



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(21) PI 0823274-1 A2



(22) Data do Depósito: 21/08/2008

(43) Data da Publicação Nacional: 18/08/2020

(54) **Título:** PERÓXIDOS ORGÂNICOS RESISTENTES AO OXIGÊNIO PARA RETICULAÇÃO/CURA E SEU USO NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO CONTÍNUA EM TÚNEL DE AR QUENTE

(51) **Int. Cl.:** C08L 23/00.

(71) **Depositante(es):** RETILOX QUÍMICA ESPECIAL LTDA.

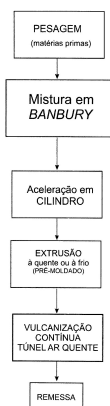
(72) **Inventor(es):** ANTONIO D'ANGELO.

(86) **Pedido PCT:** PCT IB2008053363 de 21/08/2008

(87) **Publicação PCT:** WO 2010/020835 de 25/02/2010

(85) **Data da Fase Nacional:** 21/02/2011

(57) **Resumo:** PERÓXIDOS ORGÂNICOS RESISTENTES AO OXIGÊNIO PARA RETICULAÇÃO/CURA E SEU USO NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO CONTÍNUA EM TÚNEL DE AR QUENTE. O presente pedido refere-se a peróxidos orgânicos da classe Dialcil, Peresteres, Perke-tais, e Dialquil, que foram modificados, para resistirem ao oxigênio, destinados à utilização no processo de produção de Fios e Cabos de Energia, Perfis, flocados, compactos e esponjosos, utilizados para montagem de guarnições de portas, porta malas e janelas na indústria automobilística e na construção civil, e também do processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio, na qual serão aplicados os peróxidos orgânicos modificados.



## PERÓXIDOS ORGÂNICOS RESISTENTES AO OXIGÊNIO PARA RETICULAÇÃO/CURA E SEU USO NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO CONTÍNUA EM TÚNEL DE AR QUENTE.

### INTRODUÇÃO

5 O presente pedido refere-se a peróxidos orgânicos da classe Dialcil, Peresteres, Perketais, e Dialquil, que foram modificados, para resistirem ao oxigênio, destinados à utilização no processo de produção de Fios e Cabos de Energia, além de Perfis, flocados, compactos e esponjosos, utilizados para montagem de guarnições de portas, porta malas e janelas pela industria automobilística e na construção civil, e também do processo de  
10 Vulcanização Contínua em Túnel de Ar Quente, na presença de oxigênio, na qual serão aplicados os peróxidos orgânicos modificados.

Esta invenção foi desenvolvida ao longo de uma década de pesquisas e desenvolvimentos, laboratoriais e industriais e esta embasada em cinco (5) aspectos básicos e fundamentais;

15 1-) Pesquisa e desenvolvimento de Peróxidos Orgânicos Especialmente Modificados, da classe química; Dialcil, Peresteres, Perketais, e Dialquil, que fossem resistentes ao oxigênio molecular, presente no processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, pois os peróxidos orgânicos convencionais, das mesmas classes químicas, não resistem, pois sofrem a clivagem. ( a superfície fica pegajosa )

20 2-) Foram pesquisadas as adequações referentes aos melhores componentes que podem ser utilizados nas formulações, desde de os mais variados tipos de polímeros, saturados ou insaturados e suas blendas, bem como óleos, auxiliares de processo, dessecantes, antioxidantes, e dos peróxidos orgânicos modificados mais adequados em função das temperaturas de processo.

25 3-) Foram testados e verificados os diversos tipos de extrusoras, em relação ao comprimento das mesmas, velocidade de extrusão, temperaturas e resfriamento.

4-) Foram estudadas as matrizes utilizadas na produção dos mais diferentes tipos e espessura dos perfis.

30 5-) Foi realizado amplo estudo e verificações industriais quanto ao melhoramento e otimização nos vários tipos processos de vulcanização contínua em túnel

de ar quente, em relação à velocidade, temperaturas, zonas de aquecimento, mesclas dos sistemas de cura como utilização de Micro Ondas conjuntamente ao processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente.

5 Após todos esses ajustes, que chamamos de 5 fases do desenvolvimento do projeto chegou-se ao objetivo que baliza esta solicitação de patente pois se conseguiu a almejada e inédita ausência da clivagem ou pegajosidade, na superfície do composto vulcanizado, pelo processo descrito com a comprovação da eficácia dos Peróxidos Orgânicos Modificados, resistentes ao oxigênio.

10 O sucesso obtido em todos os testes industriais foi assegurada pela interação da formulação do composto com a aceleração realizada através destes novos peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio.

Foi fundamental o perfeito ajuste da formulação do composto, o ajuste do processo de vulcanização contínua, em túnel de ar quente, em presença de oxigênio, pois permitiu superar o conceito da inviabilidade da cura peroxídica, em presença de oxigênio molecular.

15 Esta tecnologia substitui, com vantagens, o sistema convencional de vulcanização via enxofre e aceleradores, até agora utilizado no processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio.

## **FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO**

20 Os compostos formulados e estruturados a base de diversos polímeros e suas blendas, mais adiante relacionados, foram acelerados com estes novos peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio, que são doadores de radicais livres, a seguir foram extrudados, em extrusoras com diversos comprimentos com ( LD de 1 a 22 metros ), vulcanizados pelo processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio, nos mais diversos tipos e tamanhos de túneis de vulcanização ( de 12 a 50 metros de comprimento ) e nas mais diversas temperaturas de vulcanização de 120°C a 400°C seja em túnel aquecido por óleo térmico que por resistências elétricas onde ocorre a reticulação/cura do composto ( ligação ou crosslinking ).

## RETICULAÇÃO / CURA OU LIGAÇÃO VIA PERÓXIDOS

**C - R - C    ou    C - C modificado**

Substitui a vulcanização/cura convencional, via enxofre e aceleradores, por ter maior força de ligação;

5

### VULCANIZAÇÃO CONVENCIONAL

**C - S    ou    C - s - C**

O oxigênio molecular, por um longo tempo foi considerado prejudicial na cura peroxídica, exceto no sistema usado na vulcanização contínua, em Túnel de ar quente, do polímero a base de silicone, quando se utiliza o peróxido a base de diclorobenzoila a 50%.

10

Esta invenção descreve o processo de vulcanização e os peróxidos orgânicos especialmente modificados, com diferentes aditivos, para resistirem ao oxigênio, de maneira a se evitar a clivagem nos vários compostos de borracha, vulcanizados em túnel de ar quente.

15

Esta Inovação tecnológica vem sendo desenvolvida há mais de uma década e pode ser aplicada nas indústrias transformadora de borracha e plástico, na reticulação/cura de diversos polímeros; EPDM - Etileno Propileno Dieno ( terpolímero) EPM - Etileno propileno (Copolímero ), NBR - Butadieno Acrilonitrila, SBR - Estireno Butadieno, SSBR - Estireno Butadieno ( por solução ) CPE - Polietileno Clorado, CSM - Polietileno CloroSulfonado, CR - Policloropreno ( Neoprene ), E.V.A - Etileno Vinil Acetato, PEBD - Polietileno de Baixa Densidade, PEAD - Polietileno de Alta Densidade, POE - Polietileno Octeno ( Engage ) e suas blendas.

20

A invenção destes peróxidos orgânicos modificados, e o aperfeiçoamento do processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, permite a utilização destas tecnologias de forma inédita na fabricação dos seguintes artefatos; FIOS E CABOS DE ENERGIA, PERFIS PARA GUARNIÇÕES, MANGUEIRAS, TUBOS, DEBRUNS , etc, a base de vários polímeros saturados e insaturados, já citados e suas blendas, sem que ocorra o fenômeno da pegajosidade, clivagem na superfície dos artefatos.

25

Esta técnica inovadora em contraposição aos sistemas tradicionais baseados na cura com enxofre e aceleradores, traz como vantagem as características finais dos artefatos,

tais como: propriedades mecânicas melhoradas, melhora significativa na deformação permanente à compressão e principalmente envelhecimento térmico.

### ESTADO DA TÉCNICA

Há patentes que usam vários compostos que recobrem fisicamente a superfície dos elastômeros vulcanizáveis de modo a evitar a ação do oxigênio.

P. ex.: Patente americana nº US 4.439.388 que descreve o uso de ácido bórico como sendo um tratamento anterior a cura com ar quente. Esta técnica de recobrimento é trabalhosa já que tem que ser removido e descartado após a reação de crosslinking ter sido concluída.

A patente americana nº US 4.983.685 descreve o uso de compostos de aceleradores escolhidos entre as seguintes classes: (a) compostos de imidazol, (b) compostos a base de tiureia, (c) compostos de tiazol, (d) compostos de tiuram, (e) compostos de ditiocarbonato, (f) compostos fenólicos, (g) compostos de triazóis e (h) compostos de aminas que são aceleradores para vulcanização com enxofre com presença opcional de antioxidantes, compostos anti-degradantes e similares utilizados na vulcanização de elastômeros para diminuir a ação do oxigênio na superfície dos compostos vulcanizados com peróxidos.

Entre os ingredientes opcionais são sugeridos para inclusão nas formulações no caso para aumentar o crosslinking está o N,N'-M-Fenileno bismaleimida.

Não há menção que este composto de bismaleimida possa fornecer um efeito apreciável na estabilidade de certos compostos através da diminuição de pegajosidade durante a cura com peróxidos que ao se decompor fornece radical livre, na presença de oxigênio molecular.

O uso de vários aceleradores e enxofre, com peróxido, em particular, fornece uma redução de pegajosidade na superfície dos polímeros curados com peróxido, contudo as propriedades físicas caem, principalmente o que mais se requer pela indústria que é o DPC ou compression set.

Não é mencionado na patente americana nº US 4.983.685 que elastômeros de silicone bismaleimidadas e biscitraconimidadas da presente invenção sejam usados em combinações com antiozonantes que realizem a vulcanização com enxofre e antioxidantes e/ou polímeros de polisulfeto em curas com radicais livres sem pegajosidade na superfície

e propriedades físicas melhoradas aconteçam resultantes dos materiais mencionados, e somente em casos particulares esse efeito acontece.

5 A patente americana nº US 4.334.043 mostra que o uso do tratamento superficial dos compostos poliméricos por sais metálicos orgânicos, inorgânicos ou lantanídeos.

Informa que na superfície dos compostos curados com peróxido convencionais a ausência de pegajosidade. Outros meios de controlar a clivagem não são mencionados exceto as técnicas previamente conhecidas que eliminam o contato com o ar na superfície da borracha.

10 Alguns autores declaram que o uso de enxofre elemental afeta negativamente as propriedades físicas finais dos elastômeros curados, do ponto de vista da cura com enxofre, comparativamente a cura peroxídica.

15 A patente americana nº US 4.575.552 alega que o uso de combinações específicas de antioxidantes fenólicos, sais metálicos de ditilcarbamatos e m-fenileno-dimelaimida fornecem um polímero vulcanizado com peróxido com estabilidade térmica e hidrolítica para aplicações geotérmicas, mas não há menção da presença do ar quente e inibição da pegajosidade da superfície.

20 O pedido de patente US 20040180985 relata a ausência de pegajosidade em polímero à base de silicone, curados com peróxidos orgânicos, em presença de ar, mas não é apresentada como uma solução ou tecnologia para o processo de vulcanização continua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio.

#### PUBLICAÇÕES RELEVANTES

A seguir esta relacionado algumas referencias bibliográficas;

- 25
- Continous Vulcanizing Systems for Rubber and XLPE Cables
  - Compounding for continous Curing – By M.A.Schoen Beck - Akron Rubber
  - Compounding elastomers for continous curing – Rubber World april 1983
  - Continous Vulcanization of Rubber – by Ven L. Lue
  - The continous Vulcanizing Extruded articles continously – Bayer do
- 30 Brasil

Nenhuma das referencias até aqui indicadas, isoladamente ou em combinação, sugere a solução que o requerente requer, ou seja; a inovação da tecnologia de peróxido orgânicos modificados resistentes ao oxigênio, e sua inédita aplicação no processo de vulcanização continua em túnel de ar quente, em presença de oxigênio, sem que ocorra o fenômeno da clivagem na superfície dos artefatos reticulados/curados.

### **BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS**

A FIG. 1 ilustra um fluxograma de validação da tecnologia no processo de vulcanização continua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio

A FIG. 2 mostra um esquema de processamento e obtenção dos corpos de prova.

A FIG. 3 exhibe um fluxograma em blocos do processo em túnel de ar quente.

### **DESCRIÇÃO DETALHADA DA INVENÇÃO**

A pesquisa e o desenvolvimento deste invento, iniciou-se com a tentativa da utilização dos peróxidos orgânicos convencionais, das classes; dialquil, dialcil, peresteres e perketais, doadores de radicais livres, na aceleração de compostos a base de EPDM – etileno propileno dieno (terceiro monômero), polímero mais utilizado em compostos extrudados para a produção de perfis compactos e esponjados, fabricados pelo processo de vulcanização continua em túnel; de ar quente, na presença de oxigênio, em substituição do sistema de cura convencional a base de enxofre e aceleradores, mas que não resultava em uma peça bem vulcanizada, pois não se atingia boas características físicas e ocorria o fenômeno da clivagem (pegajosidade na superfície do artefato.)

A partir desse ponto inicio-se o estudo das reações químicas, obtidas através das modificações nos tipos de peróxidos orgânicos convencionais, da classe Dialquil, Dialcil, Peresteres e Perketais, com vários aditivos, objetivando a maior resistência ao oxigênio molecular, e para que atuem de forma mais eficaz como fonte doadora de radicais livres á cadeia polimérica, e uma maior resistência a pegajosidade superficial dos artefatos com melhor performance na vulcanização continua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio, com a introdução de outros radicais de ligação na cadeia molecular dos vários polímero descritos; tipo C – R – C.

## FUNCIONAMENTO DO INVENTO

Para validar esta invenção foram preparados diversos compostos produzidos a base dos vários polímeros já citados, os ingredientes definidos, e estes compostos foram pesados, misturados em misturador fechado, tipo Banbury, acelerados, em misturador  
5 aberto tipo calandra de dois rolos, com os diversos peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio.

Na seqüência do processo, foram extrudados, nos diversos tipos de extrusoras, com diversos diâmetros, temperatura de processo, comprimento, matrizes e velocidade, para a produção do pré-moldado, após isso foram e de acordo com a matriz, sendo  
10 vulcanizados pelo processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio.

As temperaturas utilizadas variaram em função do tipo de peróxido utilizado, permitindo a obtenção de um grau e estado de reticulação/cura, excelente, sem a ocorrência da pegajosidade na superfície externa do perfil, verificando que as propriedades finais  
15 atendiam e estavam de acordo com normativas e especificações de mercado, conforme testes comparativos descritos no decorrer deste documento.

Com base na FIG. 1, descreve-se abaixo as etapas do processo para se obter perfis flocados, compactos e esfnjosos através do processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio.

### 20 E.1 - Pesagem

A pesagem das matérias-primas é realizada em sala própria para este fim, evitando-se, desta maneira, a contaminação dos produtos. Ela é a primeira etapa do processo no qual deve ser realizado com a seqüência correta conforme a ficha de produção e com exatidão, já que qualquer falha pode interferir no resultado final do artefato de  
25 borracha.

### E. 2 - Processamento de mistura em banbury

Basicamente o Banbury é misturador fechado, consiste de uma câmara cujas paredes estão controladas através de um complexo sistema de engrenagens e motores elétricos. Existe um êmbolo hidráulico, localizado dentro da garganta da máquina,

destinado a manter a mistura sob pressão, preenchendo todos os vazios da câmara, o que concorre para uma boa dispersão dos ingredientes e elastômeros.

O amassamento onde a massa sofre a ação de cisalhamento dos rotores contra as paredes da câmara, quando é arrastado para o espaço entre os dois rotores, como os rotores giram a diferentes velocidades (fricção).

Os compostos a base dos polímeros já citados, mas principalmente à base de EPDM – Etileno Propileno Dieno , são processados em Banbury, principalmente quando a fórmula/receita contém elevados teores de cargas e plastificantes.

Para ciclos curtos de mistura, o sistema invertido upside-down é o mais comumente empregado.

O sistema upside-down consiste em alimentar o Banbury (vazio) com as cargas, plastificantes, auxiliares de processo e ativadores, baixar o pilão e misturar por aproximadamente 1 minuto em seguida, recuar o pilão, adicionar o polímero, baixar o pilão e processar a mistura por mais 4 a 5 minutos.

Se o equipamento permitir um perfeito controle da temperatura, e o composto estiver com boa segurança de processamento, os Peróxidos Orgânicos Modificados, chamados de agentes de vulcanização, poderão ser adicionados diretamente no Banbury a temperaturas de até 150°C, pois já esta inclusa nesta tecnologia os tipos peróxidos orgânicos modificados com maior segurança de scorch.

Caso a temperatura do Banbury seja superior a 150°C, a aceleração da massa deve ser realizada em misturadores abertos, calandras ou cilindros de 2 rolos, a temperaturas entre 90 e 150°C para que não ocorra a pré cura da massa.

### **E.3 - Processamento de aceleração em misturador aberto (cilindro)**

Historicamente, o cilindro (misturador aberto), foi a primeira máquina de mistura utilizada na indústria de borracha sendo constituído basicamente, de dois cilindros metálicos, de alta dureza, dispostos horizontalmente, que giram em sentidos opostos, com velocidade periféricas diferentes, sobre os quais coloca-se a borracha e os ingredientes para serem misturados, é utilizado, muitas vezes, como substituto dos misturados fechados, porém sua maior utilidade é: homogeneização , pré- aquecimento , laminação e aceleração.

**E. - 4 - Conformação de artefatos de Polímeros Saturados ou Insaturados.**

Com o desenvolvimento de novas tecnologias na produção de artefatos de borracha, surgiram as necessidades de adequação da conformação de compostos para atender a demanda produtiva.

5 Dentro as novas tecnologias podemos destacar o emprego de controladores periféricos na extrusão.

As extrusoras são máquinas que pressionam o composto elastomérico através de um orifício ou matriz produzindo uma tira de material com determinada figura, a matriz apresenta vários tamanhos para melhor se encaixar na aplicação da qual está submetida.

10 A extrusora de rosca é a mais utilizada e compreende uma boca de alimentação, de uma rosca que opera num corpo cilíndrico com camisa para circulação de água, de um cabeçote e de uma matriz, de onde sai a massa pré-conformada, já com o desenho definitivo.

15 A rosca gira por intermédio de um motor elétrico com engrenagens de redução e empurra o composto através do cilindro dentro do cabeçote onde gera uma pressão, a qual é aliviada pela passagem do material através da matriz, formando o perfil desejado. Este tipo de extrusora é destinado à operação contínua e pode ser alimentada manualmente ou automaticamente.

20 A pré-formação do artefato consiste em pré -moldar o composto antes da cura, isto é, dar forma prévia ao artefato antes da moldagem final. Este processo tem como finalidade aproximar ao máximo o volume do composto a ser moldado com o volume do artefato, evitando com isso, desperdícios do composto e mantendo constância dimensional do artefato.

#### **E. - 5 Sistema de vulcanização contínua (túnel de ar quente).**

25 A vulcanização contínua de um composto de borracha não é um processo particularmente novo, já que vem sendo utilizado há muito tempo na indústria de fios e cabos, são cinco os sistemas de vulcanização contínua mais comuns hoje em dia:

Túnel de Ar Quente,

Vulcanização Em Tubo de Vapor.

Meio líquido de cura,

30 Leito Fluidizado

Microonda de Alta Frequência

Nota-se que todos esses sistemas não usam molde, portanto, o produto deve ser formado e permanecer dimensionalmente estável antes da cura.

Com exceção do sistema de vulcanização em tubo de vapor, todos os outros sistemas atuam na pressão atmosférica.

5 A inovadora tecnologia de peróxido orgânicos modificados foram especialmente desenvolvidos para utilização no processo túnel de ar quente, que é um forno essencialmente aberto (túnel) no qual circula ar quente.

Este túnel é revestido por uma camisa a qual aquece o ar interno por meio de transporte de calor pelo óleo térmico que circula na camisa, no qual a peça a ser vulcanizada percorre esta câmara por meio de uma esteira interna.

O óleo interno que é aquecido por meio de aquecedor, é circulado entre a linha do túnel e retornado para o aquecedor térmico, do qual é aquecido havendo somente perda de energia, já que não há troca de massa, somente troca térmica.

Existem alguns túneis de ar quente aquecidos por resistência elétrica.

15 A velocidade da qual os artigos se movem dentro do túnel e a velocidade de cura dos compostos tem que ser ajustada em relação ao comprimento do túnel.

De maneira geral, a vulcanização pode ser acelerada pelo simples aumento da temperatura, se a espessura do perfil permitir e a velocidade da extrusora acompanhar porque os novos peróxidos orgânicos modificados e apresentados nesta tecnologia não são atacados pelo oxigênio molecular.

A temperatura de vulcanização pode ser elevada quando trabalhada com elastômeros altamente resistentes ao ataque do oxigênio, como é o caso do EPDM. Este pode ser vulcanizado em túnel de ar quente a uma temperatura superior a 250°C.

25 Geralmente no final da linha do túnel encontra-se um tanque com água, no qual o perfilado leva um choque térmico assim que sai do túnel altamente quente, pode-se observar na figura 3 Após o choque, o perfilado é levado ao corte, a embalagem e é liberado para estocagem

## FORMULAÇÕES

30 O inventor apresenta nesta seção as formulações utilizadas para comprovar a eficiência da reticulação/cura dos peróxidos orgânicos modificados resistentes à presença de oxigênio molecular, no processo de vulcanização continua em túnel de ar quente.

A formulação (A) é uma composição utilizada com a aceleração no sistema convencional, via enxofre e aceleradores, em túnel de ar quente, conforme a Tabela 3.1 e a formulação (B) é uma composição utilizada no sistema de reticulação a base de peróxido orgânico modificado, resistentes ao oxigênio, conforme as tabelas abaixo, ambas sendo realizadas em banburys de 43 litros de capacidade.

Tabela E.6. 1 – Formulação de EPDM, acelerada pelo sistema convencional (enxofre e doadores).

<b>Formulação (A ) Convencional</b>	<b>PHR</b>	<b>PHR</b>
ETILENO-PROPILENO-DIENO	100	
ÓXIDO DE ZINCO	1	10
CARGAS MINERAIS	50	280
ÓLEO PARAFINICO	40	240
ÁCIDO ESTEÁRICO	10	250
CERA DE POLIETILENO	1	5
ÓXIDO DE CÁLCIO	1	5
ENXOFRE	3	15
MBT	0,3	2,5
TMTD	0,5	1,5
ZBDC	0,2	1,3
MBT	0,1	1
DPG	0,3	2

Tabela E.6.2– Formulação de EPDM, acelerada com Peróxido Orgânico Modificado

<b>Formulação (B )</b>	<b>PHR</b>	<b>PHR</b>
ETILENO-PROPILENO-DIENO	100	
ÓXIDO DE ZINCO	3	15
NEGRO DE FUMO	30	280
CARGAS MINERAIS	40	220

ÓLEO PARAFINICO	10	120
CERA DE POLIETILENO	1	10
DESSECANTE ou ÓXIDO DE CÁLCIO	3	15
PERÓXIDO ORGÂNICO MODIFICADO RETILOX / AR	3	20
Outros aditivos	0,2	6

As formulas com peróxido orgânicos modificados resistentes ao oxigênio são nitidamente mais enxutas, utiliza-se bem menos ingredientes.

#### Classificação dos Polímeros

Os polímeros saturados ou insaturados podem se classificados em plastômeros e elastômeros, sendo que os plastômeros ou plásticos, se subdividem em termoplásticos e termofixos. Os elastômeros são polímeros que a temperatura ambiente podem ser deformados repetidamente à pelo menos duas vezes o seu comprimento original. Retirado o esforço, devem voltar ao seu tamanho original. Os termoplásticos são plásticos com capacidade de amolecer e fluir quando sujeitos a um aumento de temperatura e pressão. Quando são retirados desse processo, se solidificam em produtos com forma definida.

Novas aplicações de temperatura e pressão produzem o mesmo efeito de amolecimento e fluxo. Essa alteração é uma transformação física reversível, portanto são recicláveis. Os termofixos são plásticos que com aquecimento amolecem uma vez, sofrendo um processo de cura (transformação química irreversível), tornando-se rígidos. Posteriores aquecimentos não alteram mais o seu estado físico. Após a cura se tornam infusíveis e insolúveis.

#### Polímeros Utilizados Etileno-Propileno-Dieno (EPDM)

Ao que se conhece, a história dos elastômeros de Etileno-Propileno foi dada pela descoberta de uma nova classe de catalisadores à base de Alumínio-Vanádio, descoberta pelo pesquisador Karl Ziegler.

Um significativo passo para a indústria da borracha foi o trabalho de Giulio Natta, utilizando a mesma classe de catalisadoras conseguindo um sistema capaz de produzir copolímeros de Etileno-Propileno amorfos com características elastoméricas.

5 As primeiras produções de copolímeros de Etileno-Propileno, em larga escala para comercialização ao mercado de borracha datam do início dos anos 60, em que, na época os produtores eram as empresas: Exxon, Enichem, E.I. Du Pont de Nemours e Uniroyal. Nos seguintes 20 anos, diversos outros produtores instalaram suas plantas, explorando um constante crescimento do mercado, que vem se expandindo até os dias atuais.

10 As principais características que tornam interessante o uso dos EPDM / EPM, nos setores; automotivo, cabos de energia, e outros, onde a performance técnica dos artefatos versus preço, são fatores determinantes; são as excelentes propriedades de resistência ao calor, envelhecimento, resistências mecânicas, resistência ao ozônio e à oxidação e resistência dielétrica.

15 A estrutura molecular principal dos polímeros de Etileno-Propileno, de origem hidrocarbônica, apresenta cadeias completamente saturadas, ou seja, sem nenhuma dupla-ligação; o que permite a este tipo de borracha oferecer uma excelente resistência ao ozônio.

É excelente também para resistência ao calor, à oxidação, e a fluídos polares. O polímero EPDM, apresenta uma pequena insaturação (duplas-ligações) residual, encontrada perifericamente à cadeia molecular principal e é esta insaturação pendente que  
20 conduz a vulcanização por meio de enxofre, mais os aceleradores.

Estes polímeros podem ser blendados (misturados) a outros tipos de polímeros já descritos.

Neste pedido de patente será direcionado para o mercado produtor de  
25 perfilados técnicos de borracha, sendo conhecidos comercialmente por "Perfil", assim como os Cabos Elétricos, Dutos e outros artefatos já descritos.

O Perfil tem muitas áreas de aplicação, como, por exemplo, porta de automóveis entre a carroceria e a portas, porta malas e janelas de automóveis, como guarnição de vidro na construção civil, perfis utilizados em pontes, entre outras inúmeras  
30 aplicações,

O Perfil técnico para esta utilização segue uma especificação muito rigorosa, na qual a montadora que utilizará este perfil aplica às indústrias de borracha produtoras de

perfis, sendo este um artefato cuja sua exposição a ações da natureza é extremamente alta, devido à poluição das cidades metropolitanas, as chuvas ácidas, o ozônio e todos os intemperismo que a natureza oferece, para garantir uma boa qualidade deste produto, as montadoras impõem rigorosas especificações seguindo a norma ASTM D 2000.

5           Devido ao ataque do oxigênio do ar e do ozônio é exigido na especificação a utilização de EPDM - Etileno – Propileno – Dieno (como terceiro monomero) , podendo contudo se utilizar de EPM – Etileno Propileno Copolímero, assim como de uma ampla gama de polímeros SATURADOS e INSATURADOS e suas blendas como já descritos.

10           As propriedades físicas assim como dureza, tensão de ruptura e deformação permanente são estabelecidas por uma especificação interna da própria montadora, ou de outros segmentos industrias como cabos de energia , perfis para a construção civil etc., a propriedade da qual elas dão maior ênfase, é a deformação permanente, resistência ao calor, já que alguns perfis são utilizados em portas de ônibus e se expõem em compressão constantemente.

15           O perfil é um artefato com um tamanho muito extenso, já que este tem que envolver toda a estrutura das portas do ônibus, este era um grande problema para a indústria de borracha, já que não era economicamente viável a utilização do sistema de prensagem para a reticulação da borracha, e para viabilizar economicamente o processo os perfis começaram a ser fabricados por um sistema de vulcanização continua, em túnel de ar  
20           quente, com a presença de oxigênio.

          Porém neste processo encontram-se várias dificuldades, uma delas é não vulcanização ideal do perfil quando se utiliza o sistema convencional de vulcanização, no qual interfere grandiosamente nos resultados principalmente da deformação permanente obrigando as montadoras a aceitarem produtos sob desvio por estarem fora do  
25           especificado.

#### Cargas

          Os negros de fumo são as cargas reforçantes mais comumente usadas em compostos para produção de artefatos de cor preta, muito embora, a mistura de negro de fumo com as cargas minerais, também é bastante empregada pelas indústrias de artefatos  
30           vulcanizados, as cargas minerais como: sílicas, caulins (silicato de alumínio), carbonato de

cálcio, talco industrial, alumina hidratada entre outras, também são comumente usadas em compostos de EPDM.

As cargas minerais são largamente usadas em compostos para produção de artefatos de cores claras, ou em conjunto com negro de fumo, tendo como função básica a da redução de custos, porém, também auxiliam na processabilidade dos compostos, encontra-se a utilização de apenas uma carga mineral como reforçante branca, as sílicas precipitadas são as mais usadas nos compostos de EPDM, sendo que, quando é empregado o enxofre como agente de cura, a combinação de sílica com silano, oferecem ao artefatos vulcanizados com superior propriedades mecânicas.

De maneira geral, as cargas minerais proporcionam nos compostos de EPDM (se comparado com as propriedades oferecidas pelos negros de fumo), baixos módulos, alto alongamento, baixa resiliência e alta deformação permanente à compressão, por outro lado, observa-se maior facilidade de processamento, melhor isolamento elétrico e menor custo dos compostos.

As duas formulações do trabalho estão utilizando dois tipos de cargas: o negro de fumo (carga reforçante) e o Silicato de Alumínio mais conhecido nas indústrias de borracha como Caulim (carga de enchimento).

#### Plastificantes

Os plastificantes para compostos de EPDM derivados de petróleo são os mais comumente usados em compostos de EPDM, os óleos parafínicos e naftênicos são os tipos de maior compatibilidade com o copolímero de EPDM, por isso, são os tipos mais largamente usados, já os plastificantes aromáticos raramente são usados. Os plastificantes naftênicos, embora apresentem boa compatibilidade com os EPDM, são bastante voláteis a altas temperaturas o que exige uma cuidadosa seleção de uso. A volatilidade pode ser melhorada se combinados os óleos naftênicos com óleos parafínicos na composição, já que os plastificantes parafínicos são menos voláteis em altas temperaturas, tanto no processamento quanto de aplicação do artefato vulcanizado, permite a incorporação de altos volumes ao composto, e ainda, oferecem aos artefatos vulcanizados menor deformação permanente à compressão que uma das especificações mais solicitadas na área de perfil técnico de borracha, este é o motivo do qual utiliza-se este tipo de plastificante em nas formulações bases (óleo parafínico).

### Auxiliares de Processo

Os Auxiliares de processo para compostos em Polímeros, como os de EPDM apresentam grandes facilidades de processamento, seja de mistura do composto ou de conformação dos artefatos. Porém como a precaução devido a grande quantidade de carga  
5 contida nas formulações, foram adicionados três PHR de cera de polietileno como auxiliar de processo para melhorar o fluxo e o acabamento superficial.

### **VANTAGENS**

As vantagens desta tecnologia, via peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio, quando utilizada na Reticulação / Cura de Polímeros no Processo  
10 de Vulcanização Contínua em Túnel de Ar Quente, para a produção de perfis são:

A) incorpora alta velocidade de cura, maior produtividade,

B) maior segurança de processo em relação a aceleração convencional, via enxofre e aceleradores, pois evita-se o fenômeno de perda de massa por pré -  
vulcanização.

15 C) Melhores propriedades Físicas

D) Reduz muitos ingredientes da formulação

As propriedades físicas assim como dureza, tensão de ruptura e deformação permanente são estabelecidas por uma especificação interna da própria montadora, ou de outros segmentos industriais como cabos de energia, perfis para a construção civil etc., a  
20 propriedade da qual dão maior ênfase, é a deformação permanente, já que os perfis são utilizados em portas de ônibus e se expõem à compressão constantemente.

As outras vantagens obtidas no processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente na presença de oxigênio decorrentes da adoção destas novas tecnologias são: Maior produtividade, Ausência de Nitrosaminas, (toxicidade), permite a utilização de  
25 blendas poliméricas, a produção de artefatos compactos e esponjados, artefatos coloridos e a reciclabilidade das sobras dos artefatos reticulados/curados, reduzindo custos e protegendo o meio ambiente.

As massas aceleradas com estes peróxidos orgânicos modificados podem ser armazenadas por meses sem que ocorra a pré cura, diferentemente do que ocorre na  
30 vulcanização convencional via enxofre e aceleradores, pois a massa pode pré-vulcanizar.

Os Peróxidos Orgânicos Modificados permitem a reticulação/cura de Polímeros saturados e insaturados, com maior força de ligação, em relação a qualquer dos sistemas de vulcanização via enxofre e aceleradores, fato este que dá maior flexibilidade ao formulador e a quem especifica o artefato final.

5 Os peróxidos Orgânicos modificados resistentes ao oxigênio, conferem um scorch seguro, podendo ser adicionado à mistura no Banbury (equipamento de mistura da massa que pode chegar a operar a altíssimas temperaturas).

Melhora as propriedades físicas do artefato vulcanizado, comparativamente a vulcanização com Enxofre e aceleradores, pois esta é muito mais antiga, mas que já chegou  
10 ao extremo da sofisticação e aperfeiçoamento.

O advento do invento de peróxidos orgânicos resistentes ao oxigênio, e da melhoria do processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente, objeto de pedido de patente, melhora grandiosamente estas e outras propriedades físicas, dos artefatos produzidos, superando em qualidade, produtividade e toxicidade o atual sistema de  
15 vulcanização convencional, via enxofre e aceleradores.

Esta tecnologia inovadora de peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio, resolve definitivamente o fenômeno da pegajosidade que ocorria na superfície das peças, pelo ataque do oxigênio, nos artefatos produzidos pelo processo de vulcanização contínua, em túnel de ar quente, nas vezes que se tentou utilizar peróxidos orgânicos  
20 convencionais ; da classe dialquil, dialcil, peresteres e perketais.

#### Comparativo dos Sistemas de Vulcanização/Cura Polimérica

A fim de melhor demonstrar a Invenção / Inovação analisamos e comparamos os sistemas de Vulcanização e ou Reticulação / Cura em uso industrial.

Por definição todos os elastômeros são macromoléculas poliméricas gigantes,  
25 constituídas de hidrocarbonos que possuem mobilidade e movimento quando submetidos à ação de uma força.

Durante a reticulação/Cura, estas macromoléculas são entrelaçadas umas às outras para formar uma enorme rede macromolecular com reduzida mobilidade e movimento.

30 A ligação é formada através de ligações cruzadas entre as moléculas.

Estas ligações estão localizadas normalmente entre dois átomos de carbono de duas diferentes cadeias poliméricas, algumas vezes sem nenhum átomo ou átomos entre eles e outras vezes com um átomo ou átomos não necessariamente de carbono.

Obviamente, trata-se de uma reação que ocorre sob o calor e em presença de um agente químico, que como conseqüência traz o aumento do peso molecular, da resistência, da dureza e da estabilidade do polímero ou composto que o contém.

#### A estabilidade Térmica e Energia de Ligação dos Sistemas de Cura

	ENXOFRE	DOADORES DE ENXOFRE	PEROXIDOS NORMAIS	PEROXIDOS MODIFICADOS
Tipos de Crosslinking	S - S	C - S	C - C	C - R - C
Energia de ligação Kcal/Mol	49	63	75	81
Ajuste da Compressão (%) Após 70 hs. a 100°C	52	28	11	8

O sistema de cura via Peróxidos Orgânicos Modificados, resistentes ao Oxigênio, C - R - C confere maior força de ligação e melhor propriedade física em relação à vulcanização convencional via enxofre e aceleradores.

#### Sistema de vulcanização com enxofre e Aceleradores

O processo de vulcanização nos compostos de borracha, quando submetido a altas temperaturas, sob pressão, durante certo período de tempo, mudam de estado, passando de plástico e altamente deformável, para elásticos, devido ao fenômeno da vulcanização.

Para entender um pouco melhor o efeito físico-químico da vulcanização, é necessário imaginar que as macromoléculas da borracha no estado cru mostram como se fosse uma cortina de cordas, em que as cordas pendem quase que paralelas entre si, sem

nenhuma ligação que as unem, porém, após o efeito da vulcanização, as macromoléculas reticulam-se formando um emaranhado de ligações cruzadas, como que, se as cordas da cortina, se transformassem numa gigantesca rede de pescador, tridimensional.

5 A vulcanização provoca, através do enxofre ou agentes de cura, as ligações cruzadas (crosslink) chamadas também de ligações, e ocorrem normalmente entre dois ou mais átomos de carbono pertencentes a diferentes cadeias moleculares.

10 Os ingredientes de vulcanização convencional, da borracha, são constituídos pela combinação dos ativadores de vulcanização que são usados nas composições com o objetivo de ativar rapidamente os aceleradores de forma a acentuar a velocidade da vulcanização dos compostos.

15 Os sistemas de ativadores mais comuns usados em composições de borrachas convencionais são as combinações de um óxido metálico com um ácido graxo. Normalmente o óxido de zinco em teores entre 3 a 5 PHR, e o ácido esteárico mais conhecido na indústria de borracha como (estearina) na proporção entre 1 a 3 PHR, é o sistema de ativadores de vulcanização mais usado.

Menos comuns, mas que também produzem bons resultados é o emprego de outros óxidos metálicos como; o óxido de magnésio, óxido de chumbo, sais básicos de chumbo; e ainda ácidos oléicos como; ácidos láuricos, palmíticos etc.

20 Entende-se basicamente que a ativação da vulcanização ocorre com a combinação de óxido de zinco com ácido esteárico originando o estearato de zinco, que se combina com os agentes aceleradores formando sais complexos, que por sua vez, facilitam e aceleram as ligações cruzadas das macromoléculas da borracha.

25 Os agentes de vulcanização são ingredientes adicionados às composições de borracha responsáveis por promover as reticulações (crosslink) entre as macromoléculas dos elastômeros, no ato da vulcanização.

De forma a transformar o composto, inicialmente com características plásticas, para elásticas, como as desejadas nos artefatos finais, podem-se classificar os agentes de vulcanização em três categorias: sendo enxofre, doadores de enxofre e não sulfurados.

30 Em uma análise mais aprofundada nota-se que os átomos do enxofre reagem com os átomos das duplas ligações olefílicas de carbono, bem como, com os adjacentes, formando as ligações cruzadas (reticulações) entre as moléculas do elastômeros.

O enxofre mais empregado em compostos de borracha é o tipo solúvel, ou também chamado de enxofre rômico, enxofre insolúvel, ou amorfo, é empregado com menor frequência por ser muito mais caro, porém, este tipo de enxofre permite que os compostos mantenham por muito mais tempo sua adesividade (tack) superficial, pois, não  
5 tende ao afloramento. Os teores de enxofre como agente de vulcanização nos compostos de borracha, podem variar de 0,5 a 3,5 PHR, exceto quando se deseja obter o ebonite, onde o nível poderá chegar a 30 PHR .

Na vulcanização de um composto de borracha, o enxofre pode se combinar de muitas formas para promover uma enorme rede reticulada. Pode ser observado ligações  
10 cruzadas em forma de; monossulfetos, dissulfetos, polissulfetos, sulfetos cíclicos, e polissulfetos cíclicos.

Dependendo do teor de enxofre adicionado ao composto, nem todos os átomos de enxofre se combinam com os do elastômeros, porém, é dado como satisfatório quando ocorre no mínimo uma ligação cruzada (reticulação) para cada 180 unidades de monômero  
15 na cadeia estrutural da borracha vulcanizada.

Quanto mais reticulada estiver à estrutura macromolecular de um composto vulcanizado e menor sua mobilidades será mais rígido, duro, menos flexível, e quando a estrutura estiver totalmente saturada pelo enxofre, obtém-se a ebonite.

Os doadores de enxofre são determinados tipo de ingredientes aceleradores de  
20 vulcanização, que contém enxofre em suas estruturas constitucionais. Esses ingredientes são adicionados aos compostos de borracha, e decompõem-se liberando o enxofre, ocorrendo então a vulcanização da borracha. Nomeados tais ingredientes de “Doadores de Enxofre”.

Quando se usa doador de enxofre às composições, o teor de enxofre elementar  
25 pode ser reduzido ou até mesmo eliminado.

As composições com baixos teores de enxofre elementar, normalmente são conhecidas como; compostos com sistema de cura “semi-eficiente”; e, às composições onde não é usado o enxofre elementar, empregando somente doadores de enxofre, denomina-se sistema de cura “eficiente”.

30 Os doadores de enxofre que, no ato da vulcanização, libera os átomos de enxofre, que combinarão com os átomos da cadeia carbônica da borracha e promoverão as reticulações necessárias para mudança de estado do composto.

Artigos fabricados com composições convencionais de borracha sejam, usando enxofre elementar, apresentam baixas propriedades de resistência ao calor e envelhecimento, isto devido a grande quantidade de ligações polissulfídicas que ocorrem nas cadeias moleculares do elastômeros.

- 5 Se for importante requisito do artefato, uma grande resistência ao envelhecimento e calor, o uso de ingredientes doadores de enxofre, em proporções devidamente dosadas, oferecem ótimos resultados, pois a estabilidade térmica de tais ingredientes é muito superior, além de proporcionarem aos compostos, menores tendência à reversão, porém, compostos com sistema de cura “eficiente” ou “semi-eficiente”  
10 apresentam prejuízo nas propriedades de resistência a fadiga dinâmica, talvez, devido a menor quantidade de ligações polissulfídica nos artigos vulcanizados.

A tabela 1 F apresenta alguns ingredientes aceleradores orgânicos doadores de enxofre, bem como o teor de enxofre possível de ser liberado durante a vulcanização.

- 15 Tabela 1 F – Relação de doadores de enxofre mais utilizados na indústria de borracha.

Nome comercial	Nome técnico	Teor de enxofre( %)
Sulfazan R	Dissulfeto de dimorfilinila	31
Tetrone A	Hexassulfeto de dipentametiltiurã	35
TMTD	Dissulfeto de tetrametiltiurã	13
CPB	Dissulfeto de bibutilxantano	21

- 20 Os aceleradores de vulcanização são ingredientes adicionados aos compostos de borracha, que tem como principal objetivo reduzir significativamente o tempo de vulcanização dos artefatos, sem detrimento de suas características ótimas requeridas, pelo contrário, melhorando ainda mais as propriedades, em especial, a resistência ao envelhecimento, dos artefatos

Com referência à velocidade de cura promovida pelos aceleradores tem-se à disposição os tipos; de ação lenta, ação média, semi-rápida, rápida com início retardado, muito rápido e ultra-rápida.

A seguir na tabela 2 F estão relacionados os tipos de aceleradores com sua  
5 classificação funcional e sua velocidade de cura.

Tabela 2 F – Relação de aceleradores mais utilizados na indústria de borracha.

GRUPO QUÍMICO	MARCAS COMERCIAIS	CLASSIFICAÇÃO FUNCIONAL	VELOCIDADE DE CURA
ALDEIDO AMINAS	HMT VULKACIT H	SECUNDÁRIO	INÍCIO RÁPIDO COM SEQUÊNCIA LENTA
GUANIDINAS	T.P.G.	SECUNDÁRIO	LENTA A MÉDIA
	D.P.G.		
	D.O.T.G.		
TIAZOIS	MBT	PRIMÁRIO	SEMI-RÁPIDA
	MBTS		
SAULFENAMIDAS	ZMBT	PRIMÁRIO	RÁPIDO DE INÍCIO RETARDADO
	VULKACIT AZ		
	TBBS		
TIURÃNS	VULKACIT CZ	SECUNDÁRIO	MUITO-RÁPIDA
	TMTM		
	TMTD		
	TETD		
DITIOCARBAMATOS	ZDC	SECUNDÁRIO	ULTRA-RÁPIDO
	ZBDC		
	ZEDC		

**Sistema de Reticulação/Cura com Peróxidos Orgânicos Convencionais e o avanço atingido com os Peróxidos Modificados, Resistentes ao Oxigênio.**

10 O uso de peróxidos orgânicos como agentes para crosslinking foi relatado pela primeira vez por Ostromislensk em 1915. Um dos primeiros peróxidos a ser desenvolvido para aplicação como agente de cura foi o peróxido de dibenzoíla que naquele tempo era utilizado para o tratamento de farinha, e foi empregado para fazer a vulcanização de borracha natural.

Até os meados de 1950 o emprego industrial de peróxidos como agentes de crosslinking foram aumentando parcialmente com o desenvolvimento das borrachas saturadas, tais como o EPM e borracha de silicone, as quais não podem ser vulcanizadas com sistema convencional de cura por enxofre. À partir dessa época, trabalhos científicos e técnicos foram feitos neste campo; uma boa visão desta publicação que apareceram até 1957.

Os peróxidos orgânicos são empregados para reagir tanto com elastômeros contendo cadeias moleculares saturadas como insaturadas contendo “duplas ligações de carbono disponíveis”.

O rompimento homolítico dos peróxidos orgânicos em dois oxi-radicaís que podem subtrair átomos de hidrogênio da cadeia polimérica, normalmente de carbonos terciários para formar radicaís poliméricos, e a combinação destes radicaís forma uma ligação cruzada.

A característica de um peróxido orgânico é o grupo peróxido  $-O-O-$ , o qual através da cisão homolítica pode-se decompor para formar dois radicaís.

A fórmula geral para tais compostos é  $R_1-O-O-R_2$  onde  $R_1$  e  $R_2$  simbolizam radicaís ou um radical orgânico e um átomo de hidrogênio. Quando ambos radicaís  $R_1$  e  $R_2$  são átomos de hidrogênio, a forma mais simples obtida é  $H-O-O-H$ , ou seja, o peróxido de hidrogênio.

Os peróxidos são usados por que as ligações carbono-carbono geradas são mais estáveis que as ligações enxofre-carbono e como resultado se obtém melhor resistência ao envelhecimento ao calor.

### **Reticulação/Cura (Crosslinking)**

Os peróxidos orgânicos formam-se radicaís livres que vão abstrair hidrogênio da cadeia principal do polímero, dando origem a radicaís poliméricos.

A combinação de dois radicaís resulta em uma reticulação (CROSSLINKING) com ligação  $C-C$  formando a energia de ligação

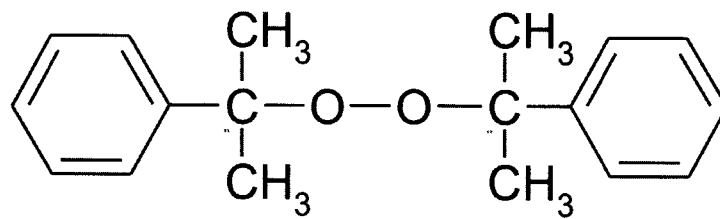
Do ponto de vista de estabilidade térmica, a reticulação com peróxidos orgânicos, por ter maior força de ligação, é muito mais estável que a ligação de carbono/enxofre/carbono e conferem boas propriedades quanto à resistência ao envelhecimento.

Já as ligações que se formam através do inovador sistema de reticulação/cura dos novos peróxidos orgânicos resistentes ao oxigênio, para aplicação em Túnel de Ar Quente, possuem ligações ainda mais forte como já descrito através da ligação C - R - C.

#### Classificação dos Peróxidos Orgânicos Convencionais

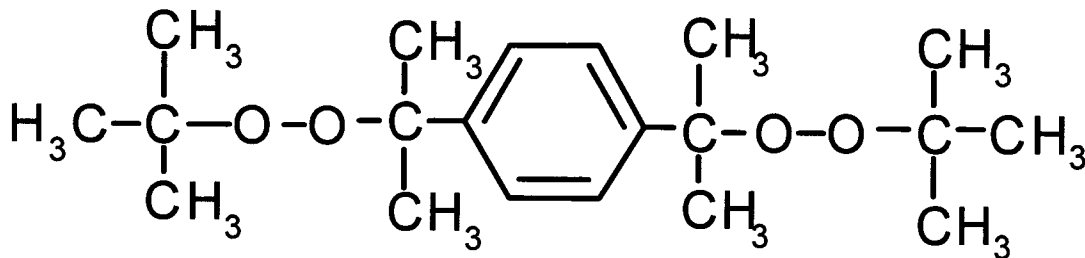
5 Os Peróxidos Dialquila possuem dois radicais orgânicos parciais ou totalmente alifáticos por natureza, dentro deste grupo de peróxido encontra-se uma classe de alguns subgrupos.

O Peróxido de Dicumila, da classe Dialquila, indicado para a cura de elastômeros e plastômeros e suas blendas, é uma fonte de radicais livres e se decompõe a temperatura de 10 179°C.



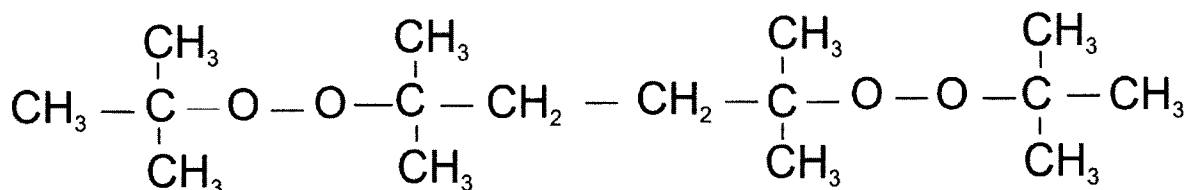
#### Estrutura da molécula de Peróxido de Dicumila

O 1,3 Di-(2-Tert.-Butil Peróxido Isopropil) Benzeno, é um peróxido também do grupo Dialquila, é indicado para a cura de elastômeros, plastômeros e suas blendas, nos processos normais de vulcanização e seu melhor desempenho 15 ocorre quando utiliza-se uma temperatura superior a 180°C.



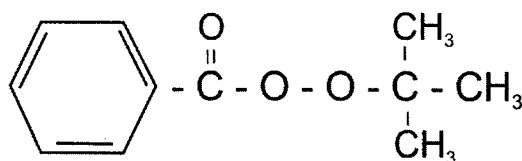
#### Estrutura da Molécula do 1,3Di(tert.Butil Peróxido Isopropil) Benzeno

O 2,5-Dimetil-2,5-di-(tert.-ButilPeróxido) Hexano, é um peróxido 20 Orgânico Também do grupo Dialquil, é indicado para cura de elastômeros e plastômeros e suas blendas, nos processos normais de vulcanização e seu melhor O melhor desempenho ocorre a uma temperatura superior a 185°C.



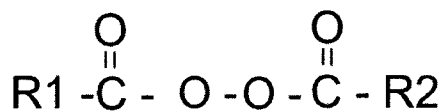
Estrutura Molecular do 2,5-Dimetil-2,5-di-(tert.-ButilPeróxido) Hexano

O T. Butil Perbenzoato, é da classe dos Peroxiesteres aromático, onde os átomos de hidrogênio ácidos foram substituídos por um radical alifático, geralmente o radical ter-butil, e sua temperatura ideal de reticulação/Cura é de 175°C .



Estrutura da molécula do perbenzoato.

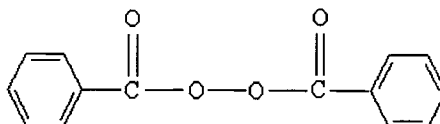
O diacil peróxidos dependendo da composição e dos grupos orgânicos R<sub>1</sub> e R<sub>2</sub> estes produtos podem ser subdivididos em alguns subgrupos, porém o mais utilizado comercialmente é o diacil peróxido:



Estrutura da molécula do Diacil Peróxido.

O Diaroil Peróxidos, aqui os radicais orgânicos consistem unicamente grupos aromáticos.

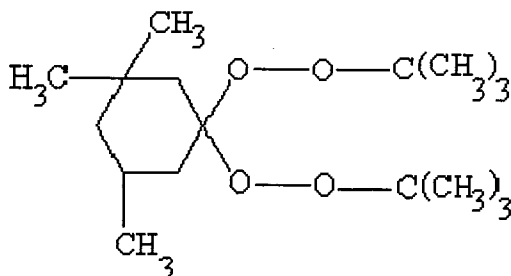
Os diaroil peróxidos incluem o bis (2,4-Diclorobenzoila) e o primeiro peróxido para crosslinking (Peróxido de Benzoila), com maior utilização em borrachas de silicone, pode-se observar abaixo:



Estrutura da molécula do Peróxido de Benzoila.

Os 1,1-Di(Tert.ButilPeróxido)3.3.5-Trimetil Ciclohexano, é da classe peroxiketal e pode ser considerado como derivado dos ketais correspondentes, nos quais

os átomos de oxigênio e a ligação éter, foram substituídos pelos grupos peróxidos e seu nome comercial é RETILOX TC :



Estrutura da molécula do 1.1 Di (tert.ButilPeróxido)3.3.5-trimetil ciclohexano

## 5 INOVAÇÃO

Nesta invenção, a principal inovação esta na modificação estrutural molecular, induzida, nas mais variadas classes de Peróxido Orgânicos, a seguir descritos, com a introdução de mais um radical na estrutura molecular dos mesmos, onde também se altera a força de ligação Carbono-Carbono ( C - C ) para Carbono - Radical - Carbono ( C - R - C ), criando uma nova gama de peróxidos orgânicos modificados, resistentes a presença de oxigênio, para a reticulação/cura de polímeros, no processo de vulcanização Contínua, em túnel de ar quente, na presença de oxigênio, sem a ocorrência do fenômeno da clivagem/pegajosidade, na superfície do artefato produzido.

Na criação dos peróxidos orgânicos modificados , foram utilizados vários tipos de Agentes Multifuncionais Monoméricos e suas blendas, que aumentam significamente o número de ligações, protegendo os peróxidos Modificados do ataque do Oxigênio .

Com esta nova serie de peróxidos orgânicos modificados, denominados serie RETILOX / AR, consegue-se uma performance cada vez mais condizente com o que mais de moderno é atualmente exigido pelo mercado automobilístico, civil, de energia, permitindo inclusive produzir-se artefatos brancos e coloridos, sem que ocorra a clivagem na superfície dos artefatos Reticulados/Curados pelo processo de vulcanização contínua em túnel de ar quente.

### Aplicação desta Invenção

Por definição todos os elastômeros são macromoléculas poliméricas gigantes, constituídas de hidrocarbonos que possuem mobilidade e movimento quando submetidos à ação de uma força.

Durante a reticulação/cura, estas macromoléculas são entrelaçadas umas às outras para formar uma enorme rede macromolecular com reduzida mobilidade e movimento.

A ligação é formada através de ligações cruzadas entre as moléculas.

5 Estas ligações estão localizadas normalmente entre dois átomos de carbono de duas diferentes cadeias poliméricas, algumas vezes sem nenhum átomo ou átomos entre eles e outras vezes com um átomo ou átomos não necessariamente de carbono.

Trata-se de uma reação que ocorre sob o calor e em presença de um dos tipos de peróxido orgânico modificado, resistente ao oxigênio, que como consequência traz o aumento do peso molecular, da resistência, da dureza e da estabilidade do polímero ou composto que o contém.

#### Inibição da reação de Crosslinking pelo oxigênio atmosférico

15 Durante a reticulação/Cura (crosslinking) por Peróxidos Orgânicos Convencionais, a reação pode ser total ou parcialmente inibida principalmente na superfície pela admissão de oxigênio.

Este efeito é baseado no fato de que o oxigênio reage extremamente rápido, com substrato dos radicais P\*; havendo a formação de radicais POO\* o último reage de maneira comparativamente lenta, resultando que não ocorra crosslinking nesses lugares.

20 A consequência disto é que a superfície fique inadequadamente reticulada e no caso de elastômeros, fique pegajosa, ou seja, clivada obtendo o amolecimento na superfície externa do perfil. Fenômeno que não ocorre com os peróxidos Orgânicos modificados a seguir descritos;

#### **Grupo 1 – Classe Peróxidos de Diacil**

1,1) Peróxido de Benzoila Modificado  $(R - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - O - O - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - R - C - R)$

25 Nome Comercial: **RETILOX SI / AUTO - V**

1,2) Bis (2,3-diclorobenzoila) peróxido  $(Cl - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - O - O - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - Cl)$

Nome Comercial: **RETILOX SI / AR**

**Grupo 2 – Classe Peróxidos Ésteres**

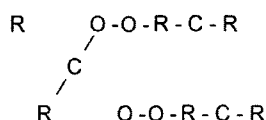
2,1 ) T-Butil Perbenzoato Modificado  $(R - \overset{\text{O}}{\parallel}{C} - O - O - R - C - R)$

Nome Comercial: **RETILOX R 40 / AR**

**Grupo 3 – Classe peróxidoscetal ( ketals )**

5 3.1) n-butyl-4,4di(t-butylperóxido) Valerato Modificado

Nome Comercial: **RETILOX BT / AR**



3.2) 1,1-Di-(t-ButilPeróxido)3,3,5-Trimetil-Ciclohexano Modificado

Nome Comercial: **RETILOX MT / AR**

**10 Grupo 4 – Classe Peróxido de Dialquila**

4.1) Peróxido de Dicumila

Nome Comercial : **RETILOX HP 2006 / AR**



4.2) Bis (Tert.ButylPeróxido-Isopropil) Benzeno Modificado

15 Nome Comercial: **RETILOX BIS 2007 / AR**

4.3) 2,5-dimetil-2,5-di-(peróxido t-butyl) Hexano Modificado

Nome Comercial: **RETILOX DHBP / AR**

**Formulação indicativa dos ingredientes para composto de EPDM /Peróxido Orgânico Modificado.**

PHR	Ingredientes	Tipo / dados
		<b>Polímero</b>
100	EPDM ou EPM ou Blendas Polimérica	Etileno Propileno Dieno ( terpolimero ) Etileno Propileno ( Copolimero )

---

3 – 10	ÓXIDO DE ZINCO	- Ativador de aceleração
20 – 200	NEGRO DE FUMO	- carga reforçante
50 – 180	CAULIM CALCINADO	- Carga Mineral de enchimento
20 – 100	ÓLEO PARAFINICO	- plastificante parafinico
1 – 5	CERA DE POLIETILENO	- Auxiliar de processo.
4 – 15	ÓXIDO de ZINC	- dessecante.
6 – 12	RETILOX SERIE / AR	- peróxido orgânico modificado

---

### NORMAS DE ENSAIO

A Norma técnica é destinada a estabelecer a forma de determinar as características, condições ou requisitos de materiais, produtos ou equipamentos de acordo com o que rege a norma de especificação. As propriedades físicas após a vulcanização, o composto ou produto transforma-se num material forte, elástico e insolúvel.

Estas características são muito importantes porque delas depende o desempenho do produto no serviço proposto, resistência à tração de ruptura ou tenacidade de um material é avaliada pela carga aplicada ao material por unidade de área no momento da ruptura, alongamento representa o aumento percentual do comprimento do peço sob tração, no momento da ruptura, dureza é a resistência oposta à força de penetração de um pino de ponta esférica sob uma carga constante.

O valor da penetração depende do módulo elástico e comportamento visco-elástico do material em teste. Este valor é convertido em graus de dureza na escala Shore A, Shore D ou IRHD (International Rubber Hardness Durometer).

A deformação permanente a compressão é a habilidade dos compostos de reterem suas propriedades elásticas depois de prolongada ação de forças compressivas, estáticas ou intermitentes é a deformação residual apresentada pelo corpo de prova utilizado depois de removida a carga de compressão.

## MÉTODOS PARA OBTENÇÃO DO CORPO DE PROVA

Para o material de processo, os corpos-de-prova foram preparados com duas metodologias nas quais foram aplicadas a fórmula (A) e a fórmula (B) .

5 A primeira metodologia foi aplicada no corpo-de-prova realizado com o perfil produzido em produção, a outra metodologia aplicada foi no corpo de prova realizado com placa feita em laboratório

As massas (A) e (B) foram produzidas em banbury, e nesta realizado os testes físicos em dois tipos diferentes de corpos de prova, placa e no próprio perfil.

### Procedimento para obtenção do cp (perfil)

10 Para produzir o perfil foram seguidas as seqüências e condições de processo como descrito na tabela abaixo.

Tabela 4.1 – Condições de processamento na confecção dos corpos de prova.

Condições do processo	Formulação(a)	Formulação(b)
Temperatura de mistura (°C)	90 - 130	90 - 130
Tempo de mistura (min)	12	8
Volume do Banbury(kg)	42	42
Tempo de aceleração no cilindro	7	4
Temperatura de extrusão(°C)	35	35
Diâmetro da Rosca (mm)	90	90
Temperatura de entrada do tunel (°C)	150	150
Temperatura de saída do túnel (°C)	208	208
Temperatura na peça na saída(°C)	206	206

Velocidade do túnel (m/s)	4,5	4,5
Temperatura do fluido térmico (°C)	216	216
Comprimento do túnel (m)	32	32
Temperatura da água de resfriamento(°C)	20	20

### Esquema de processamento e obtenção dos corpos de prova.

Após as massas, formulação(A) e formulação(B), saírem do banbury, extrusar a massa na matriz desejada, colocar o pré-formado no túnel de ar quente e após sair o perfil cortar o perfil utilizando as medidas estabelecidas na normas ASTM D 2240.

- 5 Deixar o perfil em condicionamento de temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $50 \pm 5$  por 24 horas e como observação o corpo de prova deve ser bem definido e livre de imperfeições dos quais possam interferir nos resultados.

### Procedimento para obtenção do cp (placa)

- 10 Após as massas, formulação(A) e formulação(B), saírem do banbury, laminar no cilindro, marcar com o auxílio da caneta verticalmente a laminação na extremidade da massa no sentido da saída do cilindro, cortar com auxílio de uma tesoura a massa, utilizando as medidas estabelecidas na norma ASTM D 2240, colocar o pedaço da massa cortada com a flecha de marcação paralela a parte mais elevada do molde, colocar o molde na prensa e retirar a placa vulcanizada do molde.

- 15 Deixar a placa em condicionamento de temperatura de  $23 \pm 2$  °C e umidade relativa de  $50 \pm 5$  por 24 horas e como observação o corpo de prova deve ser bem definido e livre de imperfeições dos quais possam interferir nos resultados. Na FIG. 2 observa-se o esquema do processo, e na Tabela 4.2 as condições para o mesmo.

Tabela 4.2 – Condições de processamento na confecção dos corpos de prova.

Condições do processo	Formulação(A)	Formulação(B)
-----------------------	---------------	---------------

Temperatura da prensa (°C)	180	180
Pressão da prensa (lb/in )	14	14
Tempo de prensagem (min)	10	10

## ENSAIOS FÍSICOS

Os ensaios físicos com corpos de prova entalhados foram realizados conforme normas, resistência a ruptura (Tração) e alongamento ASTM D 412, dureza ASTM D 2240, Deformação Permanente a Compressão ASTM D 395.

## 5 RESULTADOS

Para a determinação dos ensaios físicos, foram testados 03 de corpos de prova da placa para cada diferente teste, já que o corpo de prova do perfil obtém-se somente a DPC. Na Tabela 4.3, são apresentados os dados das propriedades dos testes físicos que são estabelecidas pela montadora, nas quais os resultados dos testes físicos realizados devem obter.

Tabela 4.3 - Especificação das propriedades físicas estabelecidas pela montadora.

Propriedades	Especificação
Dureza(Shore "A")	70 ± 5
Tensão de ruptura(Mpa)	> 7
Alongamento(%)	> 200
Deformação permanente a compressão(%)	< 25

### Resultados dos ensaios (perfil)

Na Tabela 4.4 encontra-se os resultados do teste de DPC realizado no perfil.

15

Tabela 4.4 – Dados de Deformação Permanente a Compressão (%).

Números de medições	Formulação (A)	Formulação (B)
---------------------	----------------	----------------

	enxofre	peróxidos modificados
1	39	19
2	38	18
3	39	17
Mediana	39	18

#### 4.6.1 Resultados dos ensaios (placa)

Na Tabela 4.5 encontram-se os resultados do teste de tração realizado na placa de laboratório.

Tabela 4.5 – Dados de resistência à ruptura (tração) Mpa.

Números de medições	Formulação (a)	Formulação (b)
1	9,2	9,8
2	8,7	9,3
3	8,6	9,5
Mediana	8,7	9,5

5 Na Tabela 4.6 encontram-se os resultados do teste de alongamento realizado na placa de laboratório.

Tabela 4.6 – Dados de Alongamento (%).

Números de medições	Formulação (a)	Formulação (b)
---------------------	----------------	----------------

1	400	360
2	490	390
3	450	400
Mediana	450	400

Na Tabela 4.7 encontram-se os resultados do teste de dureza realizado no corpo de prova da placa de laboratório.

Tabela 4.7 – Dados de Dureza (Shore “A”).

Números de medições	Formulação (A)	Formulação (B)
1	74	75
2	75	73
3	74	73
Mediana	74	73

### CONCLUSÃO

5 A análise dos resultados dos testes físicos, pode-se observar uma melhora considerável nos resultados dos testes de deformação permanente, tração, alongamento e dureza na formulação com peróxido em relação ao enxofre, já que com peróxidos todos resultados atenderam a norma estabelecida pela montadora, ao contrário do enxofre, que demonstrou propriedades piores que o peróxido, e não atendeu a norma exigida pela  
10 montadora, já que o resultado de DPC não atingiu o que a norma exige.

Verifica-se que, as ligações de crosslink formadas pelo peróxido, realmente demonstram maior eficiência na reticulação, comparadas a vulcanização utilizando enxofre, por isso foi obtida uma diferença considerável no teste de DPC .

15 Pode se destacar que anteriormente os pesquisadores da área da borracha observaram a diferença nos resultados de DPC das reações de crosslinks em relação a vulcanização convencional, porém este fenômeno foi observado em peças prensadas, injetadas , nunca foi testado esta reação em peças produzidas pelo sistema de túnel de ar

quente devido à clivagem que ocorria nas peças reticuladas/curadas quando se tentava utilizar nesta aplicação os Peróxidos convencionais, por causa do oxigênio atmosférico.

A partir do invento e inovação dos peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio esse problema está totalmente superado, pois não ocorre mais a  
5 clivagem na superfície dos Perfis e consegue-se realizar os testes de DPC também na peça reticulada.

A importância da escolha de cada ingrediente resultou no sucesso dos resultados finais, a utilização do EPDM correto e do óleo adequado, foram fundamentais.

Nos testes realizados com EPDM amorfo e óleo aromático não ocorreu a  
10 reação de crosslink, tornando a peça sem vida e grudenta, ou seja, com alto nível de clivagem, já estes fatores influenciaram na reação dos peróxidos orgânicos modificados.

Foram com estes pontos fundamentais que se obteve sucesso na produção real de um perfil produzido com peróxido orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio, sendo a grande inovação tecnológica do momento.

Em virtude dos resultados obtidos e mencionados, notas-se que a norma  
15 exigida pela montadora da qual exige um resultado de abaixo de 25% no teste de DPC, a formulação na qual apresentou melhores resultados foi aquela utilizando peróxidos orgânicos modificados, resistentes ao oxigênio em sua composição, podendo concluir que a formulação (B), apresentou melhores resultados de DPC que a formulação (A), e as  
20 outras propriedades físicas obtiveram um resultado também superior.

Em relação ao perfil produzido a formulação (B), não apresentou nenhum vestígio de clivagem e seu aspecto visual foi aceito pela montadora, observa-se que o Peróxido Orgânico Modificado, resistente ao Oxigênio realmente inibiu a clivagem em presença de oxigênio.

Logo, a inovação foi comprovada seja em laboratório que industrialmente pois  
25 os objetivos foram atingidos, porque pode-se produzir perfis e tantos outros importantes artefatos, com excelente propriedades, atendendo as moderna normas e requisitos de diversos importantes segmentos industriais.

### INOVAÇÕES

O presente pedido de patente visa demonstrar uma nova tecnologia baseada na  
30 reticulação/cura, comumente chamada de vulcanização, por peróxidos orgânicos

modificados resistentes ao oxigênio, que é uma inovação relevante pois é capazes de inibir os inconvenientes causados pela presença de oxigênio molecular, em compostos extrudados e vulcanizados em Túnel de ar quente, em presença de oxigênio.

5 Este invento permite ainda a melhoria/otimização e uma maior flexibilidade produtiva do próprio processo de vulcanização continua em túnel de ar, presença de oxigênio, pois permitirá produzir cabos elétricos, tubos compactos ou vazados, mangueiras além de todos os tipos de perfis por este processo de forma mais rápida, com melhor qualidade e segurança.

10 A invenção abre caminho para a utilização na fabricação de compostos extrudados através de uma técnica inovadora em contraposição aos sistemas tradicionais baseados na cura com enxofre trazendo como vantagem as características finais dos artefatos, tais como: propriedades mecânicas melhoradas, deformação permanente à compressão e envelhecimento térmico, produção de artefatos coloridos, maior produtividade, reciclabilidade dos artefatos reticulados/curados.

15 Até então, alegava-se que a cura peroxídica não poderia ser usada para extrudados cuja superfície estivesse exposta durante a produção ao oxigênio atmosférico, exigindo o emprego de técnicas em equipamentos mais dispendiosos, entre os quais pode-se citar a cura em autoclave, banho de sal, leito fluido ou hiperfrequência, etc.

20 A única exceção em peróxido orgânico e muito adotada atualmente é a utilização apenas do peróxido de diclorobenzoila na vulcanização continua em túnel de ar quente de compostos de silicone, não podendo ser utilizada para outros polímeros.

25 Os polímeros e suas blendas reticulados / curados com Peróxidos Orgânicos modificados resistentes ao oxigênio, ficam com as propriedades físicas superiores, principalmente, quando comparados aos materiais vulcanizados com cura via enxofre e aceleradores.

Estas propriedades tornam a cura peroxídica de grande importância prática principalmente porque as ligações são carbono a carbono ou carbono radical carbono e não de pontes de enxofre como na vulcanização convencional.

## REIVINDICAÇÕES

- 5 **1. PERÓXIDO ORGÂNICO MODIFICADO**, compreendendo a introdução de mais um radical na estrutura molecular do peróxido orgânico convencional do tipo C-C, tornando-se um peróxido orgânico modificado do tipo C-R-C com alteração na força de ligação carbono-carbono (C-C), caracterizado por:
- ser resistente na presença de oxigênio para a reticulação/cura de polímeros;
  - ser insensível na presença de negro de fumo;
  - poder ser processado na vulcanização contínua em túnel de ar quente nas temperaturas entre 120° e 300° C sob pressão atmosférica;
- 10 **2. PERÓXIDO ORGÂNICO MODIFICADO**, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado por ser obtido a partir de peróxidos convencionais das classes do dialcil, peresteres, perketais e dialquil.

1/2



FIG. 1

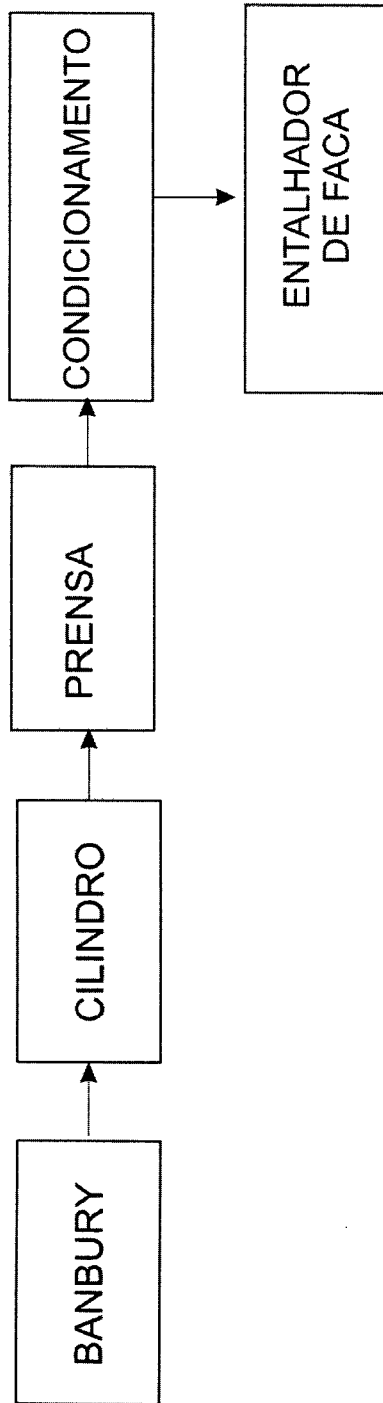


FIG.2

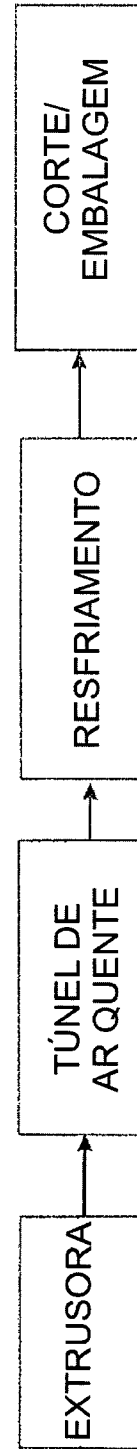


FIG.3

**RESUMO****PERÓXIDOS ORGÂNICOS RESISTENTES AO OXIGÊNIO PARA RETICULAÇÃO/CURA E SEU USO NO PROCESSO DE VULCANIZAÇÃO CONTÍNUA EM TÚNEL DE AR QUENTE.**

- 5           O presente pedido refere-se a peróxidos orgânicos da classe Dialcil, Peresteres, Perketais, e Dialquil, que foram modificados, para resistirem ao oxigênio, destinados à utilização no processo de produção de Fios e Cabos de Energia, Perfis, flocados, compactos e esponjosos, utilizados para montagem de guarnições de portas, porta malas e janelas na industria automobilística e na construção civil, e também do processo de
- 10 vulcanização contínua em túnel de ar quente, na presença de oxigênio, na qual serão aplicados os peróxidos orgânicos modificados.