

EVOLUÇÃO DA CURA VIA PERÓXIDOS ESPECIAIS

Encontro Tecnológico – ABTB SUL – 26/04/2011

- **EMPRESA 100% NACIONAL**
- **INOVANDO A 18 ANOS**
- **LABORATÓRIO PRÓPRIO DE APOIO**
- **SUORTE TÉCNICO ESPECIALIZADO**
- **EXPORTAÇÕES PARA TODA A. LATINA**
- **CERTIFICAÇÃO ISO 9001 : 2008**

LINHA	PRODUTO	TEMP.	APLICAÇÕES BÁSICAS
PERÓXIDOS DIALCIL	SI / AUTO	130	Cura Silicone injetados , prensados e em estufa
	SI / AUTO SH	130	Cura Silicone em ar quente, sem halogênio
	SI / AUTO (V)	130	Cura em estufa, reticulação de Solados e viras em autoclave
PERÓXIDOS SEM PÓ	TC 40 ZP	160	Rápida incorporação, AUSÊNCIA DE PÓ NO PROCESSO
	DC 40 ZP	179	Rápida incorporação, AUSÊNCIA DE PÓ NO PROCESSO
	BIS F.40 ZP	185	Rápida incorporação, AUSÊNCIA DE PÓ NO PROCESSO
TECNOLOGIA DE CURA EM AR QUENTE	BT / AR	160	Peróxidos Resistentes ao Oxigênio, Vulcanização Continua em Tunel de Ar Quente PATENTE MUNDIAL RETILOX
	MT / AR	170	
	HP 2006 / AR	179	
	BIS 2007 / AR	185	
PERÓXIDOS ULTRA RÁPIDOS	TC 40 S	160	Cura ultra Rápida a baixa temperatura
	TC 40 SAP	160	Peróxido com Scorch seguro, maior produtividade
	TC 40 ZP	160	Cura Ultra Rápida, fácil incorporação e sem pó no processo
	TC 40 STX	160	Cura rápida, fios/cabos, túnel a vapor, mangueiras autoclave
	DCP 40 S	179	Cura rápida, fios/cabos, revest. de cilindro, mangueiras e injeção
BIS PERÓXIDOS MODIFICADOS	BIS F 40 C	185	Inodoro, scorch mais seguro, atóxico e mais eficaz
	BIS F 40 T	185	Inodoro, maior taxa de cura e maior produtividade
	BIS F 50 S	185	Peróxido para mangueiras em EPDM e NBR (autoclave)
	D 40 INJECT F	179	Maior produtividade, sequestrante de odores
ALTA PRODUTIVIDADE COM SCORCH SEGURO	DCP 40 SAP	179	Peróxidos com Scorch mais Seguro, Segurança de processo com maior produtividade
	BIS F 40 SAP	185	
	DHBP 45 SAP	185	
PERÓXIDOS ATÓXICOS	DHBP 45%	185	Inodoro, sem blooming, atóxico
	DHBP 92%	185	Inodoro, sem blooming, atóxico, transparência

CO-AGENTES

LINHA	PRODUTO	% ATIVOS / CARGA	NOME QUÍMICO
RETILINK	T 99	PURO / LÍQUIDO	Trimetilolpropano Trimetacrilato
	T 70	70% / SÍLICA	Trimetilolpropano Trimetacrilato
	T 60	60% / CaCO ₃	Trimetilolpropano Trimetacrilato
	T 40	40% / CaCO ₃	Trimetilolpropano Trimetacrilato
	TA 70	70% / SÍLICA	Triálil Isocianurato

O QUE É CROSSLINK ????

- A DECOMPOSIÇÃO TÉRMICA PERÓXIDO
- ORIGINANDO RADICAIS LIVRES
- ABSTRAEM HIDROGÊNIO DA CADEIA POLÍMERO
- PROMOVENDO A LIGAÇÃO C – C

PERÓXIDOS

C - C

VULCANIZAÇÃO CONVENCIONAL

C - S

C - S - C

AS LIGAÇÕES C - S e C - S - C

- ✓ **SE QUEBRAM**
- ✓ **SE REARRANJAM DEVIDO AO CALOR**
- ✓ **ESFORÇOS MECÂNICOS**

COMPARATIVO FORÇA DE LIGAÇÃO

**MAIOR
RESISTÊNCIA**



TIPO DE LIGAÇÃO	SISTEMA DE CURA	FORÇA DE LIGAÇÃO KJ
C - C	PEROXÍDICA	350
C - S	BAIXO ENXOFRE	285
C - S - C	TRADICIONAL ENXOFRE	155 - 270

TEMPO DE MEIA VIDA – HALF-LIFE

Por definição:

- ✓ O tempo de meia vida do peróxido é o tempo que leva para que metade da massa do peróxido se decomponha na temperatura de operação
- ✓ Alternativamente, a temperatura de meia vida pode ser utilizada como parâmetro de seleção do peróxido

RETILOX BIS 98%

Produtos de Decomposição	Temp. de Decomposição (°C)		
	150°C	160°C	170°C
Tert-Butanol	1,72	1,65	1,56
Acetona	0,34	0,41	0,48
Diol	0,27	0,24	0,22
Dicetona	0,11	0,13	0,15
Metano	1,05	1,18	1,35
	Mol por Mol de Peróxido		

RETILOX DPP 99%

Produtos de Decomposição	Temp. de Decomposição (°C)		
	155°C	160°C	170°C
Alcool de Cumila	1,03	0,98	0,90
Acetofenona	0,92	0,97	1,08
Metano	0,94	0,99	1,00
Mol por Mol de Peróxido			

Odor característico

RETILOX DHBP 92%

MONOXIDO DE CARBONO

DIOXIDO DE CARBONO

HIDROCARBONETOS

PRODUTOS DE DECOMPOSIÇÃO

- Os radicais livres gerados pela decomposição térmica dos peróxidos podem gerar reações secundárias tais como descarboxilação e beta-cisão.
- Isto leva a produtos gasosos de baixa ebulição com:
 - Metano
 - Dióxido de carbono
 - Acetona
- Estes produtos gasosos podem causar problemas tais como falhas e formação de bolhas, mas isto pode ser evitado selecionando um peróxido e condições de reticulação / cura apropriados, permitindo que os produtos gasosos tenham escape.

EQUIVALÊNCIA ENTRE PERÓXIDOS

Nome Comercial	Nome Químico	Peso Molecular	Phr
RETILOX DPP 99%	Peróxido de Dicumila	270,4	1
RETILOX BIS 98%	Bis tert butil peróxido isopropil benzeno	338	0,7
RETILOX TC 96%	1,1 Bis (t-Butil) 3,3,5 Trimetil Cicloexano	302,4	1,3
RETILOX DHBP 92%	2,5 Dimetil Hexano 2,5 Di t-Butil Peróxido	290,40	0,70
RETILOX VL 96%	N. Butil 4,4 (tert. butil peroxido) Valerato	334,50	1,80
RETILOX R 98%	Tert-butil Perbenzoato	194,20	0,80

CLASSIFICAÇÃO DOS PERÓXIDOS – DIALQUIL Normais

Nome Químico	P. Molecular	Oxigênio Ativo	Temp. de Meia Vida (°C)			% Ativos
			10 horas	1 hora	1 min	
1.3 Di (2-tert butil peroxido isopropil benzeno)	338	9	117	137	185	98%
2,5 Dimetil 2.5(ter. butil peroxi hexano)	338	9,4	119	138	185	92%
Peróxido de Dicumila	270,4	5,8	113	135	179	99%

CLASSIFICAÇÃO DOS PERÓXIDOS – PERKETAL

Nome Químico	P. Molecular	Oxigênio Ativo	Temp. de Meia Vida (°C)		
			10 horas	1 hora	1 min
1,1 di (tert. Butil peróxido) 3,3,5 Trimetil cicloexano	302,44	9,73	92	110	160
1,1 di (tert. Butil peróxido) 3,3,5 Trimetil cicloexano MODIFICADO	302,44	9,73	105	130	160

TEMPO DE MEIA VIDA – HALF-LIFE

Por definição:

- ✓ O tempo de meia vida do peróxido é o tempo que leva para que metade da massa do peróxido se decomponha na temperatura de operação
- ✓ Alternativamente, a temperatura de meia vida pode ser utilizada como parâmetro de seleção do peróxido

INGREDIENTES QUE INTERFEREM NA CURA VIA PERÓXIDOS

POLÍMEROS

Materiais ácidos retardam a cura peroxídica.

✓ Negro de Fumo , Sílica, Caulins, Auxiliares de processo, Ácido esteárico.

Agentes de Proteção.

✓ Antioxidantes, Antiozonantes.

PLASTIFICANTES

Óleos Aromáticos, Naftenicos e até Parafiicos .

Influência dos Plastificantes na Cura Peroxídica

TIPO DE PLASTIFICANTE		VOLATILIDADE	COMPATIBILIDADE POLÍMEROS NÃO POLARES	CONSUMO DE RADICAIS LÍVRES	
SINTÉTICOS	ÉSTER	BAIXA A MODERADA	POUCA	REDUZIDO	
	ALQUIL BENZENOS	ALTA	BOA	REDUZIDO	
M I N E R A I S	PARAFÍNICOS	STANDARD	BAIXA A MODERADA	ALTO A MODERADO	
		REFINADO	BAIXA	BOA	MODERADO A BAIXO
	NAFTÊNICOS	STANDARD	BAIXA A MODERADA	MUITO BOA	ALTO
		REFINADO	BAIXA	MUITO BOA	MODERADO
	AROMÁTICOS		BAIXA A MODERADA	BAIXA	ALTÍSSIMA

- INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS NA CURA PEROXÍDICA

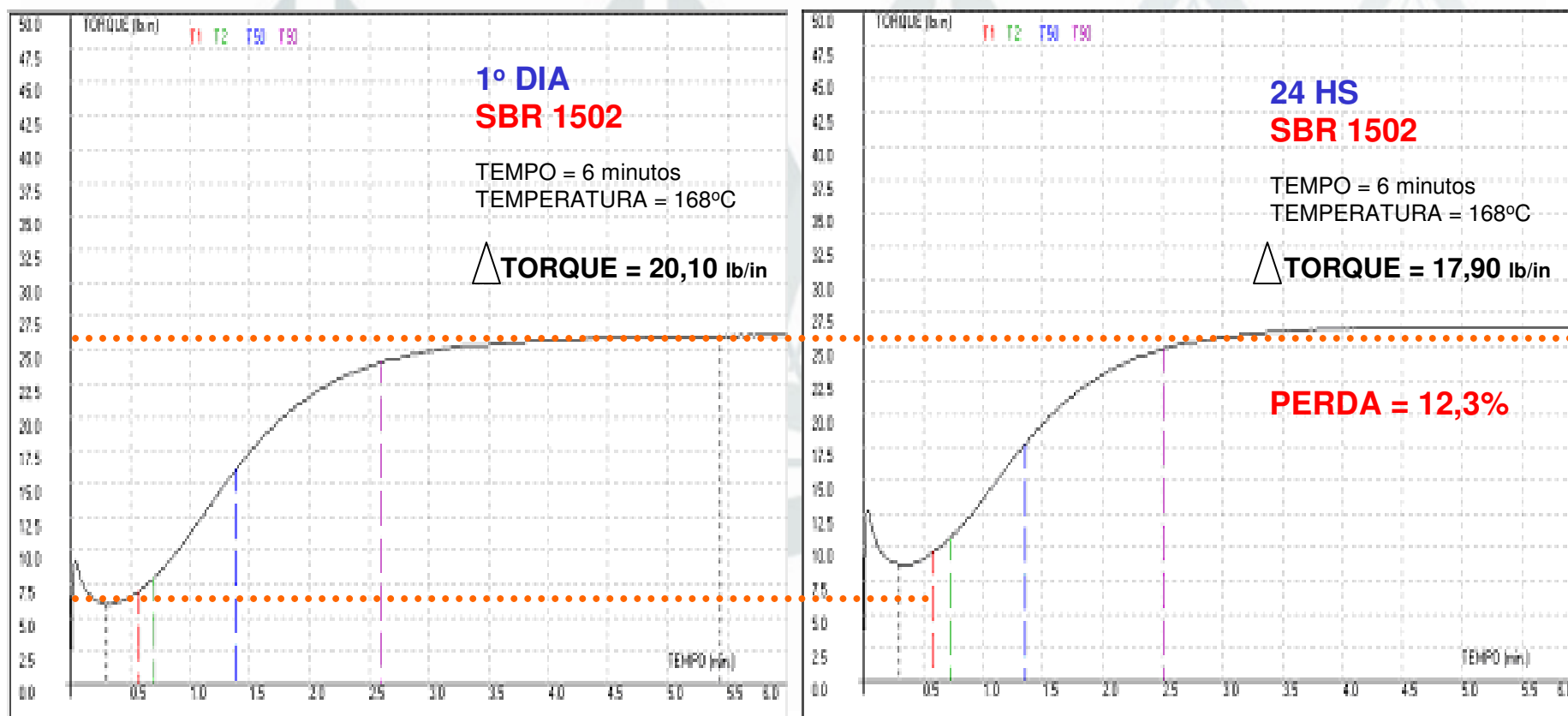
Objetivo: Verificar inibição do peróxido **RETILOX TC 40 ZP** nos polímeros **SBR 1502 e BR 45**.

Fórmula (em PHR)	A	B
SBR 1502	100	-
BR 45	-	100
ZnO	5	5
RETILOX TC 40 ZP	2	1,8

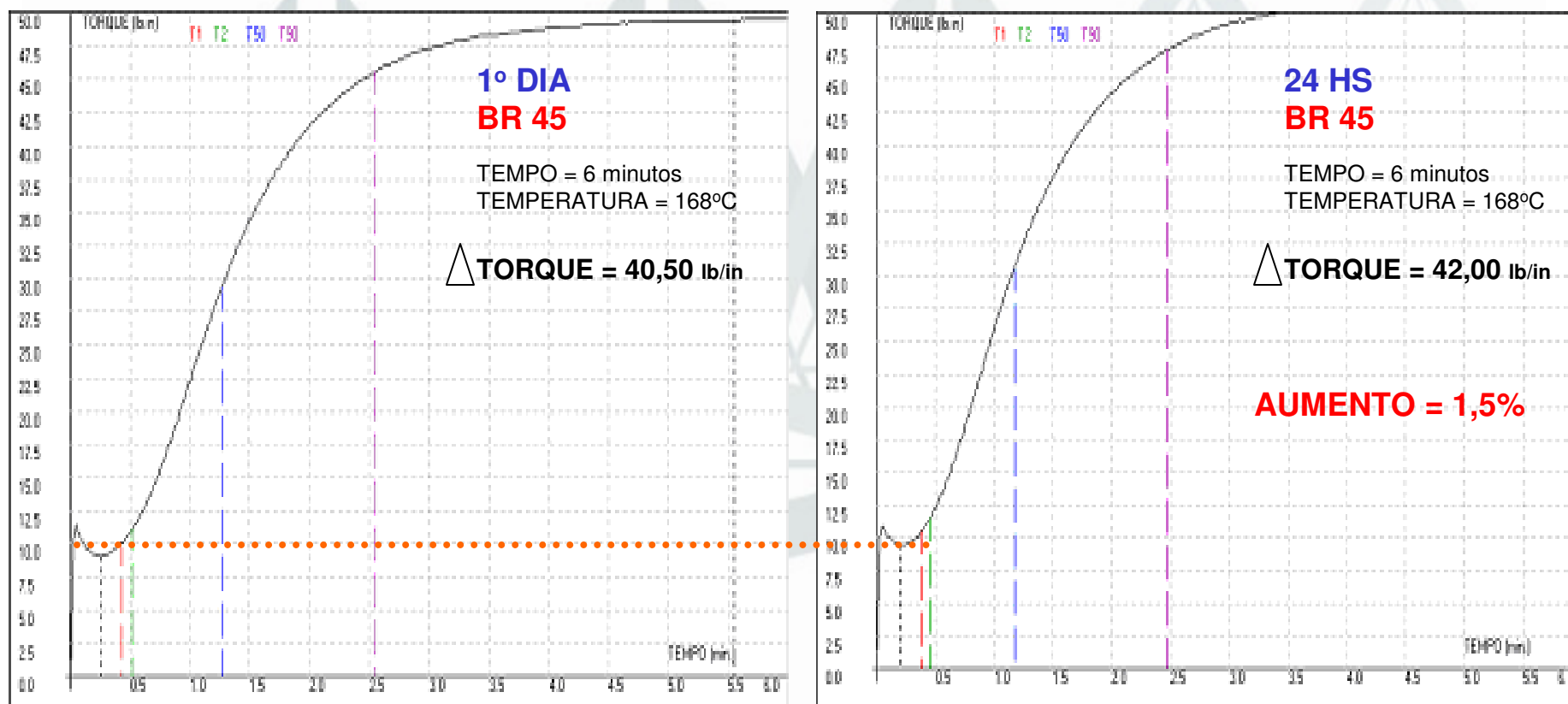
Curva Reométrica	Temperatura: 168°C Tempo: 6 min Torque: 50 lb.in
-------------------------	---

VARIÁVEIS	1º DIA		2º DIA	
	A	B	A	B
T 90	2.35	2.33	2.31	2.28
Torque Mínimo (lb/in)	6.00	9.10	8.70	9.50
Torque Máximo (lb/in)	26.10	49.6	26.60	51.50
Δ Torque	20.10	40.50	17.90	42.00
Umidade relativa do AR (%)	54	58	55	57
Temperatura ambiente	23 °C	22 °C	23 °C	23 °C
Tempo de mistura (cilindro)	7 min	6 min	-	-
Temperatura do cilindro	60	60	-	-
Hora da realização	09:40	09:50	09:40	09:50

- INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS NA CURA PEROXÍDICA



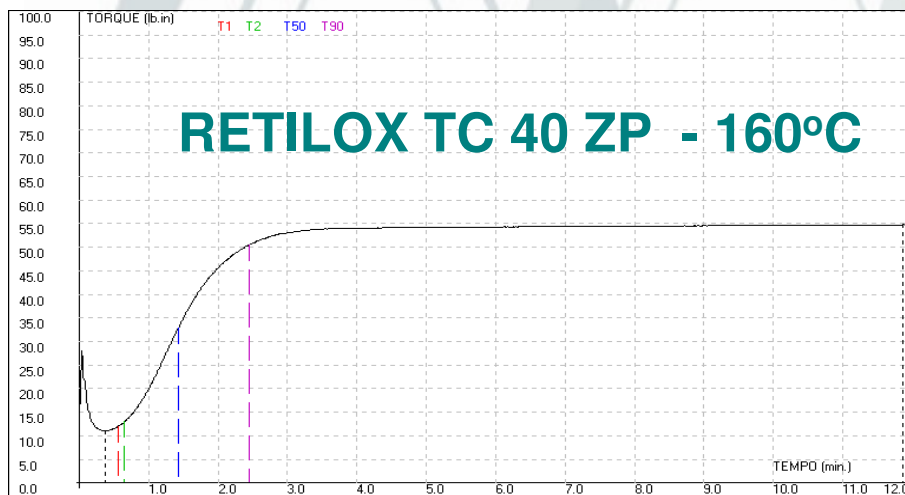
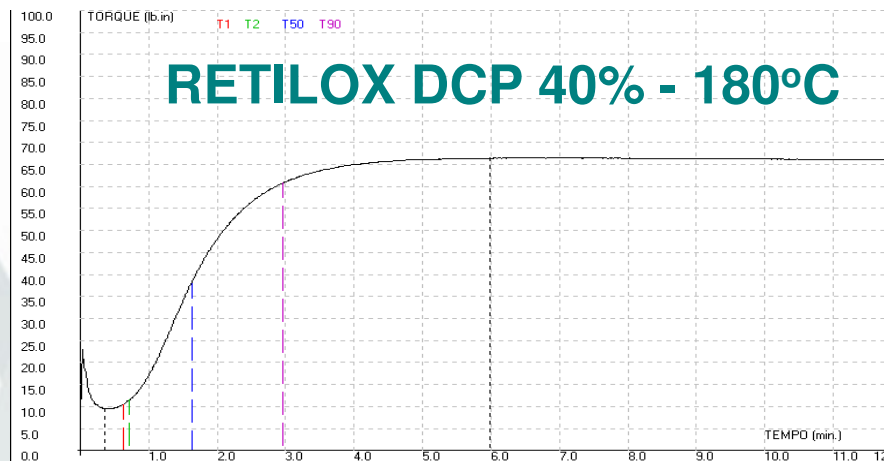
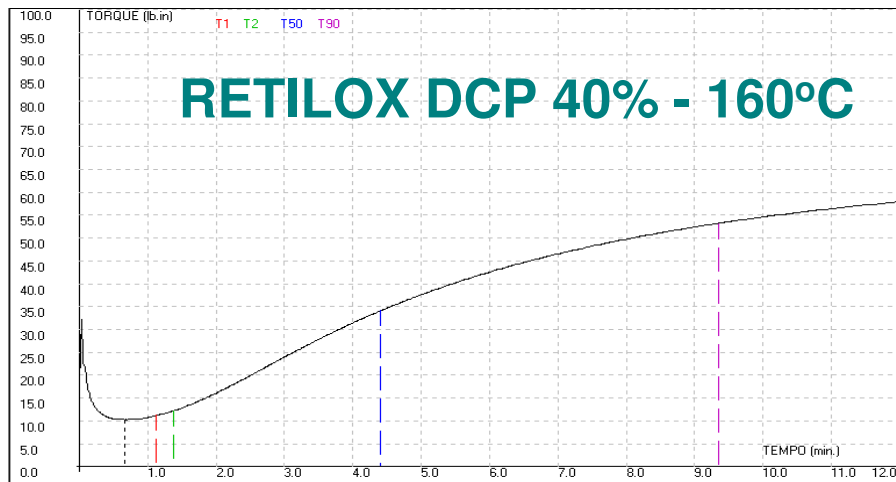
- INFLUÊNCIA DOS POLÍMEROS NA CURA PEROXÍDICA



O determinante para a escolha do peróxido é a TEMPERATURA DO PROCESSO.

RETILOX DCP 40% (160 e 180°C) x RETILOX TC 40 ZP (160°C)

<i>Composição</i>	<i>RETILOX DCP 40%</i>	<i>RETILOX TC 40 ZP</i>
	<i>phr</i>	<i>phr</i>
NBR	100	100
Óxido de Zinco	4	4
Antioxidante	0,5	0,5
Negro de Fumo N765	80	80
Carbonato de Cálcio	10	10
DOP	8	8
RETILOX DCP 40%	4	-
RETILOX TC 40 ZP	-	5



PROPRIEDADES FÍSICAS	RETILOX DPC 40% 160° C	RETILOX DCP 40% 180° C	RETILOX TC 40 ZP 160° C
Tração (MPa)	13,1	15	19,9
Alongamento à Ruptura (%)	130	140	200
Dureza (Shore A)	77	79	76
PROPRIEDADES CURVA REOMÉTRICA - 12 min	RETILOX DPC 40% 160° C	RETILOX DCP 40% 180° C	RETILOX TC 40 ZP 160° C
Tempo T1	1'08"	36"	34"
Tempo T90	9'48"	3'30"	2'27"
△ Torque	47.80	57.00	43.80

PROPRIEDADES FÍSICAS	RETILOX DPC 40% 160° C	RETILOX DCP 40% 180° C	RETILOX TC 40 ZP 160° C
Tração (MPa)	13,1	15	19,9
Alongamento à Ruptura (%)	130	140	200
Dureza (Shore A)	77	79	76
PROPRIEDADES CURVA REOMÉTRICA - 12 min	RETILOX DPC 40% 160° C	RETILOX DCP 40% 180° C	RETILOX TC 40 ZP 160° C
Tempo T1	1'08"	36"	34"
Tempo T 90	9'48"	3'30"	2'27"
△ Torque	47.80	57.00	43.80

UP GRADE DA NBR-PVC NA CURA PEROXÍDICA:

✓ **NBR-PVC**

Reticulada com **RETILOX TC 40 ZP MELHORA** o envelhecimento, a 100°C por 168 h e também a 120°C por 168 h, com melhor resistência ao óleo ASTM N° 3 e características anti-fogo, com up grade deste polímero, avançando a faixa de utilização do Neoprene e EPDM.

<i>Composição</i>	<i>Peróxido</i>
	<i>Phr</i>
<i>NBR-PVC</i>	100
<i>Óxido de Zinco</i>	-
<i>Hidróxido de Magnésio</i>	10
<i>Ácido esteárico</i>	-
<i>Sílica</i>	-
<i>Negro de fumo MT 990</i>	60
<i>Titânio</i>	-
<i>Antioxidante</i>	1,5
<i>Antiozonante</i>	0,5
<i>Plastificante</i>	-
<i>Óleo de Soja Epoxidado</i>	6
<i>TMTD</i>	-
<i>Enxofre</i>	-
<i>PVI</i>	-
<i>RETILOX TC 40 ZP</i>	3
<i>TOTAL</i>	178

Propriedades Físicas - (70h / 120°C)	Peróxido
Temperatura Vulcanização (°C)	160
Tempo (min.)	6
Dureza (Shore A)	75
Tensão de Ruptura (Mpa)	16
Alongamento (%)	170
Módulo 100%	10
Densidade (g/cm³)	1,31
Rasgo (N/mm)	46
Deformação Permanente % (22h/100°C)	28
Deformação Permanente % (70h/125°C)	41
Abrasão (mm³)	158

Propriedades Físicas (70h / 100°C)	ASTM #1	ASTM #3
	<i>Peróxido</i>	<i>Peróxido</i>
△ Dureza (Shore A)	3	-4
△ Tensão Ruptura (%)	7	-3
△ Alongamento (%)	-4	-14
△ Modulo 100% (%)	29	27
△ Rasgo (%)	-14	-24
△ Volume (%)	-4	11

FORMULAÇÃO PERFIL - EPDM

Composição	Peróxido Phr's	Convencional Phr's
EPDM	100	100
ZnO	5	5
Negro de fumo N 550	160	200
Óleo Parafínico	76	95
Caulim	70	60
Óxido de Cálcio	-	7
RETISEC	6	-
Estearina	-	1,5
RETIFLUX	3	-
Auxiliar de fluxo	-	1,7
Antioxidante	2	2
MBT	-	1,1
DPTT	-	1,8
DTDM	-	1,2
ENXOFRE	-	1,7
RETILOX BIS 2007/AR	10	-
TOTAL	432	478

FORMULAÇÃO PERFIL - EPDM

PROPRIEDADES	ESPECIFICADO CHRYSLER	Peróxido	Convencional
Dureza Shore A	70 +-5	72	78
Densidade	1,27 +- 0,02	1,27	1,32
Resistencia à Tração (N/mm²)	7 N/mm² min	8,63	7,87
Alongamento na ruptura (%)	200% mín.	326%	310%
Resistência ao Rasgo	5 N/mm mín.	6,56	6,85
Deformação Permanente à Compressão 22 h à 70 +- 2°C	35% Máx.	26,1%	41,6%

FORMULAÇÃO PERFIL - EPDM

PROPRIEDADES REOMÉTRICAS <i>(arc.3° @ 170° C)</i>	Peróxido	Convencional
T10 - (ML 1 + 4) min.	0'52"	1'10"
T90 - min	3'53"	3'40"
△ Torque	30,7	26,8
Velocidade de Cura	7,98	8,83

- É POSSÍVEL ELIMINAR O EFEITO DA MIGRAÇÃO EM ARTEFATOS RETICULADOS COM PERÓXIDOS ORGÂNICOS?

✓ ***OS PERÓXIDOS ORGÂNICOS***

NÃO CAUSAM MIGRAÇÃO / BLOOMING

✓ ***APÓS ENVELHECIMENTO POR 7 DIAS A 70°C***

OBS: Somente o tipo Bis Terc Butil Peróxido Isopropil Benzeno provoca blooming.

PERÓXIDOS ORGÂNICOS,

SÃO ISENTOS DE NITROSAMINAS

- AS NITROSAMINAS SÃO FORMADAS DURANTE A VULCANIZAÇÃO, QUANDO AS AMINAS RESULTANTES DO ACELERADOR UTILIZADO SE COMBINA COM ÓXIDO DE NITROGÊNIO PRESENTE NA BORRACHA.
- OS DITIOCARBAMATOS DE ZINCO, TMTD, DOADORES DE ENXOFRE, COMO DTDM E DPTT, SÃO DERIVADOS DE AMINAS SECUNDÁRIAS QUE PODEM LEVAR A FORMAÇÃO DE AMINAS TÓXICAS.

CO-AGENTES DE RETICULAÇÃO

MELHORA O CROSSLINKING, MELHORANDO AS CARACTERÍSTICAS FÍSICAS: ADESÃO, COLAGEM E PROPRIEDADES ELÉTRICAS.

- ✓ **DIMINUIÇÃO DO TEMPO DE CURA**
- ✓ **AUMENTA A TAXA E GRAU DE CURA**
- ✓ **DIMINUIÇÃO DA VISCOSIDADE DA MASSA**
- ✓ **MAIOR RESISTÊNCIA À INTEMPÉRIES**
- ✓ **MAIOR RESISTÊNCIA A ÓLEO E COMBUSTÍVEIS**

VANTAGENS DA CURA PEROXÍDICA

- 1) NÃO OCORRE MIGRAÇÃO**
- 2) MELHORA O RASGO A QUENTE E A FRIO**
- 3) OTIMIZAÇÃO E MAIOR PRODUTIVIDADE**
- 4) MELHORA AS PROPRIEDADES FÍSICAS**
- 5) NÃO GERAM NITROSAMINAS**
- 6) CICLOS DE VULCANIZAÇÃO RÁPIDOS**
- 7) ECONOMIA ENERGÉTICA**
- 8) SIGNIFICATIVA REDUÇÃO DOS ITENS DE MISTURA**

VANTAGENS DA CURA PEROXÍDICA

- 9) MENOS ITENS DE COMPRAS E ARMAZENAGEM**
- 10) MENOS ITENS DE PESAGEM**
- 11) MELHOR HOMOGENEIDADE DO COMPOSTO**
- 12) POSSIBILIDADE DE ACELERAR DIRETAMENTE NO BANBURY**
- 13) CICLOS DE VULCANIZAÇÃO RÁPIDOS**
- 14) ECONOMIA POR AUSÊNCIA DE MASSAS PRÉ-VULCANIZADAS**
- 15) CORES MAIS VIVAS E BRANCO COM MAIOR BRANCURA**
- 16) MENORES CUSTOS GLOBAIS**

OBRIGADO !!

E-Mails :

dangelo@retilox.com.br

rosane@retilox.com.br

evandro@retilox.com.br

FONE: (11) 4156 - 5460