

[illegible]

# EPM X EPDM CURABLE CON SISTEMAS BASE PERÓXIDOS ESPECIALES EN MASTER SIN BLOOMING

ANTHONIO D'ANGELO  
RETILOX QUÍMICA ESPECIAL LTDA  
XV JORNADAS LATINO AMERICANA DEL CAUCHO  
QUERÉTARO – MÉXICO  
NOVIEMBRE - 2019

# História

El desarrollo de los copolímeros de etileno-propileno comenzó en 1951 con Karl Ziegler y el descubrimiento de una nueva clase de catalizador Aluminio-Vanadio.

Usando estos catalizadores, Giulio Natta y su equipo, idealizaron un sistema que permitió, a principios de la década de 1960 producir a larga escala, copolímeros etileno-propileno con características elastoméricas.

## Copolímeros EPM o EPR

Los EPM son elastómeros “olefínicos” con la cadena principal “totalmente saturada”, por eso no permiten la vulcanización por acción del azufre, pero, a través del uso de peróxidos orgánicos la reticulación se torna posible.

Los peróxidos son capaces de extraer hidrógeno de la cadena polimérica y generar dos radicales poliméricos los cuales se recombinan formando enlaces [C–C] intermoleculares muy estables.

## Copolímeros EPM o EPR

Los EPM pueden ser “totalmente amorfos” o contener elevada cantidad de cristalinidad, con relación directa al contenido de etileno, o la denominada relación E/P.

Un caucho EPM conteniendo 60% de etileno, tiene características y se procesa como un caucho amorfo.

Pero al paso que el contenido de etileno aumenta arriba de los 65%, la cristalinidad se manifiesta con el polímero desarrollando características termoplásticas.

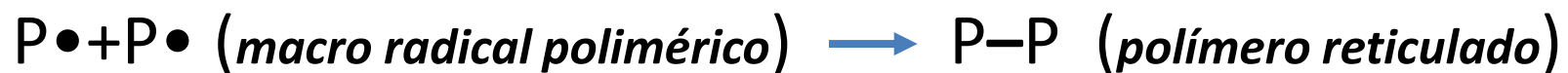
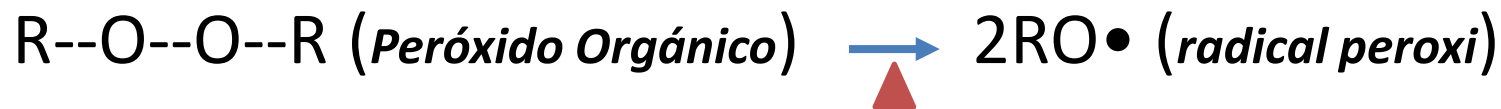
## Copolímeros EPM o EPR

Con el aumento del contenido de etileno aumenta la secuencia etilénica, consecuentemente la cristalinidad y por lo tanto las características termoplásticas, las cuales se proyectan a través de la reología.

Estas características reológicas facilitan y tornan más rápido el procesamiento del polímero desde el mezclado con la incorporación más rápida de las cargas hasta la conformación del compuesto en artefactos.

## Reticulación del caucho EPM

El mecanismo de reticulación peroxídica ocurre a través de radicales libres y conduce a la formación de enlaces carbono-carbono e intermoleculares entre dos macro radicales poliméricos.



## Terpolímeros EPDM o EPT

Los Terpolímeros EPDM son cauchos “olefínicos” con la cadena principal “totalmente saturada” como en el EPM, pero con tercer monómeros conjugados conteniendo insaturaciones pendientes a la cadena principal, lo que permite la vulcanización con azufre.

El EPDM también puede ser reticulado con peróxidos orgánicos, además, la cantidad de dieno presente permite un aumento del rendimiento de la reacción y de la consecuente densidad de reticulación.

## Terpolímeros EPDM o EPT

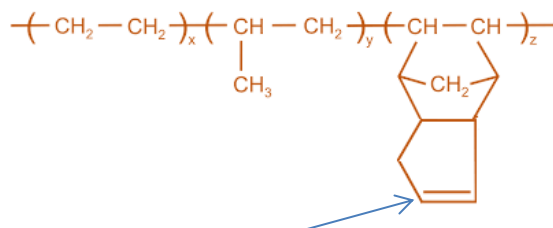
La cantidad y tipo de dieno (nivel de insaturación) y contenido de etileno (relación E/P), tienen grande influencia en el desempeño y densidad de la reticulación.

El contenido de dieno califica los EPDM cuanto el mayor o menor número de enlaces con azufre.

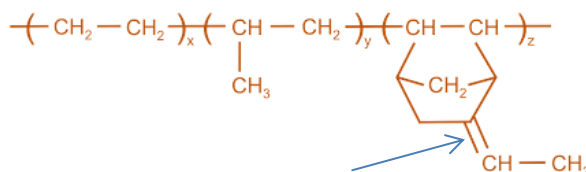
|                 |             |
|-----------------|-------------|
| Bajo dieno:     | hasta 2,5%  |
| Medio dieno:    | 2,5% - 3,9% |
| Alto dieno:     | 4,0% - 7,5% |
| Muy alto dieno: | > 7,5%      |

# Tipos de Dieno / Tercer Monómero

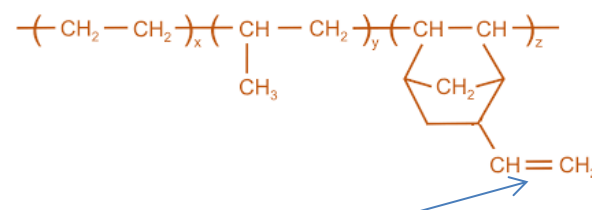
## DICICLOPENTADIENO (DCPD)



## 5-ETILIDENO 2-NORBORNENO (ENB)



## 5-VINIL-2-NORBORNENO (VNB)



## Reactividad del tercer monómero

El EPDM contiendo DCPD como tercer monómero tiene una respuesta muy lenta en la vulcanización a través del sistemas base azufre y acelerantes, sin embargo ya responde muy bien a la cura con peróxidos especiales.

EPDM con DCPD desarrolla excelentes propiedades con el sistema peroxídico, proporcionando ramificaciones en la estructura molecular de los EPDM.

Importante resaltar que la cura peroxídica no genera ningún tipo de nitrosamina.

## Reactividad del tercer monómero

El EPDM contiendo ENB como tercer monómero tiene una respuesta relativamente rápida a la vulcanización por azufre pero dependiente de la cantidad de dieno.

Aún que el ENB desarrolla un otro tipo diferente de ramificación, el desempeño de la cura peroxídica es equivalente a los EPDM con DCPD debido a la posición interna del doble enlace en ambos tipos de dieno.

Sistemas con peróxidos especiales promueven tanto la densidad de reticulación como las propiedades físicas.

## Reactividad del tercer monómero

El EPDM conteniendo VNB como tercer monómero tiene buena respuesta cuanto a la vulcanización por azufre pero el desempeño es similar al ENB.

Ya en la cura peroxídica el VNB es 3 veces más eficaz que ambos DCPD y ENB pues el doble enlace del grupo vinil se ubica externamente en el VNB.

EPDM con VNB en general están disponibles con bajo contenido de dieno y el propósito de reducir el costo, que se convierte en desventaja debido a la baja oferta.

## Reacciones paralelas indeseables

En la cura peroxídica del EPM y EPDM la relación E/P gana importancia cuando el contenido de propileno se aproxima del etileno.

La razón es que la presencia del carbono terciario del propileno facilita la extracción del hidrógeno de la posición BETA con la subsecuente ruptura (B-Escisión) de la cadena polimérica y la reacción de degradación.

Por lo tanto cuanto mayor el contenido de propileno mayor la probabilidad de ocurrir la Beta-escisión.

# Aspectos cuestionados en la cura peroxídica

Artefactos curados con peróxidos convencionales en general presentan menor resistencia al desgarre en caliente durante el desmoldeo, esto se debe a la menor movilidad entre las cadenas moleculares ocasionada por el aumento de los enlaces carbono-carbono.

Una solución es el uso de sistemas de cura especiales con base en peróxidos modificados y bastante útiles para mejorar este aspecto.

# Peróxidos Especiales como Soluciones

Retilox ha desarrollado una serie de peróxidos especiales en diferentes formas físicas como soluciones tecnológicas, reemplazando peróxidos convencionales, no solo involucrando los aspectos cuestionables, pero también presentando soluciones mirando hacia varios objetivos técnico-productivos, como el control dimensional de los artefactos, reducción del tiempo de ciclos de cura con respectivo aumento en la productividad, además del impacto directo en la reducción de costos específicos y totales.

## Peróxidos Especiales como Soluciones

Los sistemas de cura con base en peróxidos especiales aumentan la eficiencia del proceso eliminando en gran parte las reacciones paralelas y efectos “colaterales”, responsables por la reacción de escisión y degradación del polímero, evitando la pérdida de propiedades.

Fueron desarrollados peróxidos especiales para eliminar el olor, evitar el afloramiento, el blooming y permitir la cura en túnel de aire caliente, sistema “**patentado**” – **Serie-AR**

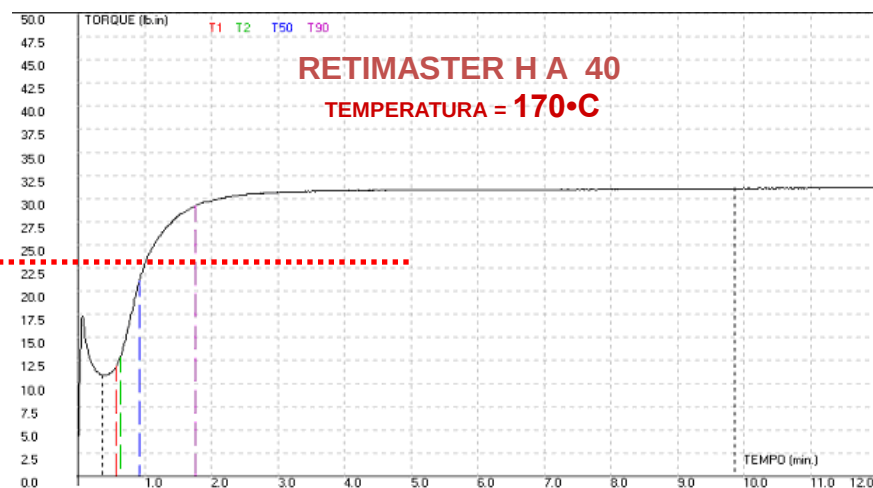
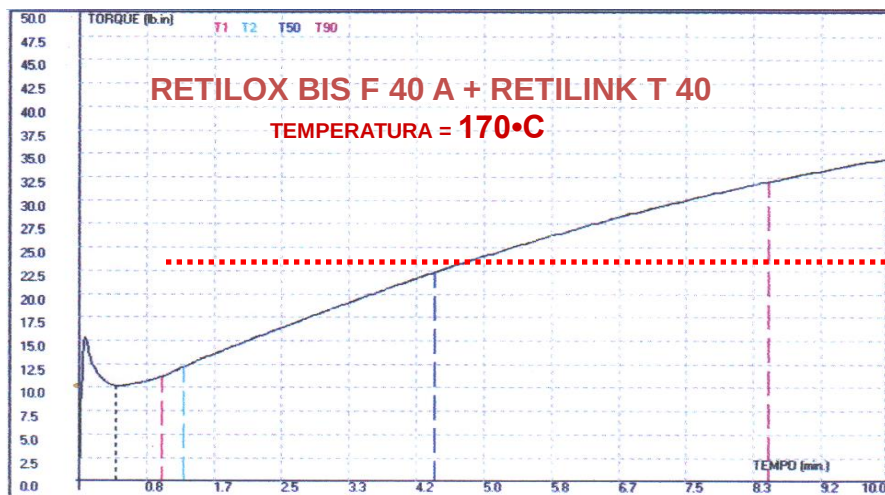
# Peróxidos Especiales - Soluciones

## **CASOS PRÁCTICOS INDUSTRIALES**

## Cables – Línea blanca

|                              |              |              |
|------------------------------|--------------|--------------|
| <b>Tyrin</b>                 | 70,0         | 70,0         |
| <b>EPDM</b>                  | 30,0         | 30,0         |
| <b>Óxido Magnésio</b>        | 5,5          | 5,5          |
| <b>Talco</b>                 | 62,0         | 62,0         |
| <b>Alumina</b>               | 112,0        | 112,0        |
| <b>Hidróxido de Magnésio</b> | 6,0          | 6,0          |
| <b>Óleo Parafínico</b>       | 19,0         | 19,0         |
| <b>Ax. de Fluxo</b>          | 2,5          | 2,5          |
| <b>RETILOX BIS F 40 A</b>    | 9,5          | -            |
| <b>RETILINK T 40</b>         | 2,5          | -            |
| <b>RETIMASTER HA 40 FAST</b> | -            | <b>12,0</b>  |
| <b>TOTAL</b>                 | <b>319,0</b> | <b>319,0</b> |
| <b>TESTES FISICOS:</b>       |              |              |

# Obteniendo estabilidad y eficiencia en el proceso



| TEMPOS /<br>PROPIEDADES           | TRADICIONAL<br>BIS F 40 A + T40 | T<br>E<br>M<br>P<br>O | T<br>E<br>M<br>P<br>E<br>R<br>A<br>T<br>U<br>R<br>A | RETIMASTER HA 40 FAST | T<br>E<br>M<br>P<br>O | T<br>E<br>M<br>P<br>E<br>R<br>A<br>T<br>U<br>R<br>A |
|-----------------------------------|---------------------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------------------------------------|
| T10                               | 1' 1"                           |                       |                                                     | 34"                   |                       |                                                     |
| T90                               | 8' 24"                          |                       |                                                     | 1' 45"                |                       |                                                     |
| △ T                               | 24,30                           |                       |                                                     | 20,30                 |                       |                                                     |
| Alongamento (%)                   | 553                             | 10'                   | 185°C                                               | 483                   | 10'                   | 160°C                                               |
| Tração (MPa)                      | 5,5                             |                       |                                                     | 6,6                   |                       |                                                     |
| Aumento Produtividade<br>REAL (%) | -                               |                       |                                                     | 30%                   |                       |                                                     |

**NORMA NBR 14633**

# Cables de energía – media tensión

| <b>POLÍMERO BASE: EPDM 100 phr</b><br><b>ACELERACIÓN - phr</b> |                             |                              |
|----------------------------------------------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| <b>MP</b>                                                      | <b>PERÓXIDO TRADICIONAL</b> | <b>RETIMASTER HA 40 FAST</b> |
| Massa contendo<br>Polímero EPDM = 32%                          | 100                         | 100                          |
| RETILOX DCP 40%                                                | 9,5                         | -                            |
| <b>RETIMASTER HA 40 FAST</b>                                   | -                           | <b>9,5</b>                   |

| <b>TESTES FISICOS:</b>     | TEMPERATURA = 180°C<br>TEMPO = 10 minutos | TEMPERATURA = 160°C<br>TEMPO = 10 minutos |
|----------------------------|-------------------------------------------|-------------------------------------------|
| Alongamento (%)            | 205                                       | 308                                       |
| Tração (N/m²)              | 9,0                                       | 8,9                                       |
| <b>GANHO PRODUTIVIDADE</b> | -                                         | <b>15%</b>                                |

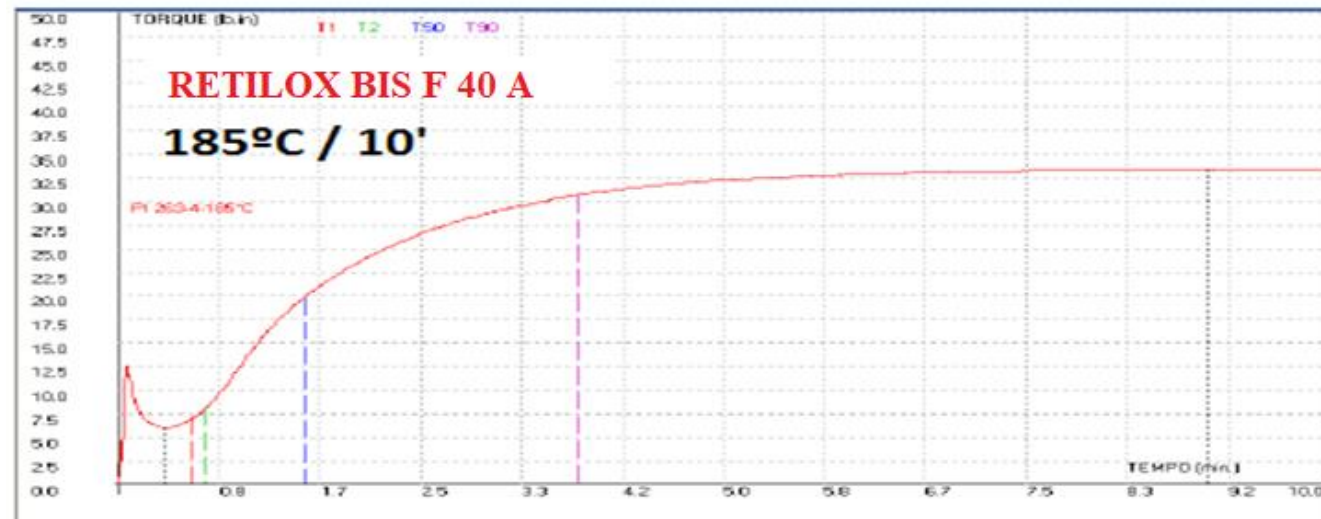
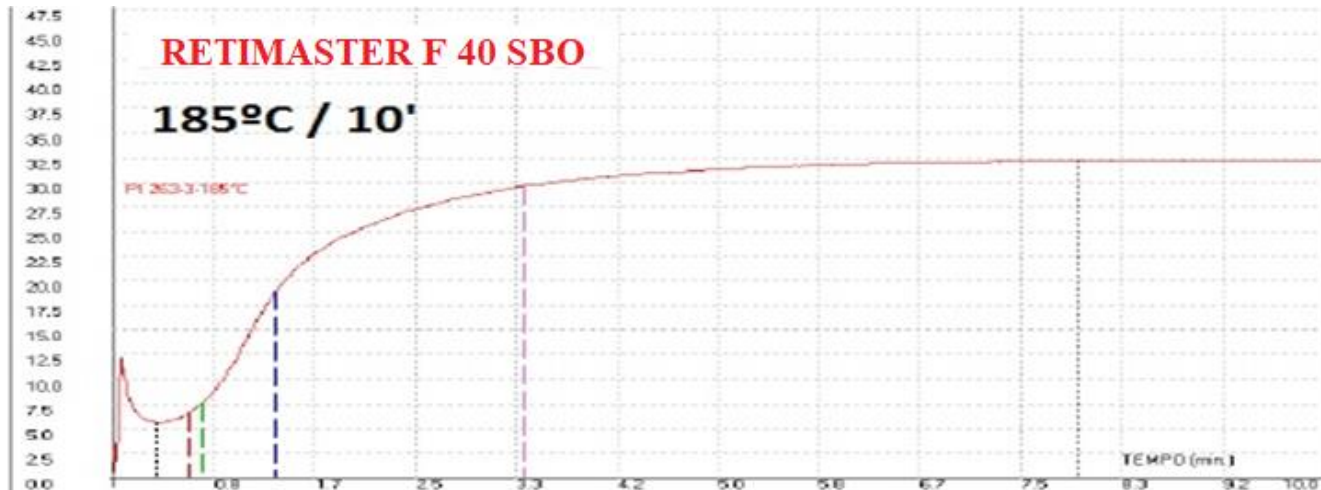
# Peróxidos Especiales – BIS Peróxido sin blooming

**RETILOX BIS F 40 A (CONVENCIONAL)**

**X**

**RETIMASTER F 40 SBO**

| COMPARATIVO BLOOMING | RETILOX BIS F 40 A | RETIMASTER F 40 SBO |
|----------------------|--------------------|---------------------|
| FORMULAÇÃO           | pHr                | pHr                 |
| EPDM                 | 100                | 100                 |
| ZnO                  | 10                 | 10                  |
| Oleo Parafinio       | 75                 | 75                  |
| Negro de Fumo 550    | 120                | 120                 |
| Cera Polietileno     | 3                  | 3                   |
| RETIMASTER F 40 SBO  | -                  | 10                  |
| Retilox Bis F 40 A   | 10                 | -                   |



| REOMETRIA       | RETIMASTER F 40 SBO | RETILOX BIS F 40 A |
|-----------------|---------------------|--------------------|
| TEMPERATURA     | 185°C               | 185°C              |
| T2              | 00:44               | 00:43              |
| T50             | 01:20               | 01:32              |
| T90             | 03:23               | 03:47              |
| TORQUE MINIMO   | 5.60                | 6.10               |
| TORQUE MÁXIMO   | 32.20               | 33.40              |
| $\Delta$ TORQUE | 26.60               | 27.30              |
| DUREZA SHORE A  | 76                  | 76                 |

## PROPIEDADES FÍSICAS - COMPARATIVO BLOOMING

| PROPIEDADES FÍSICAS             | RETIMASTER F 40 SBO | BIS F 40 A |
|---------------------------------|---------------------|------------|
| MOD 100                         | 1,75                | 1,71       |
| MOD 200                         | 3,28                | 3,17       |
| MOD 300                         | 4,47                | 4,48       |
| ELONGACIÓN (N/MM <sup>2</sup> ) | 338                 | 320        |
| D.P.C. (22hs 70°C)*             | 10,79%              | 9,52%      |
| TRACCIÓN (Mpa)                  | 4,7                 | 4,5        |

MANGUEIRA RETICULADA COM O BIS PERÓXIDO CONVENCIONAL  
(RETILOX BIS F 40 A / LUPEROX F 40 / PERKADOX 14-40)



**MANGUERA RETICULADA  
RETIMASTER F 40 SBO = SIN BLOOMING**



## Masterbatch de peróxidos especiales

Los sistemas de cura basados en peróxidos especiales como **masterbatch** fueron desarrollados para permitir la adición directa en molino abierto, además de proporcionar una rápida dispersión, incorporación y reducir el tiempo de mezclado con ganancia de productividad.

Es una solución muy conveniente que garantiza la seguridad de proceso, incluso en banbury hasta 145°C, además de garantizar la protección de los trabajadores sin la presencia de polvo en el ambiente de trabajo.

## Masterbatch de peróxidos especiales

Son 4 (cuatro) los **masterbatches** de sistemas de cura basados en peróxidos especiales, desarrollados como solución para atender temperaturas ideales de descomposición, elegidas para atender varios procesos industriales con **altas o bajas** temperaturas, siempre objetivando alta calidad y aumento de productividad.

Ejemplo práctico de uso como **masterbatch** y forma física ideal, es para el segmento de hilos y cables, donde se exige un elevado grado de calidad y pureza.

## Reticulación con peróxidos especiales

Sin embargo, los peróxidos orgánicos se encuentran entre los más importantes agentes de reticulación de hules con ninguna o baja cantidad de doble enlace.

Entre nos mismos, EPM, EPDM, acrilonitrilo hidrogenado HNBR, polietileno clorado, copolímeros de EVA y hule de silicona exigen cura a través de peróxidos orgánicos.

El uso de peróxidos especiales en compuestos con estos polímeros y diferentes aplicaciones sin embargo traen inúmeros beneficios y distintas ventajas.

## Reticulación con peróxidos especiales

De otro lado, hules con elevada insaturación como son el NR, IR, BR, SBR, NBR y CR, presentan distintas características y niveles de reticulación desde muy altos hasta bajos desempeños, estos relativos a sus estructuras y/o micro estructuras. (CIS, TRANS y VINIL)

En los hules natural y sintético, reacciones indeseables de escisión y de desproporción llevan a bajos niveles de densidad de reticulación.

## Reticulación con peróxidos especiales

En estos casos y para los más variados procesos de fabricación, diferentes y específicos sistemas basados en peróxidos especiales han sido desarrollados.

Ya en razón del alto grado de rendimiento (>10) promovido por el “butadieno”, sistemas con peróxidos especiales fueron desarrollados para lograr óptimas condiciones de seguridad de proceso y curados con excelentes propiedades físico-químicas.

# Reticulación con peróxidos especiales

Así una cuidadosa elección del sistema de cura basado en peróxidos orgánicos debe considerar no solo el polímero en cuestión, condiciones de procesamiento, su relación con el tipo de equipo y temperatura de reticulación, todos con el mismo objetivo de producir artefactos con las propiedades deseadas, con alta calidad, máximo desempeño y menor costo posible.

## Reticulación con peróxidos especiales

Sistemas de cura basados en Peróxidos Especiales, proporcionan significativa mejora en el estado de curado al reducir la D.P.C., mejorar la tracción, módulos y alargamiento con valores iguales o mayor que los curados usando peróxidos convencionales.

La mejor eficiencia del sistema de cura base peróxidos especiales también se relaciona al tipo de tercer monómero, con superior desempeño en EPDM con VNB y tipos con alto contenido de ENB ( 7 a % ).

## Reticulación con peróxidos especiales

El tipo y el dosaje de un sistema de cura basado en peróxidos especiales, dependerán del tipo de EPM o EPDM, del proceso de cura involucrado, y *de gran importancia*: restricción a ciertos ingredientes de formulación que interfieren de forma negativa en el desempeño de cualquier tipo de peróxido orgánico.

Cargas ácidas, cualquier producto químico capaz de donar hidrógenos, ciertos tipos de antioxidantes, cualquier antiozonante amínico e aceites aromáticos.

## Reticulación con peróxidos especiales

Una dosis adicional de agente de reticulación irá proporcionar un mayor número de enlaces estables tipo [C–C], mayores módulos, desarrollo de superior resistencia al envejecimiento térmico, mayor rebote y correspondiente baja deformación permanente a la compresión, pero *“siempre que se garantizar que todo el peróxido se hayan descompuesto durante la cura”*.

# Sistemas base Peróxidos Especiales Serie-AR

La producción de artefactos extruidos, empleando diferentes métodos de cura, incluso túnel de aire caliente, siempre utilizó sistemas base azufre.

Sistemas base peróxidos orgánicos “resistentes al oxígeno” (**Patente Retilox**) han aportado una revolución tecnológica que permitió un incremento de hasta 50% de productividad, además de admitiren producir perfiles coloridos (sólidos y esponjosos) con alta estabilidad de color, baja densidad y DPC<15% a costos muy competitivos.

# Sistemas RETIMASTER de peróxidos especiales

## RETIMASTER FC

**SISTEMA DE PERÓXIDOS ESPECIALES INDICADO PARA PROCESO DE CURA ULTRA RÁPIDA DE HILOS Y CABLES EN CATENARIA, CON GANHO DE 50% EN EL TIEMPO DE CURADO COMPARADO A LOS PERÓXIDOS CONVENCIONALES.**

**PUEDE SER UTILIZADO EN TÚNEL A VAPOR, CON LO MISMO GANHO DE PRODUCTIVIDAD.**

# Sistemas RETIMASTER de peróxidos especiales

## **RETIMASTER 2020**

**SISTEMA DE PERÓXIDOS ESPECIALES INDICADO PARA  
OBTENER RESISTENCIA A TEMPERATURAS >185°C**

**RECOMENDADO TAMBIÉN PARA CURA DE MEZCLAS  
NBR-PVC OBTENIENDO PROPIEDADES DE RESISTENCIA  
TÉRMICA SUPERIOR AL POLICLOROPRENO.**

# Sistemas RETIMASTER de peróxidos especiales

## **RETIMASTER PC -AR**

**SISTEMA DE PERÓXIDOS ESPECIALES INDICADO PARA PROCESO CONTINUO DE CURA EN TUNEL DE AIRE CALIENTE CON TEMPERATURAS HASTA 200°C.**

**APLICABLE EN SUSTITUCIÓN A DIFERENTES SISTEMAS DE VULCANIZACIÓN BASE AZUFRE.**

# Sistemas RETIMASTER de peróxidos especiales

## **RETIMASTER 22 SAP**

**SISTEMA DE PERÓXIDOS ESPECIALES INDICADO PARA ALTO DESEMPEÑO CON TIEMPO DE INDUCCIÓN MÁS LARGO Y MAYOR SEGURIDAD DE PROCESO.**

**EL SISTEMA PRESENTA MENOR POLARIDAD, LO QUE PROPORCIONA BUENA COMPATIBILIDAD CON LA GRAN MAYORÍA DE ELASTÓMEROS, INCLUSO FLÚOR ELASTÓMEROS.**

# Ventajas de los nuevos sistemas especiales

Además de proporcionar mayor desempeño con mayor densidad de reticulación, los nuevos sistemas de cura base peróxidos especiales tienen demostrado ventajas comparado a los peróxidos convencionales:

- **Mayor resistencia a la tracción, módulo y dureza**
- **Mayor resistencia a la abrasión y al desgarre**
- **Mayor elasticidad (rebote)**
- **Mejor resistencia al aceite y al combustible**
- **Mejor envejecimiento térmico**
- **Menor deformación permanente**

## Ventajas de los nuevos sistemas para **EPR** y **EPT**

- **Mayor productividad con ciclos más cortos**
- **Mayor resistencia al calor y envejecimiento**
- **Menor deformación permanente a la compresión DPC**
- **Permite cura en aire caliente**
- **Eficiente en artefactos sólidos y esponjosos**
- **Mejor estabilidad de color**
- **Libre de afloramiento (blooming)**
- **Libre de polvo durante todo el proceso - RETIMASTER**
- **Más fácil de reciclar**

Debido sus particulares características y propiedades, los cauchos EPM y EPDM son actualmente elastómeros aplicables en inúmeras aplicaciones, así cuando adecuadamente reticulados con peróxidos orgánicos tienen sus más importantes propiedades aumentadas.

Presentan gran facilidad de procesamiento con excelente rendimiento, ciclos más cortos tanto de mezclado como en los procesos de conformación, pues soporta elevadas temperaturas resultando en óptimos ahorros de costos.

Así, explotar estos potenciales con peróxidos orgánicos y sistemas especiales es, sin duda, una opción inevitable en lo que Retilox ha estado trabajando hace 27 años.

# MUCHAS GRACIAS

Correo electrónico:

[dangelo@retilox.com.br](mailto:dangelo@retilox.com.br) / [bruno@retilox.com.br](mailto:bruno@retilox.com.br)

Sitio: [www.retilox.com.br](http://www.retilox.com.br)

Fono: (+ 55 11) 4705 – 9460

São Paulo - Brasil