



sintequímica

qualidade em forma de cor.

DESDE 1954

Sintequímica do Brasil Ltda
Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves
Km 35 (SP 332) - Serpa
Caieiras / SP - Brasil - 07713-000
Tel: (5511) 4605-7777
sac@sintequimica.com.br

Inovações na estamparia com pigmentos

A evolução dos ligantes, com diferentes químicas e as propriedades dos polímeros que compõe estas resinas.

Sintequímica do Brasil Ltda

José Clarindo de Macedo

Eloy Pedro da Silva

INTRODUÇÃO

A Sintequímica do Brasil, nestes mais de 70 anos de existência, sempre procurou inovar nas técnicas de aplicação e em produtos especiais para a estamparia têxtil. Lembramo-nos muito bem de que, no final dos anos 80, durante um Congresso realizado da CNTT em Blumenau, apresentamos pela primeira vez, os espessantes em emulsão inversa, que são sucesso até hoje.

Dizíamos antigamente que a grande inovação era o espessante, e que os ligantes estavam estagnados, sem novidades. Neste Congresso, porém, as expectativas com relação aos ligantes são outras. Podemos afirmar que muita tecnologia está sendo empregada e novos ligantes estão surgindo, sendo o atual foco de inovações.

O LIGANTE DOS NOSSOS SONHOS

O ligante ideal para estamparia com pigmentos proporcionaria:

- Excelente solidez a lavagem a seco.
- Excelente solidez a fricção seca e úmida, e a lavagem.
- Cura a temperatura ambiente sem polimerização.
- Excelente toque – não afetaria em nada o toque original do substrato.
- Excelente resistência à temperatura e à luz, bem como ao envelhecimento cíclico.
- Em estado úmido, excelente estabilidade mecânica e química, e excelente redispersibilidade
- Baixos teores de formaldeído e, se possível, zero.
- Características desejadas às aplicações específicas (por exemplo, elasticidade, resiliência (memória), alto grau de impermeabilização ou permeável ao vapor, costurabilidade, etc.). O propósito desta apresentação é mostrar um breve panorama dos ligantes e sua importância para a estamparia e o tingimento com pigmentos. Os processos de aplicação podem ser realizados de várias maneiras, tanto por foulardagem, como por estamparia ou exaustão da cor sobre o tecido (tingimento). Por foulardagem, os principais componentes são: água, pigmento, ligante e anti-migrante; por estamparia, são: água, espessante, pigmento e ligante; e por tingimento de peças de vestuário, são: água, pigmento e ligante, com a ajuda de um tratamento prévio. O pigmento é necessário para se combinar o tom. O objetivo do ligante é manter a cor no tecido ou substrato. A eficiência do ligante é medida pelo teste de solidez à fricção e à lavagem.

1. A química do ligante

Os ligantes para pigmentos são polímeros, fabricados a partir de certos monômeros, que serão combinados entre si através do processo de polimerização. Polímeros utilizados em estamparia ou tingimento com pigmentos são produzidos através de um processo denominado de polimerização por emulsão.

Polimerização por emulsão é a polimerização de monômeros que são emulsificados, com a ajuda de um emulsificante em um meio de dispersão tal como a água. O polímero em emulsão pode ser utilizado como está, em muitas aplicações, tais como adesivos, revestimentos, tintas ou ligantes para estamparia têxtil.

De acordo com o monômero utilizado, os polímeros apresentam propriedades específicas.

2. Propriedades dos Polímeros

A escolha dos polímeros pode ter um efeito significativo sobre todas as propriedades do tecido estampado ou tinto. Portanto, a composição do polímero é crítica para o desempenho e a seleção do ligante. Um certo número de monômeros é geralmente utilizada na síntese dos ligantes para pigmento, enriquecendo as propriedades do desempenho da coloração. Butadieno, acrilatos, acetatos de vinila, estireno e acrilonitrila são os monômeros fundamentais utilizados na execução de ligantes têxteis. Atributos de tais monômeros primordiais serão discutidos, assim também como serão tratadas as propriedades básicas conferidas pelos monômeros funcionais.

Butadieno



sintequímica

qualidade em forma de cor.

DESDE 1954

Sintequímica do Brasil Ltda
Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves
Km 35 (SP 332) - Serpa
Caieiras / SP - Brasil - 07713-000
Tel: (5511) 4605-7777
sac@sintequimica.com.br

O butadieno produz um homopolímero muito suave. Infelizmente, ele seria muito viscoso para se tornar um ligante aceitável. Portanto, para ser eficaz, ele deve ser polimerizado com um monômero mais denso. O butadieno melhora a solidez à fricção e também suaviza o toque do tecido. Ele é inigualável pelo fato de que, como um monômero, contém dois elos duplos reativos. Uma vez polimerizado, lá permanece um elo duplo insaturado. Este elo duplo proporciona ao butadieno suas propriedades elásticas que o tornam macio; porém, torna-o suscetível à oxidação, que causará o amarelamento.

Acrílatos

Os ligantes acrílicos são os mais usados em estampa têxtil. Os acrilatos mais comumente utilizados em ligantes são: metacrilato de metila, acrilato de etila, e acrilato de butila. O acrilato de etila apresenta propriedades que torna seu homopolímero um ligante aceitável. O acrilato de butila é muito macio (suave) e deve ser copolimerizado com um monômero mais duro, tal como o metacrilato de metila. Todos os acrilatos requerem copolimerização com monômeros funcionais para atingir propriedades de solidez mais aceitáveis e são notáveis pelas suas propriedades óticas (transparência), resistência à ação do tempo e resistência à água.

Acetato de vinila

O acetato de vinila é utilizado em um ligante têxtil porque apresenta boa adesão a uma variedade de substratos e é barato. Como homopolímero, ele é muito rígido e não possui boas propriedades de solidez e resistência à água. Quando copolimerizado com um acrilato, tais desvantagens são superadas, enquanto são mantidas as propriedades de adesão do acetato de vinila. Ele é utilizado como um meio para reduzir o custo do polímero sem afetar significativamente as propriedades de solidez, mas pode reduzir a eficiência como ligante, podendo exigir uma maior concentração para atingir bons resultados de solidez. O acetato de vinila é também suscetível ao amarelamento.

Estireno

O estireno é geralmente utilizado para aumentar a resistência de vários monômeros mais macios, tais como o butadieno e o acrilato de butila. O estireno é geralmente menos dispendioso que outros monômeros utilizados, e pode ser um recurso para baratear o custo de um ligante. É utilizado para melhorar as propriedades de adesão, é suscetível à degradação provocada pelo solvente não-polar e, quando exposto ao UV, apresentará tendência ao amarelamento.

Acrilonitrila

O acrilonitrila é também um monômero útil quando se deseja toque suave e macio e é utilizado para aumentar a resistência do polímero sem apresentar a rigidez provocada pelo estireno. Copolímeros de acrilonitrila/butadieno são conhecidos pela sua resistência ao solvente, sua resistência à abrasão e sua eficácia. Mostram uma eficiência maior sobre seus correlatos, tanto que um polímero BD/AN a 30% de sólidos teria as mesmas propriedades que apresentaria um ligante a base de acrilatos a 40% de sólidos.

3. A GRANDE INOVAÇÃO

Os ligantes a base de acrilonitrila consistem na mais recente inovação. Anteriormente, o filme produzido com acrilonitrila era duro e bem rígido e precisava ser amaciado. As emulsões resultantes proporcionavam excelente capacidade de estampa e também solidez a fricção e a solventes (lavagem a seco). Embora aceitável, a solidez a úmido pedia um aperfeiçoamento.

Para uma melhora na solidez a fricção a úmido e no toque, versões modificadas de ligante a base de acrilonitrila foram desenvolvidas acrescentando-se componentes especiais. Essas versões de ligantes modificados permitem o uso de grande quantidade de ligante, sem afetar o toque do artigo têxtil e, por conseguinte, conferindo uma maior solidez à estampa. Teremos então excelente solidez e excelente toque, o que nos colocará frente a uma nova dimensão relacionada à estampa ou tingimento com pigmentos.

Hoje, uma ampla variedade de ligantes para a estampa têxtil estão disponíveis através da SINTEQUÍMICA. Ligantes de todos os tipos podem ser encontrados, inclusive os NOVOS DESENVOLVIMENTOS também isentos de formaldeído.

PROPRIEDADES DOS LIGANTES

Os pigmentos possuem propriedades particulares que contribuem para o desempenho global do substrato têxtil. Certos pigmentos são mais sensíveis ao calor, enquanto outros apresentam propriedades que



sintequímica

qualidade em forma de cor.

DESDE 1954

Sintequímica do Brasil Ltda
Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves
Km 35 (SP 332) - Serpa
Caieiras / SP - Brasil - 07713-000
Tel: (5511) 4605-7777
sac@sintequimica.com.br

proporcionam melhor solidez à luz.

Certas características de solidez são diretamente atribuídas ao ligante e sua escolha é importante para tal. Como mencionado anteriormente, cada monômero contribui para conferir diferentes características ao polímero final. As resinas acrílicas têm demonstrado conferir melhora nas propriedades de solidez, sem sacrificar consideravelmente o toque. Os ligantes com base no butadieno possuem excelente vida útil e um toque macio e recentes desenvolvimentos têm mostrado melhora nas propriedades de solidez. Os ligantes de acetato de vinila trabalham bem em estamaria com pigmento, mas conferem um toque muito rígido.

As propriedades mecânicas do ligante são muito importantes, especialmente em foulardagem e estamaria. Dentre elas, estão a redispersibilidade e a estabilidade mecânica.

A estabilidade mecânica é importante porque a cor deve permanecer estável sob condições de corte elevado. A redispersibilidade é a habilidade de um filme seco de se redispersar em um líquido. Ela é importante, porque propicia a possibilidade de se parar uma máquina durante a estamaria ou de evitar entupimentos em cilindros de baixa renovação de tinta. As propriedades de solidez serão controladas pelo tipo e quantidade do ligante, dos pigmentos utilizados, e tipo de substrato têxtil. Os pigmentos por si não aderem a nenhum tipo de substrato e precisam ser fixados ao tecido através do ligante. As propriedades físicas do tecido mais comumente avaliadas são: fricção a seco, fricção a úmido, solidez à lavagem, solidez à luz, toque e rendimento de cor.

4. CONSIDERAÇÕES ECOLÓGICAS E TOXICOLÓGICAS

A estamaria com pigmento é internacionalmente a mais importante técnica para estampar artigo têxteis. Estima-se que aproximadamente 47% dos substratos têxteis estampados sejam trabalhados através do processo de estamaria com pigmentos. Do ponto de vista geral, a estamaria com pigmentos tem um impacto positivo sobre o ambiente com respeito à geração de efluentes e de VOC (compostos orgânicos voláteis), especialmente em comparação com a estamaria com reativos.

Os fabricantes de ligantes para a estamaria com pigmentos estão principalmente preocupados com os seguintes critérios:

- monômeros residuais,
- potencial de formaldeído,
- solvente orgânico utilizado no polímero,
- ingredientes que provocam irritação.

Todos os ligantes modernos são completamente livres de solvente e, normalmente em sua composição, ingredientes aprovados pela FDA são utilizados.

Baixos teores residuais de monômeros são obtidos devido às técnicas modernas de polimerização.

FORMALDEÍDO

O teor de formaldeído no ambiente de trabalho e nos tecidos tem se tornado uma questão cada vez mais relevante para os técnicos têxteis já que normas governamentais impõem novos e mais exigentes padrões em face dos males potenciais causadores de sensibilização respiratória e carcinogênica.

A presença de formaldeído livre em um tecido estampado é originada das seguintes fontes:

- Ocorrência natural em grande parte das fibras. O formaldeído é uma substância presente normalmente na natureza. Por exemplo, quantidades de 1 a 4 ppm foram medidas em casulos de algodão natural. Outras fibras como raíón e poliéster podem também conter traços de formaldeído, dependendo de como são processadas.
- Eventual acabamento com resinas que possuam grupos derivados ou geradores de formaldeído, com o objetivo de se atingir propriedades específicas.
- Durante o processo de estamaria, presente nos monômeros de entrelaçamento (cross-linking), existentes no ligante, reativos ao calor e na maior parte derivados de n-metilolacrilamida (NMA). Estes monômeros ainda podem gerar formaldeído durante a cura.
- Resinas melamina acrescentadas à pasta de estampar como fixadores adicionais.

Atualmente, não se supõe a utilização de formaldeído como agente preservante nem sua presença em outras matérias-primas comumente usadas. No entanto, estas situações devem ser verificadas.

A presença de formaldeído no ambiente de trabalho está condicionada a existência dos processos citados acima.



sintequímica

qualidade em forma de cor.

DESDE 1954

Sintequímica do Brasil Ltda
Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves
Km 35 (SP 332) - Serpa
Caieiras / SP - Brasil - 07713-000
Tel: (5511) 4605-7777
sac@sintequimica.com.br

Devemos nos ater neste trabalho aos itens 3 e 4 acima citados.

É preciso entender que embora alguns fabricantes de ligantes possam afirmar que seus produtos contêm baixos níveis de formaldeído quando analisados através de técnicas convencionais, seus produtos podem liberar quantidades extras de formaldeído quando secados e curados sob condições normais de processamento dos tecidos. O formaldeído emitido durante a cura consiste em um sub-produto proveniente do entrelaçamento dos polímeros do ligante.

Podemos inferir sobre a presença de formaldeído através da análise dos componentes de um ligante. Genericamente, ligantes convencionais possuem cerca de 3% de solução de n-metilolacrilamida (NMA), que possui até 3% de formaldeído livre. Portanto, um ligante "self-crosslinking" (autoentrelaçável) convencional pode apresentar até 0,09% (900 ppm).

No entanto, o formaldeído gerado através da cura de ligantes "self-crosslinking" (autoentrelaçável) é a maior fonte de formaldeído em um ligante. 3% de solução de NMA podem gerar até 0,22% (2200 ppm) de formaldeído. Totalizamos, assim, 3100 ppm. A geração de formaldeído através deste processo é também o maior responsável pela presença de formaldeído no ambiente de trabalho. É preciso mencionar também que estes valores são máximos e que os níveis gerados através da cura são altamente dependentes de vários fatores, que incluem o pH da formulação, a quantidade e o tipo de funcionalidade do entrelaçamento no polímero, a temperatura de cura, taxas de fluxo do ar na polimerizadeira, e o substrato.

Adicionalmente, resinas a base de melamina podem aumentar em 3000 ppm o teor de formaldeído, totalizando, portanto, 6100 ppm.

Parte do formaldeído livre presente e gerado é liberado no meio após o processamento. Usualmente, os níveis de formaldeído livre gerados a partir de ligantes "self-crosslinking" convencionais estão tipicamente entre 50 a 800 ppm.

Têm-se medido gerações de formaldeído nos tecidos anteriormente estampados com vários ligantes. Podemos hoje apresentar ligantes de muito baixa formação de formaldeído, utilizando-se de nossas receitas de pasta que podem cumprir as normas ecológicas ECOTEX e ÖKO-TEX.

FIXADORES ISENTOS DE FORMALDEÍDO

A necessidade de se obter níveis de solidez significativamente maiores, especialmente em tecidos difíceis de se estampar, faz necessária a utilização de fixadores externos, que possam atuar nas partes incompletamente curadas de um ligante ou na ligação deste com o substrato.

Como afirmamos acima, os fixadores tradicionais a base de resina melamina, apresentam teores de formaldeído elevados. Tem-se trabalhado muito no desenvolvimento de fixadores isentos de formaldeído.

Experiências práticas apresentadas em trabalhos recentes anteriores indicam que os fixadores isentos de formaldeído praticamente não alteram os níveis de formaldeído presentes anteriormente à sua utilização. Sumarizamos estes dados nas tabelas abaixo:

Tecido: CO 100%. Teor de formaldeído no tecido não estampado: 6 ppm.

	Com melamina	Com fixador isento de formol
Formaldeído livre, ppm	160	9
Formaldeído gerado, ppm	550	15

Tecido: PES/CO 50:50. Teor de formaldeído no tecido não estampado: 5 ppm.

	Com melamina	Com fixador isento de formol
Formaldeído livre, ppm	170	7
Formaldeído gerado, ppm	890	15

No trabalho acima, os níveis de solidez do tecido estampado com os diferentes fixadores (na mesma quantidade de uso) são os mesmos. Os teores de formaldeído foram medidos de acordo com a Japanese Law 112.

Apesar disto, o custo de tais fixadores isentos de formaldeído, no entanto, tem retardado sua aceitação pelo mercado.



sintequímica

qualidade em forma de cor.

DESDE 1954

Sintequímica do Brasil Ltda
Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves
Km 35 (SP 332) - Serpa
Caieiras / SP - Brasil - 07713-000
Tel: (5511) 4605-7777
sac@sintequimica.com.br

MEDIÇÃO DOS NÍVEIS DE FORMALDEÍDO

Outro assunto relevante para o conhecimento dos teores de formaldeído se refere à metodologia empregada para sua determinação.

A medição dos níveis de formaldeído é uma questão complicada. Existem inúmeros métodos de teste que têm sido tradicionalmente utilizados e, dependendo do método de teste selecionado e das condições utilizadas, a definição dos níveis de formaldeído podem variar significativamente. Além do controle minucioso das condições do teste, deve-se tomar cuidado para se evitar interferência dos componentes que não liberam formaldeído. Quando o nível de formaldeído for determinado, é importante se certificar do tipo de teste utilizado.

O nível de formaldeído pode ser medido tanto no ligante como no produto acabado. As emissões de formaldeído podem ser detectadas na atmosfera do ambiente de trabalho, em emissões provenientes do processo e do produto acabado.

Medição de Formaldeído no Ligante

Método Serum/Nash (AATCC)

No método Serum/Nash, o ligante é diluído e centrifugado para se isolar o soro, que reage então com o reagente de Nash, acetil-acetona e acetato de amônio, produzindo um derivado de lutidina, de cor amarelada. A absorção visível de luz a 412 nm desta amostra é então analisada fotometricamente contra um padrão para determinar os níveis de formaldeído. Com este método de teste, determinou-se que o reagente de Nash é sensível não somente ao formaldeído livre na fase aquosa do ligante, mas também ao formaldeído "ligado" na partícula de ligante e a outros aldeídos. A extensão da resposta depende do tipo de formaldeído "ligado" ou do aldeído presente.

Método HPLC/Nash

O método HPLC/Nash segue os procedimentos do método de teste Serum/Nash mas, antes da reação com o reagente de Nash, a Cromatografia de Líquido de Alta Pressão (HPLC) é utilizada para se separar o formaldeído livre do formaldeído "ligado". Como este método mede somente os níveis de formaldeído livre em um ligante, os valores estabelecidos são geralmente mais baixos e mais reprodutíveis do que aqueles extraídos quando da utilização do método Serum/Nash, especialmente em ligantes de baixo ou zero formaldeído. Este método é bastante recomendado por especialistas.

Medição das emissões de formaldeído

Headspace / Cromatografia de Gás / Detecção Seletiva da Massa (GC/MS)

O método Headspace/GC/MS é utilizado para se monitorar o formaldeído liberado de um ligante enquanto é curado, sob diferentes condições de tempo e temperatura. Este método pode ser valioso para se *prever* as emissões de formaldeído de um local de produção. Neste teste, voláteis emitidos de amostras tratadas de um ligante em processo de secagem ou cura são submetidos à cromatografia de gás, seguido da detecção seletiva da massa, apontando com precisão a quantidade exata de formaldeído emitido. Valores típicos deste método para ligantes acrílicos submetidos a 150°C por 4 minutos vão de < 25 ppm (limite de detecção) até 1000 ppm.

O método Headspace/GC/MS foi desenvolvido para medir as emissões de formaldeído de um ligante, mas é somente útil em *prever* os níveis de formaldeído em emissões de fábrica. O método é particularmente útil na determinação da relativa redução dos níveis de formaldeído que pode ser esperada quando se muda de um ligante convencional para um com nível baixo ou zero de formaldeído. Teoricamente, espera-se que as emissões de formaldeído estejam situadas em algo entre o nível de formaldeído livre em um ligante e o nível de formaldeído determinado pelo método Headspace/GC/MS, utilizando-se condições de 150°C e 30 minutos.

Medição dos níveis de formaldeído

no produto acabado

Os níveis de formaldeído em um produto acabado podem ser determinados por métodos similares aos utilizados para determinar o formaldeído livre em um ligante.

Teste Japonês



sintequímica

qualidade em forma de cor.

DESDE 1954

Sintequímica do Brasil Ltda
Rodovia Presidente Tancredo de Almeida Neves
Km 35 (SP 332) - Serpa
Caieiras / SP - Brasil - 07713-000
Tel: (5511) 4605-7777
sac@sintequimica.com.br

No método Japanese Law 112 uma extração aquosa de um tecido é realizada por uma hora a 40°C. A extração é então tratada com o reagente de Nash e o derivado de lutidina, de cor amarelada, é analisado fotometricamente a uma absorvância visível de luz a 412 nm para determinar o nível de formaldeído.

Método AATCC #112 em Vaso Fechado

Neste método, amostras de um substrato são suspensas sobre a água em um frasco selado por 20 horas a 49°C. Esta incubação produz um extrato que é reagido com o reagente de Nash e analisado fotometricamente para se determinar o nível de formaldeído.

Assim como no caso da medição do formaldeído livre no ligante, ambos os métodos descritos acima podem ser modificados para se incluir o HPLC antes da reação com o reagente de Nash. O uso do HPLC remove quaisquer substâncias, tais como formaldeído "ligado", ou outros aldeídos que possam interferir na determinação do nível de formaldeído livre.

Usualmente, os valores de formaldeído pelo método japonês apresentam um valor igual ou menor do que o método da AATCC. No entanto, a diferença depende do tipo de ligante e substratos usados.

5. CONCLUSÃO

Os ligantes constituem o mecanismo utilizado para se manter a cor sobre o artigo têxtil quando se usam pigmentos para estamperia ou tinturaria. A escolha do ligante a ser utilizado sempre dependerá das exigências de solidez e toque assim como o custo do processo. A escolha de um ligante para estampar com pigmento torna-se um passo complexo, mas crítico, quando se está desenvolvendo uma receita que deverá corresponder a exigências muito específicas. Deve-se começar primeiramente determinando-se quais as propriedades que se deseja privilegiar, já que diversas aplicações de uso final podem requerer diferentes polímeros para alcançar os resultados desejados. A decisão a respeito da escolha do tipo de ligante deverá ser baseada em conhecimento adequado a respeito dos tipos e das propriedades dos produtos indicados.

Novas tecnologias estão sendo desenvolvidas, visando a contínuas necessidades de mudança e atualização da indústria de estamperia têxtil. Novos produtos e polímeros estão sendo avaliados, objetivando o progresso da estamperia com pigmentos. Ligantes a base de acrilonitrila, anteriormente polímeros de toque duro, mas de alta solidez, foram modificados para apresentar toque ultra-macio. Além disto, são materiais que apresentam excelente resistência a solventes durante processos de lavagem a seco e excelente estabilidade mecânica e redispersibilidade.

Além das características de performance técnica, preocupação adicional tem surgido com relação ao teor de formaldeído livre e gerado através da utilização de ligantes, tanto no produto acabado como no ambiente de trabalho. O técnico têxtil deve conhecer as fontes de formaldeído e, de modo geral, os métodos de detecção desta substância. Isto porque a mensuração do teor de formaldeído depende significativamente do método de análise empregado.

Novos desenvolvimentos têm tornado possível não só o aparecimento de fixadores totalmente isentos de formaldeído como de ligantes de altíssima solidez e toque excelente que apresentam baixo teor de formaldeído. Assim, a Sintequímica tem tornado a realização do ligante dos nossos sonhos cada vez mais possível. Futuramente, esperamos poder apresentar estes mesmos benefícios em um ligante cura ao ar, ou seja, de baixa energia de cura.

BIBLIOGRAFIA

1. AATCC, "Pigment Printing Handbook", AATCC, 1995.
2. Rohm and Haas, "See Formaldehyde in a New Light", Rohm and Haas Co., 1994