



ARKEMA

Peróxidos Orgânicos para o mercado calçadista

Luperox ®: Portfólio de produtos e inovações

Aldo CARNEIRO
LATAM Business Development Manager

AGENDA:

- ▶ Grupo ARKEMA

- ▶ Novo peróxido como alternativa a vulcanização tradicional via enxofre – **Luperox® Rubbersole**

- ▶ Nova solução de peróxido para melhorar produtividade em compostos expandidos – **Luperox® EVAsole**

AGENDA:

▶ Grupo ARKEMA

▶ Novo peróxido como alternativa a vulcanização tradicional via enxofre – Luperox® Rubbersole

▶ Nova solução de peróxido para melhorar produtividade em compostos expandidos – Luperox® EVAsole

▶ Grupo ARKEMA

→ Lider na industria quimica Francesa com presença global

→ Vendas: € 4.4 bn

→ P&D: 3 % vendas, 7 centros de P&D

→ 80 sites de produção



Produtos vinilicos

- Cloro / Soda
- Resina de PVC
- Compostos vinilicos
- Tubos & Perfis (Alphacan)

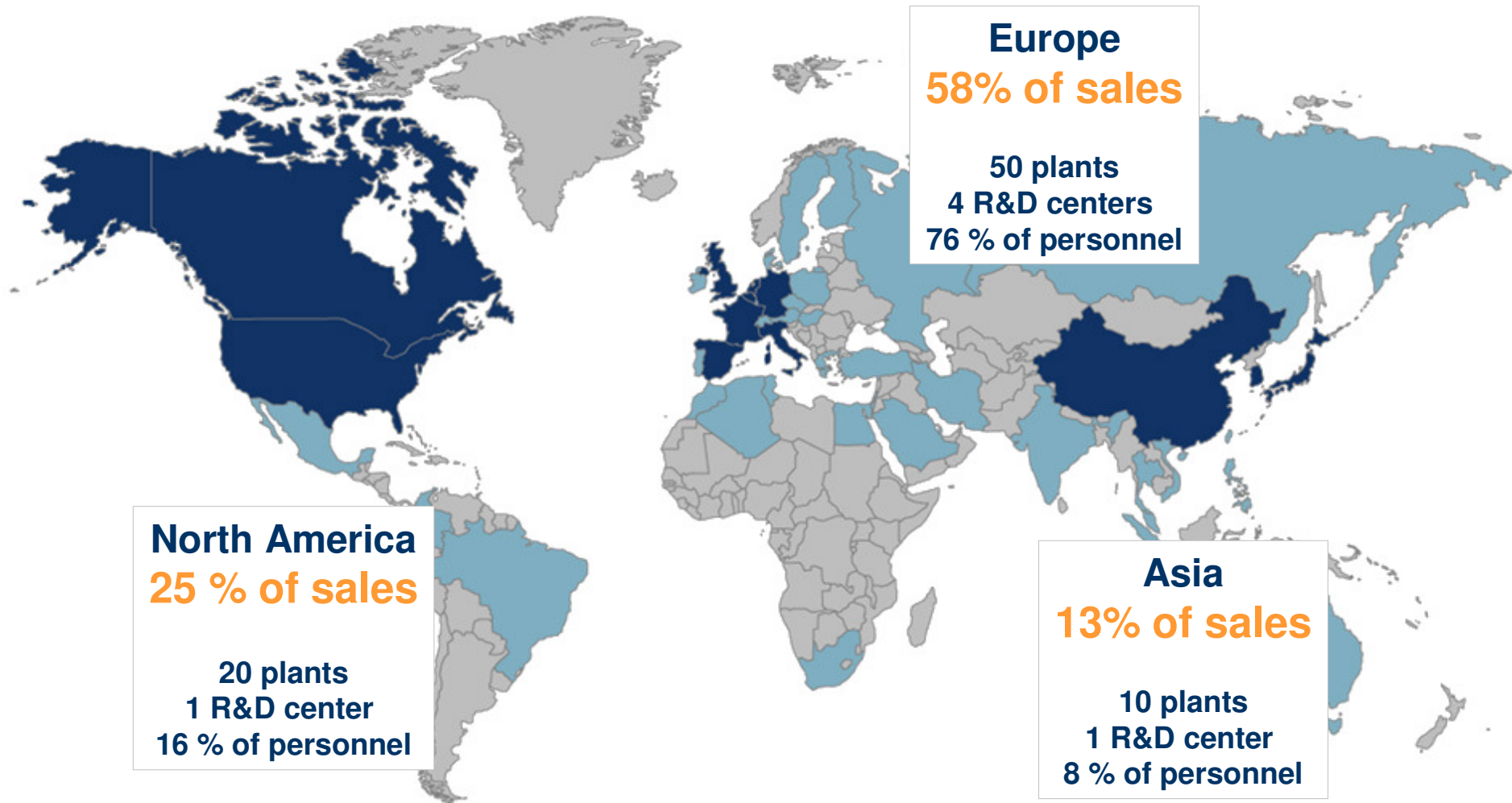
Quimicos Industriais

- Monomeros Acrilicos
- PMMA (Altuglas International) e Metacrilatos
- Tioquimicos
- Fluorquimicos
- Peróxidos de Hidrogênio

Produtos de Desempenho

- Polímeros Tecnicos
- Químicos Especializados (CECA)
- Aditivos Funcionais

▶ ARKEMA: Presença global

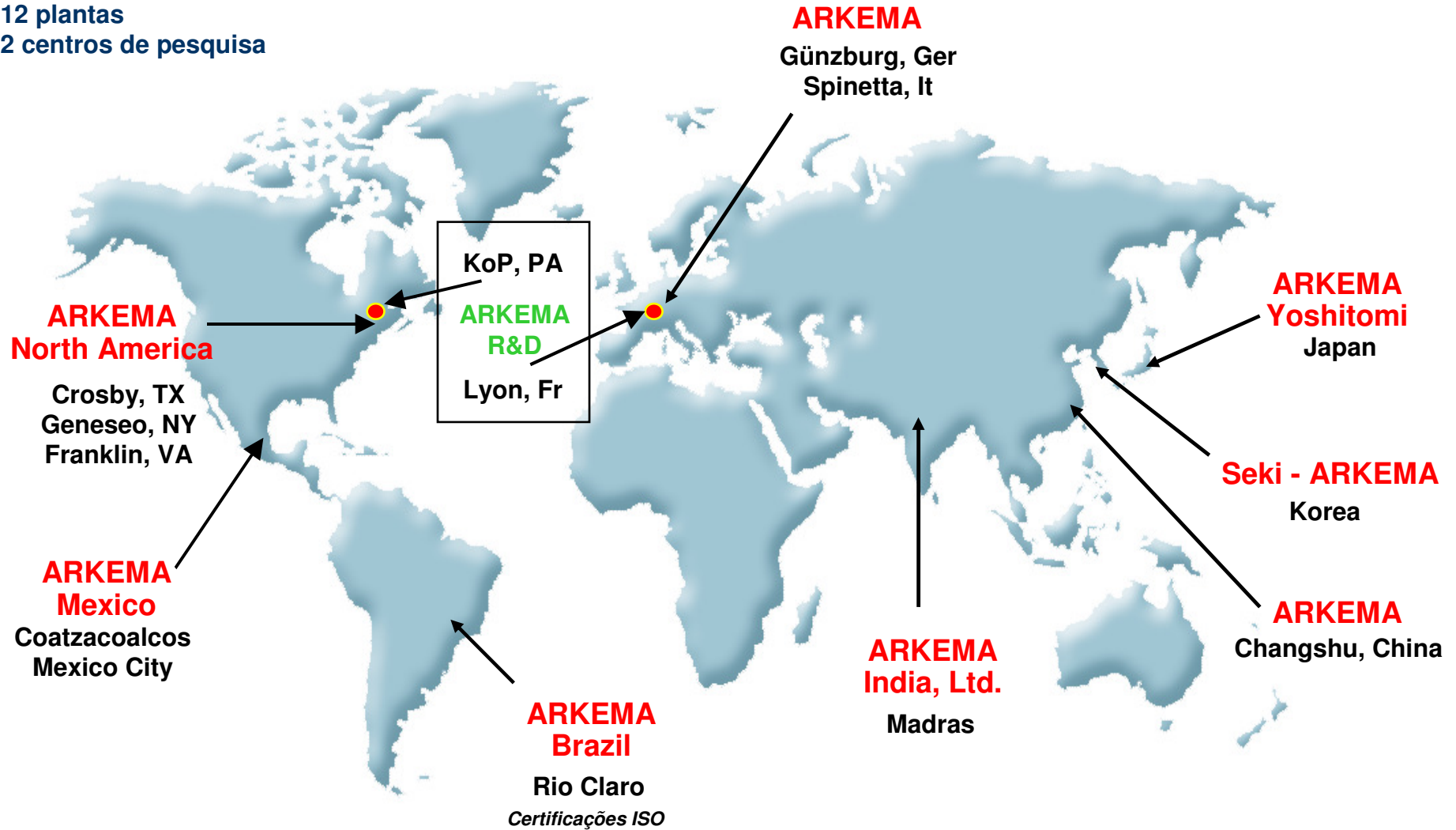


■ Main countries (aggregate sales = 80 % of total)

■ Other significant countries

▶ Peróxidos orgânicos: Plantas e P&D no mundo

12 plantas
2 centros de pesquisa



Peróxidos Orgânicos: R-OO-R

- Contém ligações oxigênio-oxigênio
- Peróxidos são utilizados para gerar radicais-livre

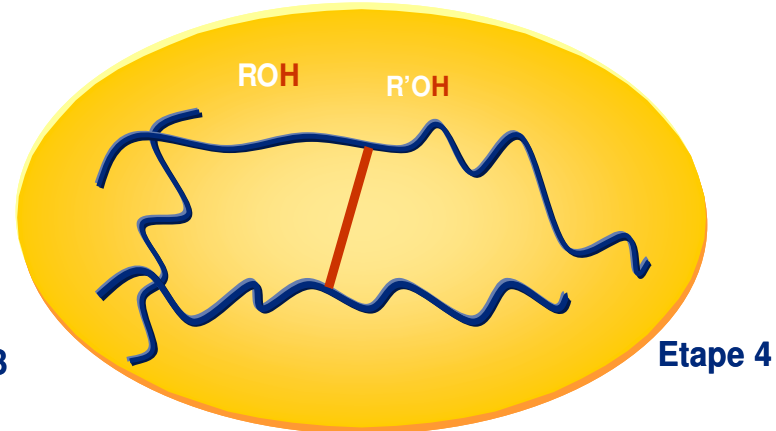
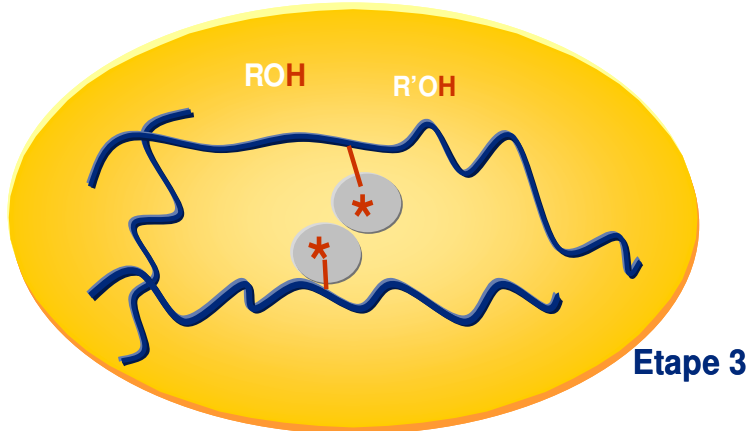
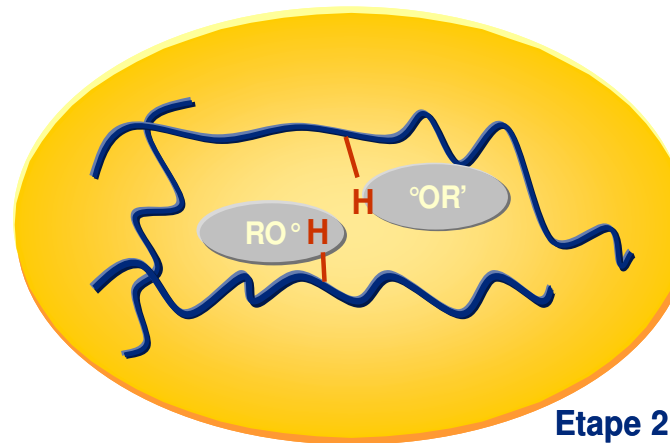
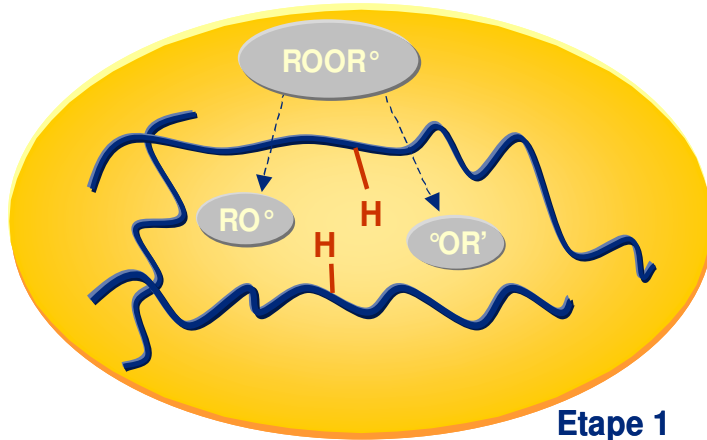


Linhas Gerais para seleção de Peróxidos Orgânicos:

- Reatividade termica / Temperatura e tempo de meia-vida
- Eficiência e tipos (nível energia) de radicais produzidos
- Tipos de produtos de decomposição gerados
- Segurança / SADT
- Estabilidade na Estocagem
- Custo x Desempenho
- Forma Fisica
- Aprovações FDA

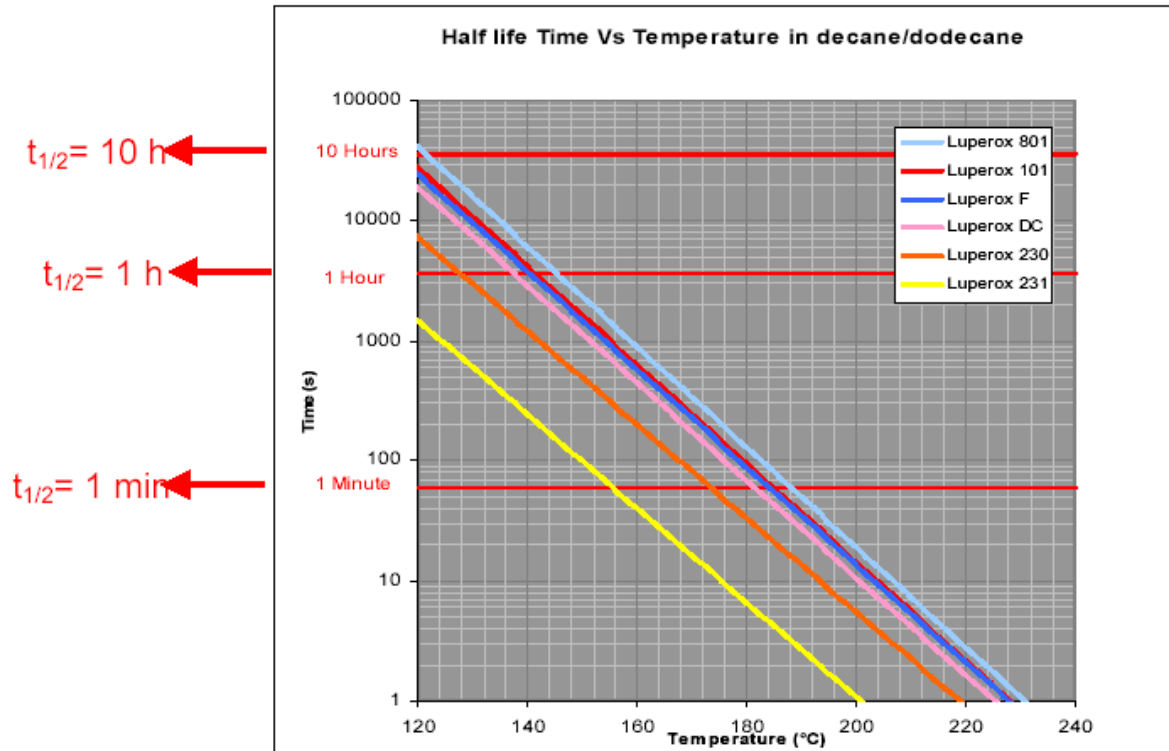
► **Peróxidos para reticulação de polímeros**

Peróxidos Orgânicos: fonte de radicais livres



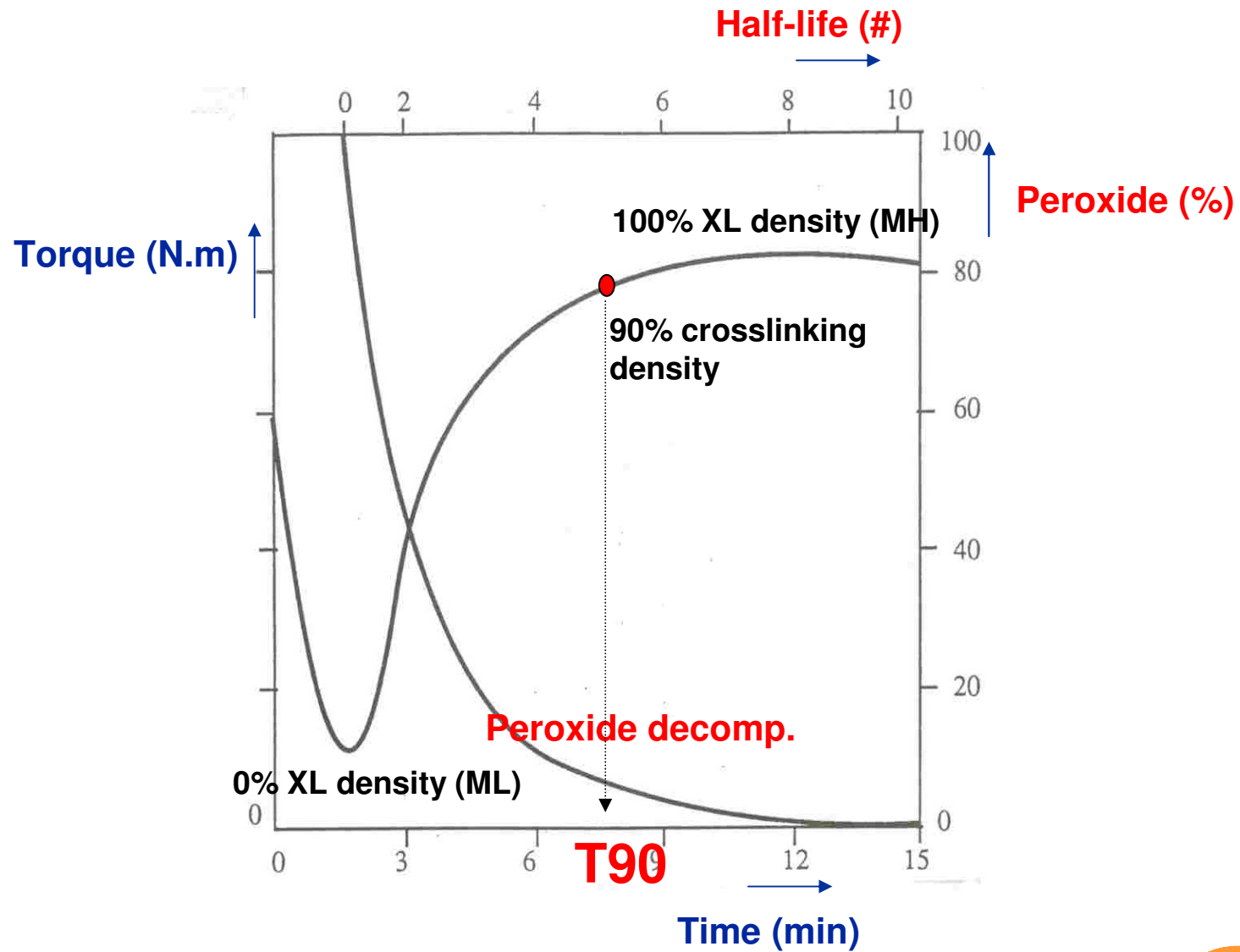
- Sites ativos possuem menor energia que radicais livres
- Logo, não abstraem hidrogênio da cadeia
- E se estabilizam através de uma ligação covalente

► Tempo de meia-vida → HALF LIFE time (HLt)



- 8x HLt fornecem uma indicação do tempo necessário para “total” decomposição do peróxido, i.e. **TEMPO DE CURA**
- 1HLt: 50% decomposto, 2HLt: 75% decomposto, 3HLt: 87.5% decomposto, ...8HLt > 99.5% decomposto

► Tempo de cura: T90

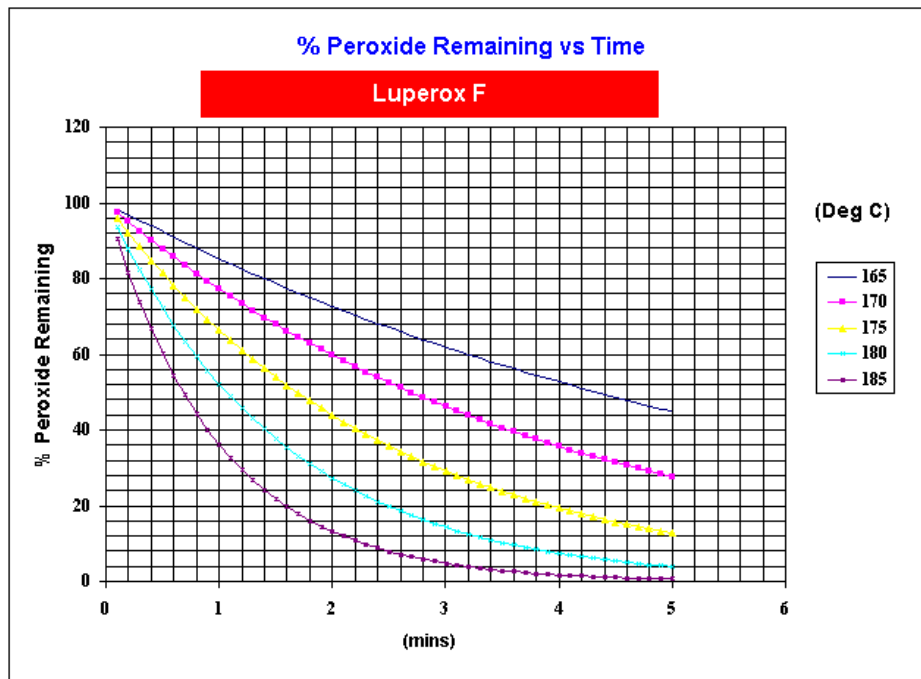


Arkema → Half-life software

- Permite realizar simulações de diversas naturezas
 - Comparações entre peróxidos, Temperaturas, tempos
 - % Peróxido remanescente vs. tempo vs. temperatura

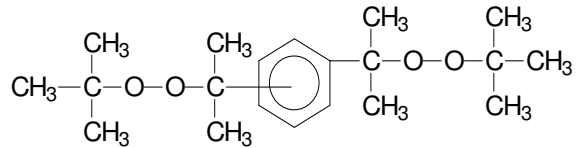
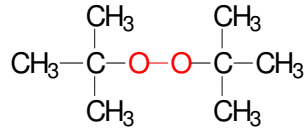
% Remaining Peroxide vs. Constant Heat Rate

Starting Temp (Deg C) **160** t Rate of 0 for Constant Temperature
 Heat Rate (Deg C) (mins) **0.00**
 Time Increment (mins) **5**

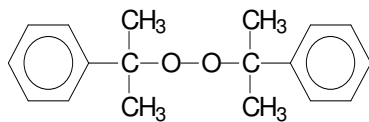
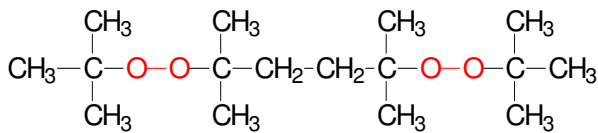
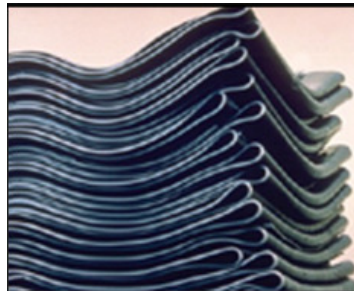


(Deg C)	(mins)	(Deg C)	SAMPLE A Luperox 101 (% Remaining)	SAMPLE B Luperox F (% Remaining)	SAMPLE C Luperox DCP (% Remaining)
160.0	0	160	100.000%	100.000%	100.000%
160.0	5	160	63.570%	61.175%	52.973%
160.0	10	160	40.411%	37.424%	28.061%
160.0	15	160	25.689%	22.895%	14.865%
160.0	20	160	16.330%	14.006%	7.874%
160.0	25	160	10.381%	8.568%	4.171%
160.0	30	160	6.599%	5.242%	2.210%
160.0	35	160	4.195%	3.207%	1.171%
160.0	40	160	2.667%	1.962%	0.620%
160.0	45	160	1.695%	1.200%	0.328%
160.0	50	160	1.078%	0.734%	0.174%
160.0	55	160	0.685%	0.449%	0.092%
160.0	60	160	0.436%	0.275%	0.049%
160.0	65	160	0.277%	0.168%	0.026%
160.0	70	160	0.176%	0.103%	0.014%
160.0	75	160	0.112%	0.063%	0.007%
160.0	80	160	0.071%	0.038%	0.004%
160.0	85	160	0.045%	0.024%	0.002%
160.0	90	160	0.029%	0.014%	0.001%
160.0	95	160	0.018%	0.009%	0.001%

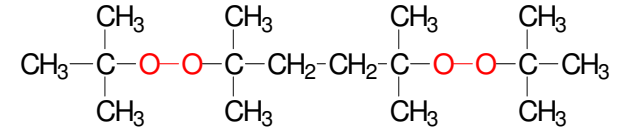
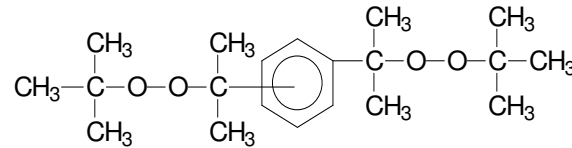
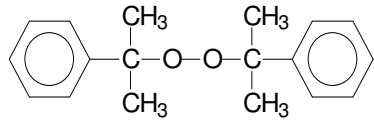
► **ARKEMA: Amplo range de peróxidos para o mercado de plástico & borracha**



- Di-Cup®**
- Vul-Cup®**
- Luperox® 801**
- Luperox® 101**
- Luperox® EVAsole**
- Luperox® TAEC**
- Luperox® 802G**
- Luperox® Rubbersole**
- Luperox® MIX**



▶ ARKEMA: Peróxidos para o mercado calçadista



Luperox® DC/SC

Versão peróxido de dicumila puro

Luperox® 500 40C

Versão peróxidos de dicumila 40% concentrado em CaCO₃

- Liberação de odor

Luperox® F

Versão bis-peróxido puro

Luperox® 802G

Versão bis-peróxido 40% em CaCO₃

-Sem odor durante processo

-Ocorre migração

Luperox® 101XL

Versão diluída do peróxido

2,5-Di(*t*-butylperoxy)-2,5-dimethylhexane

-Sem migração

-Aprovado ANVISA

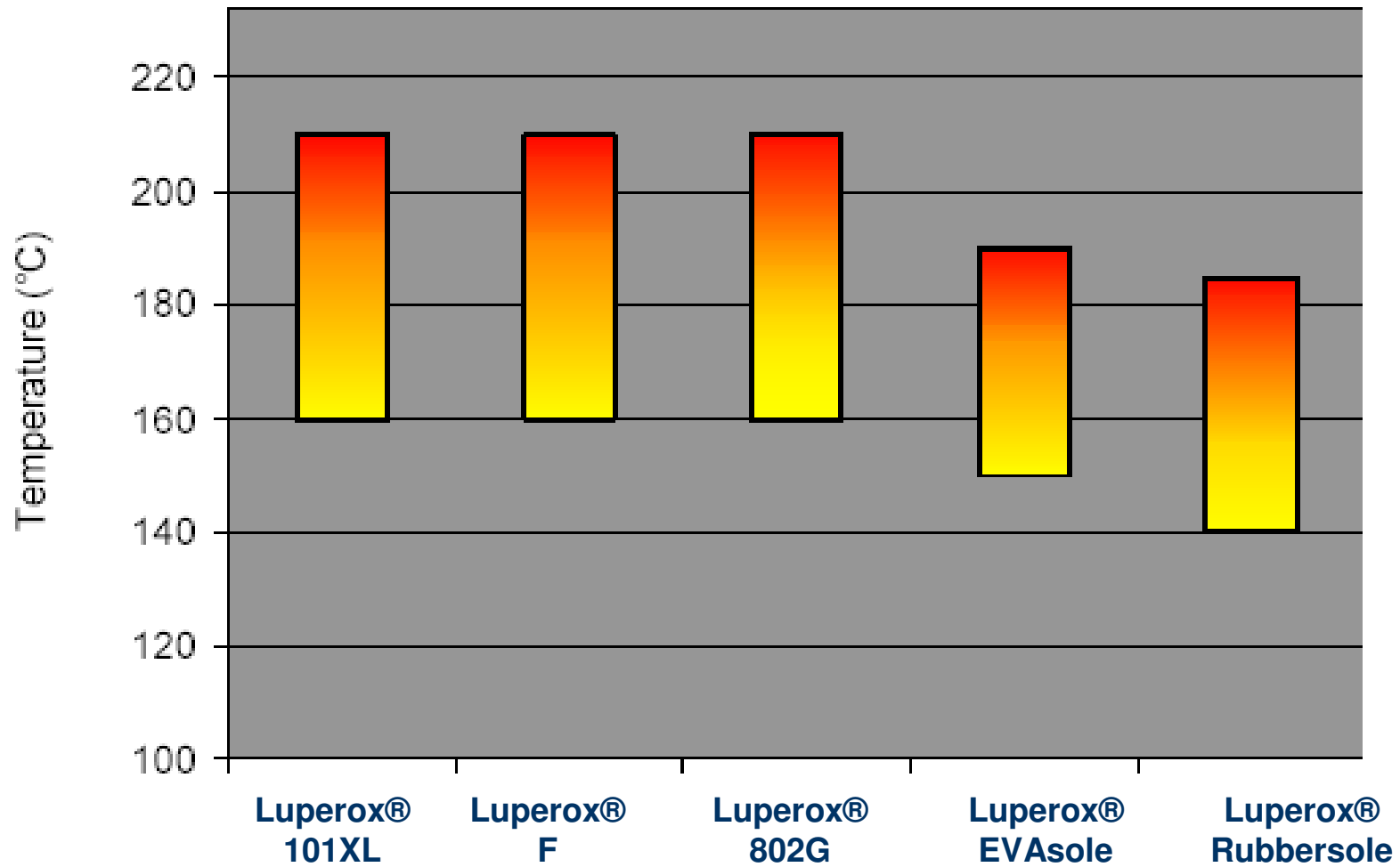
Luperox® Rubbersole

Peróxido rápido, com ótimo scorch

Luperox® EVAsole

Propicia ganho de produtividade vs. bis-peróxido padrão

▶ ARKEMA: Range de temperatura de cura dos peróxidos



AGENDA:

▶ Grupo ARKEMA

▶ Novo peróxido como alternativa a vulcanização tradicional via enxofre – **Luperox® Rubbersole**

▶ Nova solução de peróxido para melhorar produtividade em compostos expandidos – **Luperox® EVAsole**

▶ Análise de mercado

▶ Direcionamentos técnicos requeridos pelo mercado

▶ Maiores motivações:

- Cura ultra-rápida
- Tempo de Scorch deve ser melhorado. Os peróxidos disponíveis no mercado não satisfazem as exigências
- Tempo de scorch insuficiente é a causa de diversos defeitos
- TC90 não deve aumentar
- Densidade de reticulação não deve diminuir
- Forma física em pó “free flow”
- Composto estável e sem migração
- PHR racional
- Custo da formulação deve ser competitivo



▶ Peróxidos orgânicos vs. sistema tradicional via enxofre

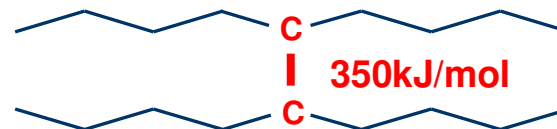
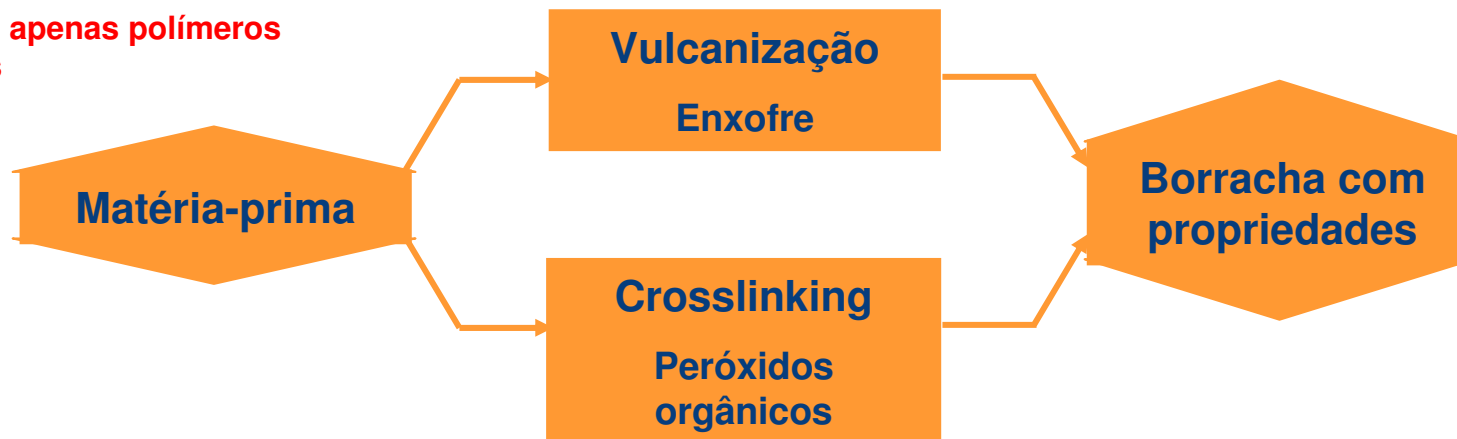
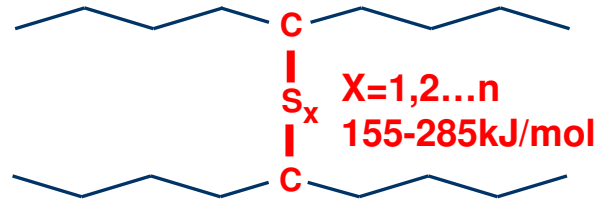
▶ Formulação complexa:

Ativadores, Resina Hidrocarbonica, aceleradores (primario e secundarios), Antiozonante-antioxidantes

▶ Pré-cura a temperatura ambiente - sem "shelf-life"

▶ Formulação "suja" – mais phr de pigmento é necessario

▶ Vulcaniza apenas polímeros insaturados



▶ Peróxidos orgânicos vs. sistema tradicional via enxofre

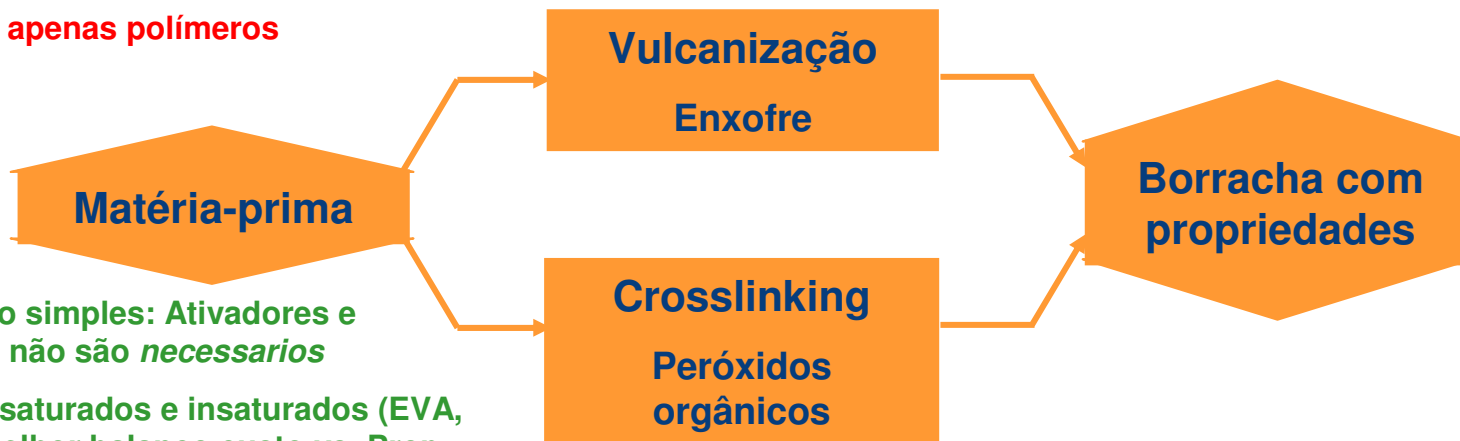
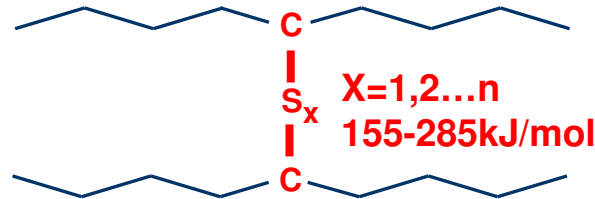
▶ Formulação complexa:

Ativadores, Resina Hidrocarbonica, aceleradores (primario e secundarios), Antiozonante-antioxidantes

▶ Pré-cura a temperatura ambiente - sem "shelf-life"

▶ Formulação "suja" – mais phr de pigmento é necessário

▶ Vulcaniza apenas polímeros insaturados



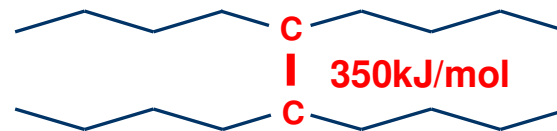
▶ Formulação simples: Ativadores e aceleradores não são *necessarios*

▶ Polimeros saturados e insaturados (EVA, PE...) para melhor balanço custo vs. Prop.

▶ Livre de Nitrosamina (tóxicas)

▶ Livre de cura a temperatura ambiente "Scorch free"

▶ Formulação limpa– uso de menos pigmento e antioxidante - custo competitivo



▶ Peróxidos orgânicos vs. sistema tradicional via enxofre

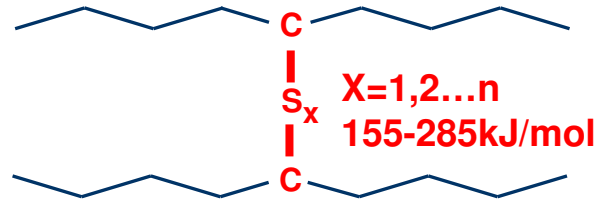
▶ Formulação complexa:

Ativadores, Resina Hidrocarbonica, aceleradores (primario e secundarios), Antiozonante-antioxidantes

▶ Pré-cura a temperatura ambiente - sem "shelf-life"

▶ Formulação "suja" – mais phr de pigmento é necessário

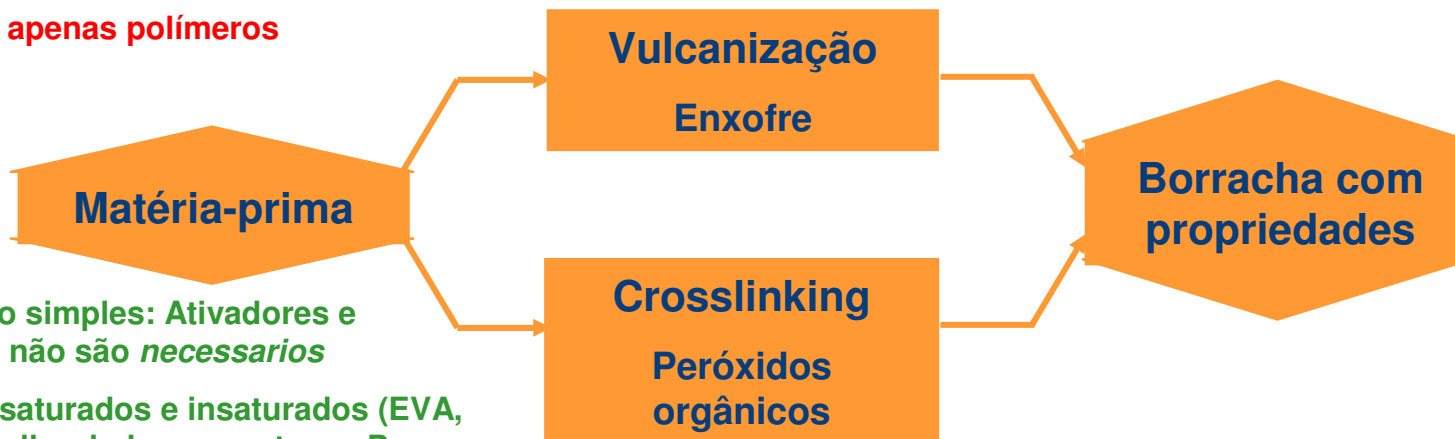
▶ Vulcaniza apenas polímeros insaturados



▶ Migração ocorre → fenomeno "Blooming"

▶ Longo tempo para cura

▶ Possibilidade de reversão



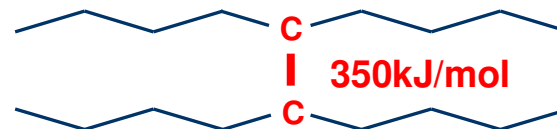
▶ Formulação simples: Ativadores e aceleradores não são *necessarios*

▶ Polimeros saturados e insaturados (EVA, PE...) para melhor balanço custo vs. Prop.

▶ Livre de Nitrosamina (tóxicas)

▶ Livre de cura a temperatura ambiente "Scorch free"

▶ Formulação limpa– uso de menos pigmento e antioxidante - custo competitivo



▶ Peróxidos orgânicos vs. sistema tradicional via enxofre

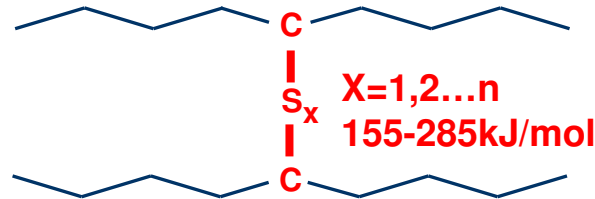
▶ Formulação complexa:

Ativadores, Resina Hidrocarbonica, aceleradores (primario e secundarios), Antiozonante-antioxidantes

▶ Pré-cura a temperatura ambiente - sem "shelf-life"

▶ Formulação "suja" – mais phr de pigmento é necessário

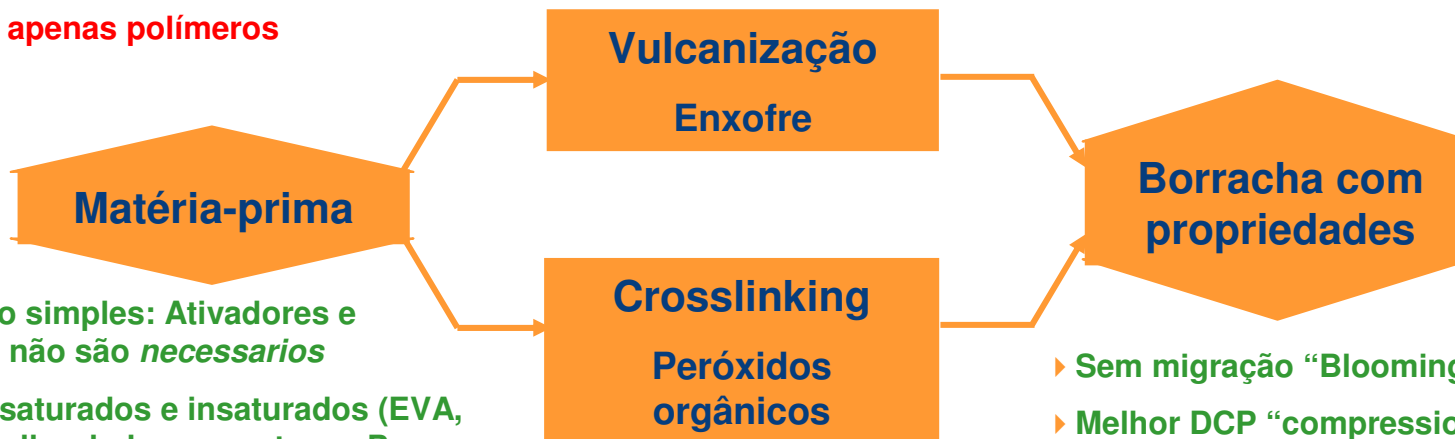
▶ Vulcaniza apenas polímeros insaturados



▶ Migração ocorre → fenomeno "Blooming"

▶ Longo tempo para cura

▶ Possibilidade de reversão



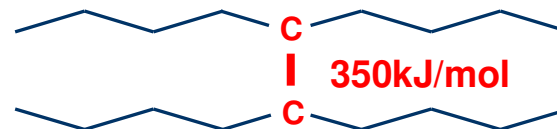
▶ Formulação simples: Ativadores e aceleradores não são *necessarios*

▶ Polimeros saturados e insaturados (EVA, PE...) para melhor balanço custo vs. Prop.

▶ Livre de Nitrosamina (tóxicas)

▶ Livre de cura a temperatura ambiente "Scorch free"

▶ Formulação limpa– uso de menos pigmento e antioxidante - custo competitivo



▶ Sem migração "Blooming"

▶ Melhor DCP "compression set"

▶ Melhor resistência ao calor "heat aging"

▶ Sem reversão

▶ Melhor cor do produto final

▶ É possível obter menor densidade

▶ Considerações técnicas

▶ Formulação convencional:

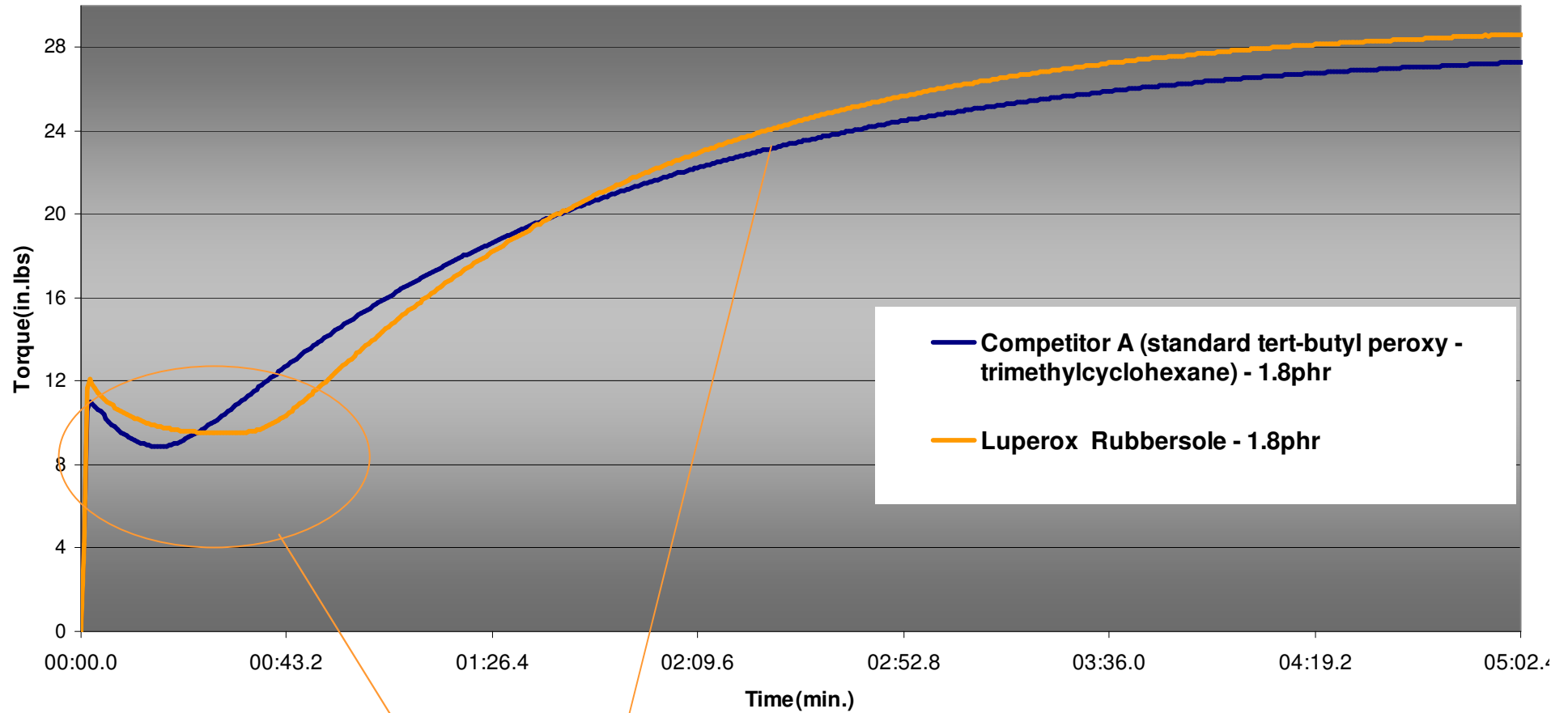
Matéria-prima	PHR	Função
NR	30	Melhor abrasão e “grip”
SBR 1502	40	Bom balanço de propriedades
BR 45	30	Reticulação facil. Bom balanço entre densidade de cura e tempo de scorch
Oleo Parafinico	6-10	Oleo para processamento
Silica	40	Reforço
Carbonato de calcio	10	Carga enchimento
peróxido	0.9 - 1.9	Agente de reticulação

Process conditions:

- Mixing at 90-100°C
- Curing at 150°C

▶ Resultados Experimentais

MDR at 150°C, 1ºarc, 100cpm



Melhor tempo de scorch e MH vs. concorrente A

▶ Resultados Experimentais

MDR at 150°C, 1°arc, 100cpm

Concorrente A – peróxido padrão 1,1 di(tert-butylperoxy)-3,3,5-trimethylcyclohexane)	1.8		
Composto de enxofre padrão (a 160°C)		1.8	
<i>Luperox® Rubbersole</i>			1.8
MH (in.lbs)	27.9	34.5	29.1
ML (in.lbs)	9	8.1	9.5
TS0.4 (min:s)	0:22	1:40	0:40
TS1 (min:s)	0:26	1:51	0:44
TS2 (min:s)	0:32	1:59	0:50
TC50 (min:s)	1:23	2:55	1:35
TC90 (min:s)	3:33	3:24	3:30

- ▶ 82% melhor em TS0.4 e 56 % melhor em TS2 vs. Concorrente A
- ▶ Melhor grau de reticulação e mesmo tempo de cura vs. Concorrente A

▶ Resumo: Luperox® Rubbersole

▶ Nós alcançamos as exigências técnicas? YES!

- Tempo de Scorch deve ser melhorado ✓ >50%
- TC90 não deve aumentar ✓ Relação produtividade vs. tempo de scorch ideal
- Densidade de reticulação deve ser mantida ✓ Aumentada
- Forma física em pó “free flow” ✓ OK
- Composto estável e sem migração ✓ OK
- PHR racional ✓ OK
- Custo de formulação competitivo ✓ Otima relação: ganho produtividade vs. custo de formulação
- Pode ser usado em diversos elastômeros ✓ OK → Silicone, EPDM, SBR, BR...

Range de temperatura de cura sugerida

140°C

180°C

AGENDA:

- ▶ Grupo ARKEMA
- ▶ Novo peróxido como alternativa a vulcanização tradicional via enxofre – Luperox® Rubbersole
- ▶ Nova solução de peróxido para melhorar produtividade em compostos expandidos – **Luperox® EVAsole**

▶ Considerações técnicas e de mercado

▶ Direcionadores técnicos para justificar a mudança no mercado:

- Melhor scorch: ts2 – tempo de scorch melhor em 5% (redução de defeitos)
- Significante aumento em produtividade: 20% melhor em TC90
- Densidade de reticulação deve ser mantida
- Forma física em pó “free flow”, não pulverulento
- Produto sem nenhuma liberação de odor- Não pode ser a base de peróxido de dicumila
- Composto seguro e estável sem migração
- PHR racional
- Custo da formulação competitiva



▶ Considerações técnicas

▶ Formulação convencional:

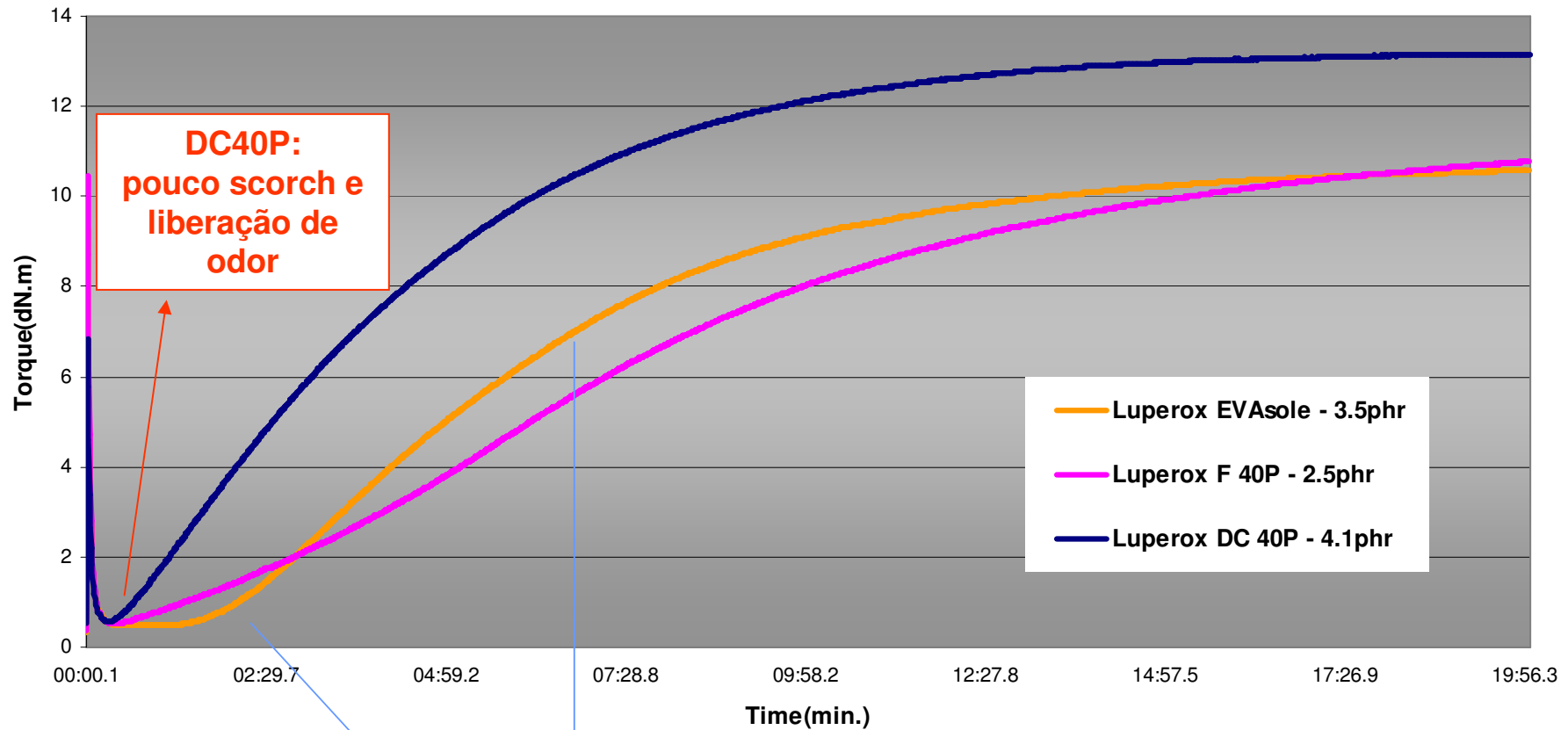
Matéria-prima	PHR	Função
EVA (28% of VA) MI=2.5g/10min	20	Melhor reticulação e melhor fluxo na injeção
EVA (18% of VA) - MI=24g/10min	60	Resina convencional para compostos de EVA expandido
Engage	20	Melhor densidade, resistencia ao rasgo e abrasão
Luperox F40P <i>Luperox EVAsole</i>	2.5 - 3 3.5 - 4	Agente de cura
Azodicarbonamida	1.5 - 2	Agente expensor
Oxido de zinco	6	Ativador
Carbonato de calcio	20	Cargas enchimento
Acido Estearico	0.4	Ativador

Condições de processo:

- Mistura a 110°C ate 140°C
 - Cura a 165°C

▶ Resultados experimentais

MDR at 165°C, 1°arc, 100cpm



Melhor tempo de scorch e TC90 vs Luperox F40P

▶ Resultados experimentais

MDR at 165°C, 1°arc, 100cpm

Luperox F 40P ou Luperox 802G	2.5	-	-
Luperox DC40P ou Luperox 500 40C	-	4.1	-
<i>Luperox EVAsole</i>	-	-	3.5
MH-ML (in.lbs)	10.1	13.1	10
TS0.4 (min:s)	1:06	0:36	2
TS2 (min:s)	3:06	1:24	3:18
TC50 (min:s)	6:42	3:42	5:30
TC90 (min:s)	14:12	9:24	11:30

- ▶ **Melhor** 82% em TS0.4 e 22 % em TC90 vs. Luperox F40P
- ▶ **Maior PHR**, no entanto **menor custo** = Preço competitivo na formulação final

▶ Resumo: Luperox® EVAsole

▶ Nós alcançamos as exigências técnicas para justificar a mudança no mercado?

- Melhor scorch: ts2 – tempo de scorch melhor em 5% ✓ 6%
- Significante benefício em produtividade: ciclo reduzido em 20% ✓ 22%
- Densidade de reticulação deve ser mantida ✓ OK
- Forma física em pó “free flow”, não pulverulento ✓ OK
- Produto sem liberação de odor- Não libera acetofenona ✓ OK
- Compostos seguro e estável sem migração ✓ OK
- PHR racional ✓ 30% wt a mais vs. bis-peróxido com custo competitivo
- Custo para formulação competitiva ✓ Incremento justificado pelo aumento da produtividade
- Pode ser usado para diversos elastômeros expandidos ✓ OK → EVA, NBR,...

Range de temperatura de cura sugerida

160°C

200°C

▶ Conclusões

- **Amplo portfólio, alto padrão de qualidade, suporte técnico e produção nacional**
- **Luperox® Rubbersole e Luperox® EVAsole mostraram o balanço ideal entre produtividade e qualidade. Soluções ideais para blendas elastômericas, cura de silicone e compostos expandidos**
- **Arkema: expertise P&D em cura sob medida**



Obrigado!

Para maiores informações técnicas...

Aldo CARNEIRO
Business Development Manager

***E-mail:* aldo.carneiro-de-sousa@arkema.com**

ARKEMA QUIMICA Ltda.
Tel.: +55 11 2148 8576

www.arkema.com
www.luperox.com