de umidade, moído após extrusão, obtendo
25 um verniz em pó que aplicado sobre metal forma um filme; o filme sendo submetido a resfriamento rápido para manter o material no estado amorfo, tal processo e produtos resultantes sendo descrito e reivindicado no presente pedido.

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

De um modo amplo, a presente invenção refere-se a um processo para a
30 obtenção de verniz em pó termoplástico a partir de poli(tereftalato de etileno),

PET, de embalagens pós-consumidas, especificamente de processos de degradação em extrusora que compreende:

- a) prover matéria-prima pós-consumida, adicionada ou não de uma parte de material virgem, ou alternativamente totalmente virgem, com tamanho de até 12 mm e Viscosidade Intrínseca, V.I., na faixa de: 0,84 – 0,70 g/dl para matéria-prima soprada; 0,63-0,70 g/dl para fibras; 0,72 a 0,84 g/dl para PET virgem; 0,46 a 0,76 g/dl para o PET pós-consumo;
- b) extrusar, nas temperaturas entre 280°C e 320°C e rotações entre 40 rpm a 100rpm, em presença de 0,01 a 1% de umidade o material de a), para degradar o polímero até V.I. na faixa de 0,33 - 0,52 g/dl;
- c) moer, em temperatura ambiente, o produto extrusado até granulometria na faixa de 75 a 425 µm;
- d) aplicar o material extrusado moído em suporte metálico;
- e) submeter o suporte metálico recoberto com polímero em estufa em temperaturas entre 250°C e 300°C até obtenção de filme; e
- f) resfriar bruscamente o filme obtido sobre o dito suporte a temperaturas entre 15°C e 35°C; e
- g) recuperar um filme não-cristalino de verniz termoplástico translúcido aderido ao suporte com propriedades compatíveis.

Na etapa b) o material pode ser adicionado de pigmentos, corantes, antioxidantes e outros aditivos conhecidos.

Assim, a invenção provê um processo de obtenção de verniz termoplástico a partir de resíduos descartados, com auxílio de equipamentos tradicionais, com a menor temperatura de processamento possível.

Adicionalmente, a invenção provê um processo de degradação de poliéster, soprado ou de fibra, em que usa a própria umidade do ambiente para acelerar o processo de degradação em extrusora.

A invenção provê ainda a possibilidade de aplicação manual, mais barata, para o recobrimento de superfícies metálicas.

Finalmente, a invenção provê artigos recobertos com o verniz da invenção e assim protegidos das intempéries.

DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO

Um aspecto da invenção é, portanto, um processo de obtenção de verniz termoplástico a partir da degradação do PET.

Especificamente pretende-se, buscando adequar o uso do PET à produção de vernizes em pó, que, para formar películas bem alaistradas e niveladas, exigem
5 polímeros de menor massa molar.

Os materiais obtidos são denominados de verniz, em função de ser essa a nomenclatura dada aos revestimentos translúcidos, isentos de pigmentos opacos (NBR 15.156).

Para a invenção, são considerados os parâmetros: faixas de tamanho dos
10 flocos dos produtos consumidos, temperatura de extrusão para degradação (hidrólise), rotação de extrusão para degradação, distribuição do tamanho de partícula ou granulometria do material extrusado, viscosidade intrínseca do verniz, e temperatura de aplicação no substrato.

Assim, o processo da invenção pode ser incluído nos métodos de obtenção
15 de verniz a partir da degradação/hidrólise do PET, que utilizam de forma vantajosa a própria umidade do ambiente para degradar/hidrolisar o mesmo em equipamento tradicional de processamento de plástico.

Conforme a invenção, poliésteres úteis incluem os adequados a sopro ou aqueles utilizados para a formação de fibras, pós-consumidos ou não, materiais
20 pós-consumidos e virgem podendo ser combinados em qualquer proporção.

O poliéster pós-consumo a ser degradado até o valor de V.I. adequado deverá ser moído até obtenção de flocos de PET de dimensão de até 12 mm. O PET antes e depois de degradado pode ser caracterizado por viscosimetria, análises térmicas (análise termogravimétrica e térmica por varredura) e
25 cromatografia de exclusão por tamanho.

Esses flocos podem ser processados em extrusora na faixa de temperatura de 280 a 320°C e de rotação 40 a 60 rpm. Tradicionalmente, a extrusora dupla-rosca permite maior taxa de cisalhamento, comparativamente a uma extrusora mono-rosca.

30 A faixa de viscosidade intrínseca do material degradado obtido é entre 0,33 - 0,52 g/dL.

A moagem do perfil extrusado poderá ser efetuada em qualquer dispositivo do estado da técnica adequado para esta tarefa, por exemplo, moinho de facas, sem estar limitado a este.

Conforme é do conhecimento dos especialistas, e não constituindo matéria patenteável, o verniz obtido a partir do processo da invenção pode ser adicionado de aditivos convencionais na técnica, como pigmentos, corantes, antioxidantes, absorvedores de UV, etc.

A aplicação do pó obtido deve ser feita utilizando qualquer técnica, desde aplicação manual até leito fluidizado, sem estar limitado a estas, na faixa de temperatura entre 250°C e 300°C.

O resfriamento brusco da tinta em pó sobre o suporte metálico se faz por banho de água.

As propriedades do verniz relativas à distribuição de tamanho de partícula (granulometria), grau de brilho, aderência e dureza estão listadas nas Tabelas a seguir no presente relatório.

A invenção será ilustrada a seguir por Exemplos que não devem ser considerados limitativos.

EXEMPLOS

Os Exemplos estão compilados sob forma de Tabelas.

A Tabela 1 abaixo mostra parâmetros de processamento e produtos obtidos da degradação do PET. O PET inicial era um PET pós-consumo de embalagens, com V.I. de 0,71 g/dL.

A viscosidade intrínseca foi determinada conforme a Norma ASTM D 4603 (1991). Utilizou-se a mistura fenol e tetracloroetano na proporção em peso de 40/60. O escoamento do solvente e das soluções foi medido em viscosímetro capilar *Ubbelohde* tipo 1 B, colocado em banho termostático a 30°C, permitindo-se a variação de $\pm 0,01^\circ\text{C}$.

Mediu-se o tempo de escoamento do solvente através do capilar do viscosímetro, verificando que a variação entre o maior e o menor tempo de escoamento não excedesse a 1/10 de segundo. A média dos tempos de três corridas determina o tempo de escoamento do solvente puro (t_0).

18/2

O valor de t_0 foi usado para calcular a viscosidade relativa, juntamente com a média dos tempos de escoamento de cada solução, como mostra a Equação 1 abaixo.

$$\eta_r = \frac{t}{t_0} \quad \text{Equação 1}$$

Em que: η_r = viscosidade relativa; t_0 = tempo escoamento do solvente; e, t = tempo de escoamento da solução.

Os tempos de escoamento das soluções com o PET seguiram a mesma rota adotada para o solvente. Amostras (0,1000 +/- 0,01g) do PET a serem analisadas foram diluídas em 20 ml do solvente, usando a concentração estabelecida pela norma que é de 0,5 g /dl. As soluções foram filtradas e seus tempos de escoamento medidos.

Para certificar-se da concentração (g/dl), pipetou-se 2 ml da solução filtrada colocando-a em cápsulas de alumínio, previamente taradas, em triplicatas. As cápsulas de alumínio com amostra foram pesadas e secas em estufa a 70°C até peso constante. Tomou-se como concentração para o cálculo da viscosidade intrínseca a média dos três valores obtidos. A Viscosidade intrínseca foi calculada segundo a relação de Billmeyer, apresentada na Equação 2 abaixo.

$$\eta = \frac{0,25 (\eta_r - 1 + 3 \ln \eta_r)}{C} \quad \text{Equação 2}$$

Em que: η = viscosidade intrínseca; η_r = viscosidade relativa; e, C = Concentração solução g / dL

Calculou-se a massa molecular média das amostras, a partir dos valores de η , utilizando-se a Equação 3, de Berkowitz .

$$\overline{Mn} = 3,29.10^4 [\eta]^{1,54} \quad \text{Equação 3}$$

Em que: η = viscosidade intrínseca; e, $\overline{Mn}$ - massa molecular média.

5

TABELA 1

Parâmetro de processamento		VI (g/dL) (método de análise)		Mn segundo Equação Berkowitz g/mol
Temperatura (°C)	Rotação (rpm)	Solução	MFI *	
280	40	0,37	0,37 0,38	7.100
	60	0,43	0,43 0,42	9.000
	100	0,48	0,51 0,51	10.600
300	40	0,40	0,40 0,40	8.000
	60	0,46	0,47 0,46	10.000
	100	0,49	0,54 0,54	11.000
320	40	0,39	0,38 0,39	7.700
	60	0,45	0,47 0,47	9.600
	100	0,52	0,53 0,50	12.700

Onde: V.I.= viscosidade intrínseca; Mn= massa molar numérica média;
MFI= índice de fluidez do fundido; * As análises de MFI foram
duplicadas.

O índice de fluidez, MFI, foi determinado conforme norma ASTM 1238-90B, condição W (1990).

Nesse Exemplo, a viscosidade intrínseca do PET pós-consumo é diminuída após extrusão, em todas as condições estudadas. Vale a pena enfatizar que o processamento em temperaturas mais baixas resulta em economia de energia.

Os vernizes foram obtidos em extrusora, equipamento universalmente utilizado na produção de tintas e vernizes em pó para dispersar os componentes na matriz polimérica.

Foram efetuados vários processamentos na extrusora, alterando-se os parâmetros de processo (rotação e temperatura) até que fosse encontrada a condição que permitisse a obtenção de material homogêneo (220° a 60 rpm), o que é fundamental para a formação de películas com características uniformes após aplicação no substrato. A homogeneização do material foi avaliada visualmente a partir dos filamentos extrusados.

O perfil granulométrico do verniz em pó de PET é determinado segundo a Norma ASTM D 1921 (2001). O perfil granulométrico do verniz em pó de PET está demonstrado na Tabela 2 abaixo.

TABELA 2

Graduação	Peneiras					
Mesh	200	170	100	70	40	> 40
μm	75	90	150	212	425	< 425

O verniz é aplicado em substrato metálico (ferro, aço e alumínio) com auxílio de uma peneira com tamanho de malha na faixa de 425 μm a 150 μm (40 a 170 mesh Tyler) e posteriormente funde-se a tinta em estufa a 260°C, obtendo um painel para teste, que é considerado na indústria como um artigo.

O artigo obtido é utilizado em dutos ou artefatos metálicos que exijam proteção contra intempéries.

Os dados obtidos das análises MFI (*Melt Flow Index*) mostram que o V.I. do verniz de PET puro apresentou valores próximos ao obtido na viscosimetria por solução.

Em função do método empregado para aplicação dos vernizes em pó, mediu-se a massa de verniz depositada em cada um dos painéis, como listado na Tabela 3 abaixo, onde, a expressão Verniz PET 1 significa verniz obtido de um único lote de PET na forma de flocos pós-consumo, sem a presença de qualquer tipo de aditivo. Vale a pena lembrar, que o material do lixo apresenta heterogeneidade. Esses materiais são coletados no lixo urbano ou industrial, selecionados, triturados e lavados.

Em razão do método usado na aplicação dos vernizes em pó obtidos de PET ter sido manual, mediu-se a massa de verniz depositada em cada um dos painéis e a espessura média do filme, conforme a Tabela 3 a seguir.

TABELA 3

Verniz PET 1	Painel	P1	P5	P6
	Massa (g)	2,7	2,8	1,7
	Espessura (μm)	242	188	180

15

O grau de brilho de 50% dos painéis é avaliado conforme Norma ASTM D 523 (1999). Utilizou-se um medidor *glossmeter*, cujo painel de teste foi submetido a um feixe de luz de 60°. A luz refletida foi captada por uma célula fotoelétrica disposta no lado oposto do aparelho que mede o percentual refletido. Os valores constam da Tabela 4 abaixo.

20

TABELA 4

Verniz PET 1	Painel	P2	P3	P6
	Brilho (UB)	78	66	65

Onde: UB é unidade de brilho.

O verniz PET 1 apresenta grau de brilho similar aos vernizes poliésteres termoplásticos comerciais com faixa de brilho entre 60 e 95 unidades de brilho (Major Resin Types em <http://www.specialchem4coatings.com/tc/powder-coatings/index.aspx?id=resin>, acesso em 03/2007) (Thermoplastic powders em <http://www.coatings.de/pcmanual/manual/kap1-1.pdf>, acesso em 03/2007).

Os resultados obtidos na análise da dureza dos vernizes em pó de PET constam da Tabela 5 abaixo.

TABELA 5

Verniz	Painel	Resultado mina(*)
Verniz PET 1	P2	4 H
	P5	3 H
	P6	3 H

Obs. * Maior mina que não riscou a película.

O ensaio de dureza ao risco baseia-se no princípio de que o material mais duro riscará o mais macio. Conforme a Norma NBR 7527 (ABNT, 1982), os painéis revestidos com os vernizes em pó foram riscados com minas de grafite seguindo uma ordem crescente de dureza mostrada na Tabela 6. Risca-se o corpo de prova até que uma das minas consiga romper a película da tinta, deixando um sulco.

TABELA 6

Menor dureza	Maior dureza
6B > 5B > 4B > 3B > 2B > B > F > H > 2H > 3H > 4H > 5H > 6H	

O material obtido apresenta grau de dureza ao lápis superior aos vernizes poliésteres termoplásticos comerciais, geralmente limitados na faixa entre B e HB (Major Resin Types em <http://www.specialchem4coatings.com/tc/powder-coatings/index.aspx?id=resin>, acesso em 03/2007) (Thermoplastic powders em <http://www.coatings.de/pcmanual/manual/kap1-1.pdf>, acesso em 03/2007).

Na Tabela 7 abaixo estão apontados os resultados obtidos na análise de aderência. O resultado é comparado com padrão visual da Norma NBR 11003 (ABNT, 1990), observando-se se houve destacamento total ou parcial da película, formada pelos vernizes, ao longo das linhas dos entalhes, em forma de "X" ou na sua interseção, na forma de "Y".

Com uma lâmina corta-se a película da tinta na forma de "X" limpando-se a região cortada com uma escova de cerdas macias. Fixa-se uma fita adesiva filamentosa sobre o entalhe com o auxílio de uma borracha macia. Após um intervalo de um minuto a fita é subitamente arrancada num ângulo aproximado de 180° sobre ela mesma.

Observa-se o destacamento do revestimento ao longo dos entalhes classificados de "X", e o destacamento da tinta na interseção dos entalhes classificado de "Y". O resultado é comparado com o padrão visual da Norma, graduado de zero (caso de nenhum destacamento da película) até o valor quatro (caso em que a tinta é completamente destacada do painel).

Observou-se que a aderência dos vernizes produzidos conforme o processo da invenção é satisfatória, sem destacamento (X0 e Y0) ou com a retirada de pequenos trechos do revestimento, inferiores a 2 mm (X1 e Y1).

TABELA 7

Verniz	Painel	Resultado	
		Y	X
Verniz PET 1	P2	Y1	X1
	P5	Y1	X1
	P6	Y0	X0

EXEMPLO COMPARATIVO

A fim de comparar os resultados foi realizada uma mistura de PET pós-consumo, originário de garrafas de bebidas carbonatadas, com um agente de degasagem, como por exemplo a benzoína. Essa mistura foi realizada em extrusora dupla-rosca para permitir boa homogeneização entre os ingredientes. A

quantidade do agente utilizado pode ser de 0,2 a 0,7% em peso, preferencialmente 0,4%.

O agente de degasagem é universalmente usado na indústria de tintas em pó para auxiliar a expulsão dos gases formados durante o processo de fusão e prevenir a formação de poros na película das tintas em pó.

A Tabela 8 abaixo mostra os resultados do processamento.

TABELA 8

Parâmetro de processamento		VI (g/dL) A partir de MFI*	MFI (g/10 min)
Temperatura (°C)	Rotação (rpm)		
220	60	0,37 0,37	654 641

Onde: V.I.= viscosidade intrínseca; Mn= massa molar numérica média; MFI= índice de fluidez do fundido; * As análises de MFI foram duplicadas.

As massas e espessuras de verniz PET 2 depositadas nos painéis estão na Tabela 9 abaixo, onde a expressão Verniz PET 2 indica o verniz PET obtido a partir do processamento conforme a Tabela 8 acima.

TABELA 9

Verniz PET 2	Painel	PB1	PB2	PB5
	Massa (g)	3,8	4,2	3,3
	Espessura (µm)	293	372	340

Os valores de brilho para o verniz obtido a partir de PET 2 estão listados na Tabela 10 a seguir.

TABELA 10

Verniz PET 2	Painel	PB1	PP2	PB6
	Brilho (UB)	86	88	78

Onde: UB é unidade de brilho.

A Tabela 11 abaixo mostra resultados de dureza, resistência ao risco para o verniz PET 2.

glw

TABELA 11

Verniz	Painel	Resultado Mina (*)
Verniz PET 2	PB1	3 H
	PB3	3 H
	PB4	3 H

Onde: * Maior mina que não riscou a película.

A Tabela 12 abaixo mostra resultados de aderência obtidos para o verniz

10 PET 2.

TABELA 12

Verniz	Painel	Resultado	
		Y	X
Verniz PET 2	PB2	Y0	X0
	PB3	Y0	X1
	PB6	Y0	X0

Um outro aspecto da invenção é o verniz termoplástico obtido a partir do material submetido ao processo da invenção, cujas características gerais incluem espessura de 200 - 350 μm , brilho de 65 – 90UB e dureza de 3H – 4H.

Ainda um outro aspecto da invenção é o artigo de manufatura obtido a partir do verniz aplicado sobre o substrato metálico, útil em dutos e quaisquer artefatos metálicos que exijam proteção contra intempéries.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a obtenção de verniz em pó termoplástico a partir de poli(tereftalato de etileno), PET, de embalagens pós-consumidas, caracterizado por compreender as seguintes etapas:
 - a) prover matéria-prima PET pós-consumida, com tamanho de até 12 mm, teor de umidade na faixa de 0,01 a 1% e Viscosidade intrínseca, V.I., na faixa de: 0,84 – 0,70 g/dL para matéria-prima soprada; 0,63-0,70 g/dL para fibras; 0,72 a 0,84 g/dL para PET virgem; 0,46 a 0,76 g/dL para PET pós-consumo;
 - b) extrusar a temperaturas entre 280°C e 320°C e rotação entre 40 rpm a 100rpm, em presença de 0,01 a 1% de umidade o material de a), para degradar o polímero até VI na faixa de 0,33 - 0,52 g/dL;
 - c) moer, em temperatura ambiente, o produto extrusado até granulometria na faixa de 75 a 425 µm;
 - d) aplicar o material extrusado moído em suporte metálico;
 - e) submeter o suporte metálico recoberto com polímero em estufa em temperaturas entre 250°C e 300°C até obtenção de filme;
 - f) resfriar bruscamente o filme obtido sobre o dito suporte a temperaturas entre 15 e 35°C; e
 - g) recuperar um filme amorfo de verniz termoplástico translúcido de PET, aderido ao suporte com propriedades compatíveis.
2. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por alternativamente o material PET ser adicionado de uma proporção entre 0 e 100 % em peso de material virgem.
3. Processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo uso de um poliéster com peso molecular de produtos soprados ou fibras.
4. Verniz termoplástico obtido pelo processo de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ter espessura de 200 - 350 µm, brilho de 65 – 90UB e dureza de 3H – 4H.
5. Verniz termoplástico de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por ser aplicado manualmente.

gms

6. Verniz termoplástico de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por ser aplicado através da técnica de leito fluidizado.
7. Artefato obtido a partir do verniz termoplástico de acordo com a reivindicação 4, caracterizado por compreender uma camada do dito verniz sobre um substrato metálico.
8. Artefato de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por o substrato metálico compreender ferro, aço e alumínio.
9. Artefato de acordo com a reivindicação 7, caracterizado por ser utilizado em dutos ou quaisquer artefatos metálicos que exijam proteção contra intempéries.

