



República Federativa do Brasil  
Ministério do Desenvolvimento, Indústria  
e do Comércio Exterior  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial.

(21) **PI0709476-0 A2**

(22) Data de Depósito: 06/04/2007  
(43) Data da Publicação: 19/07/2011  
(RPI 2115)



(51) *Int.Cl.:*  
C08J 9/00 2006.01  
C08L 23/00 2006.01

(54) Título: **MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE E COMPOSIÇÃO POLIOLEFINICA SÓLIDA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE**

(30) Prioridade Unionista: 06/04/2006 US 60/790,328

(73) Titular(es): DOW GLOBAL TECHNOLOGIES INC.

(72) Inventor(es): DIDEM ONER-DELIORMANLI, Huzeir Lekovic, KAYLAN SEHANOBIŞ, MICHAEL T. MALANGA, Srikanth Miryala

(74) Procurador(es): Antonio Mauricio Pedras Arnaud

(86) Pedido Internacional: PCT US2007008691 de 06/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/117664 de 18/10/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE E COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA SÓLIDA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE. Divulgam-se composições poliolefinicas que expandem livremente para formar espumas estáveis. As composições contêm níveis especificados de resinas promotoras de aderência. As composições incluem pelo menos um agente de expansão ativado termicamente e incluem, tipicamente, pelo menos um reticulador expandido termicamente. As composições são eficazes como vedantes e/ou isolamento de ruídos/vibrações em aplicações automotivas.

PT- 0709476-0  
Pet: 013030005175  
DATA: 20/10/2008

"MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE E COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA SÓLIDA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE".

5 A presente invenção refere-se a composições poliolefínicas expansíveis e usos das mesmas como materiais de isolamento e/ou de reforço de espuma no lugar apropriado.

10 As espumas poliméricas provêm aplicação crescente na indústria automotiva. Usam-se estas espumas como reforço estrutural, impedir corrosão e amortecer sons e vibrações. Em muitos casos, a fabricação é muitíssimo simples e menos cara se a espuma puder formar-se no lugar onde ela é necessária, em vez de se montar uma peça com espuma formada previamente ao restante da estrutura.

15 Formulações de espuma formada no devido lugar vêm sendo privilegiadas porque em muitos casos a etapa de formação de espuma pode ser executada ao mesmo tempo em que os revestimentos automotivos (tais como primers de deposição catiônica tais como os chamados materiais de  
20 "eletrorrevestimento") são assados e curados. Em tais casos, estas espumas podem ser formadas aplicando-se uma formulação de espuma reativa num subconjunto ou peça automotiva, antes ou após aplicação do eletrorrevestimento, e depois assar o revestimento. A  
25 formulação de espuma então expande e cura quando se assa o revestimento.

Nestas aplicações usam-se espumas de poliuretano, uma vez que elas usualmente exibem excelente aderência ao substrato. Entretanto, espumas de poliuretano apresentam  
30 dois problemas significativos. O primeiro problema é que estas formulações de espuma são usualmente composições de duas partes. Isto significa que os materiais iniciais devem ser dosados, misturados e distribuídos, o que freqüentemente requer equipamento que não apenas pode ser  
35 caro mas também pode ocupar um grande espaço de fábrica. Há algumas composições de espuma de poliuretano curável úmida de uma parte que podem ser usadas nestas

aplicações, mas a cura úmida é lenta e não pode resultar em espumas de baixa densidade.

O segundo problema com espuma de poliuretano é o de expor os operários às substâncias químicas reativas tais como aminas e isocianatos.

Além destes problemas, composições de poliuretano capazes de formar espumas, freqüentemente devem ser aplicadas após revestimentos tais como eletrorrevestimentos serem assados e curados.

10 Como resultado destes problemas, foram feitas tentativas para substituir as espumas de poliuretano por composições poliolefínicas expansíveis. As poliolefinas têm a vantagem de serem materiais sólidos de um componente. Como tal, eles podem ser extrudados ou formados de outra  
15 maneira em tamanhos e formas convenientes para inserção em cavidades específicas que requeiram reforço ou isolamento. Estas composições podem ser formuladas a fim de expandirem nas condições da etapa de cozimento em estufa do eletrorrevestimento.

20 Resistência ao calor e aderência ao substrato são preocupações com as composições poliolefínicas expansíveis, e por aquelas razões os copolímeros de etileno com um monômero polar contendo oxigênio foram favorecidos nestas aplicações. Assim, por exemplo, na  
25 patente U.S. n° 5.385.951, descreve-se um copolímero de etileno/metacrilato de metila como uma poliolefina de escolha devido às suas características de formação de espuma, estabilidade térmica e propriedades adesivas. Na EP 452 527 A1 e na EP 457 928 A1, prefere-se um  
30 copolímero de etileno e um comonômero polar tal como acetato de vinila devido à resistência térmica destes copolímeros. WO 01/30906 descreve o uso de um copolímero de etileno/acetato de vinila modificado com anidrido maleico.

35 Poliolefinas expansíveis não se comportam otimamente nestas aplicações. A formação de espuma estável requer que a poliolefina se torne reticulada durante o processo

de expansão. É muito importante o sincronismo da reação de reticulação em relação ao amolecimento da poliolefina e à ativação do agente de expansão. Se a reticulação ocorrer muito cedo, a massa resinosa não poderá expandir completamente. Como resultado destes problemas, os produtos poliolefínicos expansíveis obtíveis comercialmente usualmente expandem somente de 300 a 1600% de seu volume inicial. Deseja-se expansão maior, a fim de preencher mais completamente as cavidades usando quantidades mínimas de material. É muito desejável um material que expanda a 1800% ou mais, especialmente a 2000% ou mais de seu volume inicial.

Uma complicação adicional com as composições descritas na patente U.S. nº 5.385.951, EP 452 527 A1, EP 457 928 A1 e WO 01/30906 é que a poliolefina tende a fluir para o fundo da cavidade antes dela poder reticular e expandir. Se a cavidade não for capaz de reter os fluidos, a composição poliolefínica poderá ainda vaziar antes que possa ocorrer a expansão e a reticulação.

Como resultado, o material expandido tende a ocupar o fundo da cavidade em vez de preencher uniformemente o espaço disponível. Se a cavidade for pequena, este problema poderá ser resolvido usando simplesmente uma quantidade maior da composição expansível. Isto aumenta os custos e não resolve o problema quando se encherão cavidades maiores e mais complexas. É muito difícil usar uma poliolefina expansível naqueles casos, a menos que aconteça daquela porção ser o fundo da cavidade, por causa da tendência das poliolefinas expansíveis escorrerem quando aquecidas.

Como resultado destes problemas, é comum formar a composição poliolefínica expansível sobre um suporte de ponto de fusão mais elevado. O suporte ajuda a prender a composição na posição apropriada dentro da cavidade até se completar a etapa de expansão. Tais suportes tendem apenas a retardar, não impedir, o escoamento da composição poliolefínica expansível, a menos que se

projete o suporte (e apropriadamente orientado) para reter os fluidos. Outro problema com esta abordagem é que ela adiciona etapas de fabricação e portanto aumenta os custos. Além disso, a poliolefina expansível sobre  
5 suporte deve, freqüentemente, ser projetada individualmente para cada cavidade onde ela será usada. Isto aumenta ainda mais os custos, quando peças especificadas deverão ser produzidas e inventariadas. A despeito desta complexidade e custos extras, taxas de  
10 defeitos muito elevadas são vivenciadas com as poliolefinas expansíveis. Seria muito desejável produzir uma composição poliolefínica expansível que pudesse ser produzida de modo barato, preferivelmente num processo de extrusão simples, numa forma que pudesse ser usada  
15 facilmente para preencher uma variedade de cavidades, e que tivesse baixas taxas de defeitos.

Num aspecto, esta invenção é uma composição poliolefínica sólida expansível termicamente compreendendo: (a) de 35 a 65%, baseado no peso da composição, de (1) um  
20 homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos um comonômero de dieno ou trieno não conjugado ou  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$ , (3) um homopolímero de etileno reticulável ou interpolímero de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  contendo  
25 grupos silano hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriores, o homopolímero, interpolímero ou mistura sendo não elastomérica e tendo um índice de fusão de 0,5 a 30 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg; (b) de 0,5  
30 a 8% em peso, baseado no peso da composição, de um reticulador ativado por calor para o componente (a), o dito reticulador sendo ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C;  
35 (c) de 2 a 20%, baseado no peso da composição, de um agente de expansão ativado por calor que é ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; e (d) de 2,5 a 30%, baseado no peso da

composição, de uma resina promotora de aderência.

5 Numa incorporação preferida, esta invenção é uma  
composição poliolefínica sólida expansível,  
compreendendo: (a) de 35 a 65%, baseado no peso da  
composição, de (1) um homopolímero de etileno  
reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno  
e pelo menos um comonômero de dieno ou trieno não  
conjugado ou  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$ , (3) um homopolímero de  
etileno reticulável ou interpolímero de etileno e pelo  
10 menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  contendo grupos silano  
hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos  
anteriores, o homopolímero, interpolímero ou mistura  
sendo não elastomérica e tendo um índice de fusão de 0,5  
a 30 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238  
15 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg; (b) de 0,5 a 8%  
em peso, baseado no peso da composição, de um reticulador  
de peróxido para o componente (a), o dito reticulador  
sendo ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo  
menos 120°C mas não mais que 300°C; (c) de 10 a 20%,  
20 baseado no peso da composição, de uma agente de expansão  
do tipo azo que é ativado quando aquecido até uma  
temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; e  
(d) de 5 a 30%, baseado no peso da composição, de uma  
resina promotora de aderência.

25 Noutra incorporação preferida, esta invenção é uma  
composição poliolefínica sólida expansível termicamente,  
compreendendo: (a) de 35 a 65%, baseado no peso da  
composição, de (1) um homopolímero de etileno  
reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno  
30 e pelo menos um comonômero de dieno ou trieno não  
conjugado ou  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$ , (3) um homopolímero de  
etileno reticulável ou interpolímero de etileno e pelo  
menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  contendo grupos silano  
hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos  
anteriores, o homopolímero, interpolímero ou mistura  
35 sendo não elastomérica e tendo um índice de fusão de 0,5  
a 30 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238

em condições de 190°C/carga de 2,16 kg; (b) de 0,5 a 8% em peso, baseado no peso da composição, de um reticulador de peróxido para o componente (a), o dito reticulador sendo ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; (c) de 10 a 20%, baseado no peso da composição, de uma agente de expansão do tipo azo que é ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; e (d) de 4 a 20%, baseado no peso da composição, de um acelerador para o agente de expansão do tipo azo; e (e) de 5 a 30%, baseado no peso da composição, de uma resina promotora de aderência.

Esta invenção é também um método compreendendo: (1) inserir a composição poliolefínica sólida, expansível termicamente da invenção numa cavidade; (2) aquecer a composição poliolefínica expansível termicamente na cavidade até uma temperatura suficiente para expandir e reticular a composição poliolefínica; e (3) permitir que a composição poliolefínica expanda livremente para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade.

A composição expansível termicamente da invenção oferece várias vantagens. Tipicamente, ela é capaz de atingir elevados graus de expansão em condições de uso. Expansões maiores que 1000%, maiores que 1500%, maiores que 1800% e mesmo maiores que 2500% do volume inicial são freqüentemente observadas por toda uma faixa de temperaturas de cozimento em estufa de 150 até cerca de 200°C. Em muitos casos, a composição expansível termicamente é auto-suportada durante o processo de expansão. Isto pode eliminar a necessidade de fixar a composição num suporte para impedir a composição de fluir para o fundo da cavidade durante o processo de expansão. A composição expandida exhibe boa aderência em substratos revestidos (particularmente aqueles revestidos com um primer catiônico curado), e freqüentemente exhibe boa aderência em substratos oleosos de aço laminado a frio ou

de aço galvanizado. Além disso, a composição expandida tende a ser dimensionalmente muito estável quando exposta repetidamente a altas temperaturas, tais como são freqüentemente encontradas em operações de montagem automotivas.

5 A composição da invenção contém como um ingrediente principal um homopolímero de etileno ou determinados interpolímeros de etileno. O homopolímero ou interpolímero é não elastomérico, significando para os propósitos desta invenção que o homopolímero ou interpolímero exibirá uma recuperação elástica menor que 40 por cento quando for esticado até duas vezes o seu comprimento original a 20°C de acordo com os procedimentos de ASTM 4649.

10 O polímero de etileno (componente (a)) tem um índice de fusão (ASTM D 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg) de 0,5 a 30 g/10 minutos. Preferivelmente, o índice de fusão é de 0,5 a 25 g/10 minutos, uma vez que polímeros de índices de fusão maiores tendem a fluir mais, têm menores resistências à fusão e não podem reticular o suficiente rapidamente durante a etapa de expansão térmica. Um polímero de etileno mais preferido tem um índice de fusão de 1 a 15 g/10 minutos, e um polímero especialmente preferido tem um índice de fusão de 1 a 5 g/10 minutos.

20 O polímero de etileno (componente (a)) exibe preferivelmente uma temperatura de fusão de pelo menos 105°C, e mais preferivelmente de pelo menos 110°C.

Um tipo apropriado de interpolímero é um interpolímero de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de C<sub>3-20</sub>. Outro tipo apropriado de interpolímero é um interpolímero de etileno e pelo menos um monômero de dieno ou trieno não conjugado. Preferivelmente, o interpolímero é um interpolímero aleatório, onde o comonômero é distribuído aleatoriamente dentro das cadeias do interpolímero. Qualquer um dos homopolímeros e copolímeros anteriores pode ser modificado para conter grupos silano

30  
35

hidrolisáveis. Os homopolímeros e copolímeros contêm apropriadamente menos que 2 por cento molar de unidades de repetição formadas polimerizando um monômero contendo oxigênio (outro que não um monômero contendo silano). Os homopolímeros e copolímeros contêm apropriadamente menos que 1 por cento molar de tais unidades de repetição e mais preferivelmente menos que 0,25 por cento molar de tais unidades de repetição.

Exemplos de tais polímeros incluem: polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno de baixa densidade linear (LLDPE). São igualmente úteis são os chamados interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina "homogêneos" que contêm ramificação de cadeia curta mas essencialmente nenhuma ramificação de cadeia longa (isto é, menos que 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono). Além disso, são úteis os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina substancialmente lineares que contêm tanto ramificação de cadeia longa como de cadeia curta, como são também os homopolímeros de etileno ramificados com cadeia longa substancialmente lineares. "Ramificação de cadeia longa" refere-se às ramificações que têm um comprimento de cadeia mais longo que o das ramificações de cadeia curta que resultam da incorporação do monômero de dieno não conjugado ou de  $\alpha$ -olefina no interpolímero. Preferivelmente, ramificações de cadeia longa são de comprimentos maiores que 10, mais preferivelmente maiores que 20 átomos de carbono. As ramificações de cadeia longa têm, em média, a mesma distribuição de comonômero que a da cadeia polimérica principal e podem ser tão longas quanto a cadeia principal à qual elas se ligam. Ramificações de cadeia curta referem-se às ramificações que resultam da incorporação do monômero de dieno não conjugado ou de  $\alpha$ -olefina no interpolímero.

O LDPE é um homopolímero de etileno ramificado com cadeia longa que se prepara num processo de polimerização em alta pressão usando um iniciador de radicais livres.

Preferivelmente, o LDPE tem uma densidade menor ou igual a  $0,935 \text{ g/cm}^3$  (para os propósitos desta invenção todas as densidades de resinas são determinadas de acordo com ASTM D792). Preferivelmente ele tem uma densidade de  $0,905$  a  $0,930 \text{ g/cm}^3$  e especialmente de  $0,915$  a  $0,925 \text{ g/cm}^3$ . O LDPE é um polímero de etileno preferido devido às suas excelentes características de processamento e ao seu baixo custo. Os polímeros de LDPE apropriados incluem aqueles descritos no pedido provisório de patente U.S. n° 60/624.434 e WO 2005/035566.

O HDPE é um homopolímero de etileno linear ou copolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina que consiste principalmente de cadeias longas de polietileno linear. Nas resinas de HDPE pode-se usar um comonômero para conferir ramificações de cadeia curta como um meio de ajustar a densidade do HDPE particular. Tipicamente o HDPE contém menos que  $0,01$  ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono. Ele tem apropriadamente uma densidade de pelo menos  $0,94 \text{ g/cm}^3$ . Prepara-se apropriadamente o HDPE num processo de polimerização em baixa pressão usando catalisadores de polimerização de Ziegler, descritos, por exemplo, na patente U.S. n° 4.076.698.

O LLDPE é um interpolímero de etileno/ $\alpha$ -olefina ramificado com cadeia curta tendo uma densidade menor que  $0,940 \text{ g/cm}^3$ . Ele é usualmente preparado num processo de polimerização em baixa pressão usando catalisadores de Ziegler de maneira semelhante à do HDPE, mas pode ser preparado usando catalisadores metallocênicos. As ramificações de cadeia curta são formadas quando os comonômeros de  $\alpha$ -olefina se incorporam na cadeia polimérica. Tipicamente, o LLDPE contém menos que  $0,01$  ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono. Preferivelmente, a densidade do LLDPE é de cerca de  $0,905$  a cerca de  $0,935 \text{ g/cm}^3$  e especialmente de cerca de  $0,910$  a  $0,925 \text{ g/cm}^3$ . O comonômero de  $\alpha$ -olefina contém apropriadamente de 3 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 12 átomos de carbono. Os

comonômeros de  $\alpha$ -olefina apropriados são: propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 4-metil-1-hexeno, 5-metil-1-hexeno, 1-octeno, 1-noneno, 1-deceno, 1-dodeceno e vinil-ciclo-hexano. Aqueles tendo de

5 4 a 8 átomos de carbono são especialmente preferidos.

Os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina "homogêneos" são convenientemente preparados tal como descrito na patente U.S. n° 3.645.992, ou usando os chamados catalisadores de sítio único tal como descrito nas patentes U.S. n°s

10 5.026.798 e 5.055.438. O comonômero é distribuído aleatoriamente dentro de uma dada molécula de interpolímero, e cada uma das moléculas de interpolímero tende a ter razões de etileno/comonômero semelhantes. Estes interpolímeros têm apropriadamente uma densidade

15 menor que 0,940 g/cm<sup>3</sup>, preferivelmente de 0,905 a 0,930 g/cm<sup>3</sup> e especialmente de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Os comonômeros estão descritos acima com respeito ao LLDPE.

Os copolímeros e homopolímeros de etileno substancialmente lineares incluem aqueles preparados tal

20 como descrito nas patentes U.S. n°s 5.272.236 e 5.278.272. Estes polímeros têm apropriadamente uma densidade menor ou igual a 0,97 g/cm<sup>3</sup>, preferivelmente de 0,905 a 0,930 g/cm<sup>3</sup> e especialmente de 0,915 a 0,925 g/cm<sup>3</sup>. Os copolímeros e homopolímeros de etileno

25 substancialmente lineares têm apropriadamente uma média de 0,01 a 3 ramificações de cadeia longa/1000 átomos de carbono, e preferivelmente de 0,05 a 1 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono. Estes polímeros substancialmente lineares tendem a ser facilmente

30 processáveis, semelhante ao LDPE, e nesta base também são tipos preferidos. Entre estes, são mais preferidos os interpolímeros de etileno/ $\alpha$ -olefina. Os comonômeros são tais como descritos acima com respeito ao LLDPE.

Além dos anteriores, podem ser usados interpolímeros de

35 etileno e pelo menos um monômero de dieno ou trieno não conjugado. estes interpolímeros podem conter também unidades de repetição derivadas de uma  $\alpha$ -olefina acima

descrita. Os monômeros de dienos ou trienos não conjugados apropriados incluem, por exemplo, 7-metil-1,6-octadieno, 3,7-dimetil-1,6-octadieno, 5,7-dimetil-1,6-octadieno, 3,7,11-trimetil-1,6,10-octatrieno, 6-metil-1,5-heptadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, 1,8-nonadieno, 1,9-decadieno, 1,10-undecadieno, biciclo[2.2.1]hepta-2,5-dieno (norbornadieno), tetraciclododeceno, 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno e 5-etilideno-2-norborneno.

10 O homopolímero ou interpolímero de etileno, de qualquer um dos tipos anteriores, pode conter grupos silano hidrolisáveis. Estes grupos podem ser incorporados no polímero enxertando ou copolimerizando com um composto silano tendo pelo menos um grupo hidrocarbila insaturado etilenicamente ligado ao átomo de silício e pelo menos um grupo hidrolisável ligado ao átomo de silício. Descrevem-se métodos de incorporar tais grupos, por exemplo, nas patentes U.S. n.ºs 5.266.627 e 6.005.055 e WO 02/12354 e WO 02/12355. Exemplos de grupos hidrocarbila insaturados etilenicamente incluem grupos vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclo-hexila e  $\gamma$ -(met)acriloxi alila. Os grupos hidrolisáveis incluem grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi, e grupos alquil ou aril amino. São compostos silano preferidos os vinil-trialcoxi-silanos tais como vinil-trietoxi-silano e 15 vinil-trimetoxi-silano; os polímeros de etileno modificados contêm em tais casos grupos trietoxi silano e trimetoxi silano, respectivamente.

Podem ser usadas misturas de dois ou mais dos homopolímeros ou copolímeros de etileno anteriores. Em 20 tal caso, a mistura terá um índice de fusão tal como acima descrito.

São geralmente preferidos os homopolímeros e interpolímeros de etileno tendo ramificação de cadeia longa, uma vez que estas resinas tendem a ter boa 25 resistência à fusão e/ou viscosidades extensionais que as ajudam a formar espumas estáveis. Misturas de polímeros

de etileno lineares e com ramificações de cadeia longa e com ramificações de cadeia curta também são úteis, uma vez que o material com ramificação de cadeia longa em muitos casos pode prover boa resistência à fusão e/ou viscosidade extensional à mistura. Conseqüentemente, podem ser usadas misturas de LDPE com LLDPE ou HDPE, já que são possíveis misturas de homopolímeros de etileno substancialmente lineares e interpolímeros com LLDPE ou HDPE. Também podem ser usadas misturas de LDPE com um homopolímero ou interpolímero (especialmente interpolímero) de etileno substancialmente linear.

O homopolímero ou copolímero de etileno constitui de 35 a 65% do peso da composição. Preferivelmente ele constitui até 60% e mais preferivelmente até 55% do peso da composição. As composições preferidas da invenção contêm de 38 a 53% em peso de polímero ou copolímero de etileno, ou de 40 a 50% do mesmo.

O reticulador é um material que ou por si próprio ou através de algum produto de degradação ou decomposição, forma ligações entre as moléculas de homopolímero ou interpolímero de etileno (componente (a)). O reticulador é ativado termicamente, significando que abaixo de uma temperatura de 120°C, o reticulador reage muito lentamente ou não com todo o homopolímero ou interpolímero de etileno, tal que se forma uma composição que de armazenamento estável aproximadamente na temperatura ambiente (~22°C).

Há vários mecanismos possíveis através dos quais as propriedades de ativação térmica podem ser atingidas. Um tipo preferido de reticulador é relativamente estável em temperaturas menores, mas se decompõe em temperaturas dentro dos limites das faixas supramencionadas para gerar espécies reativas que formam as reticulações. São exemplos de tais reticuladores vários compostos orgânicos de peroxi descritos abaixo. Alternativamente, o reticulador pode ser um sólido e portanto relativamente não reativo em temperaturas menores, mas que funde numa

temperatura de 120 a 300°C para formar um agente reticulador ativo. Semelhantermente, o reticulador pode ser encapsulado numa substância que funde, degrada ou rompe dentro dos limites das faixas de temperaturas supramencionadas. O reticulador pode ser bloqueado com um agente de bloqueio instável que desbloqueia dentro dos limites daquelas faixas de temperaturas. O reticulador pode também requerer a presença de um catalisador ou iniciador via radicais livres para completar a reação de reticulação. Em tal caso, a ativação térmica pode ser executada incluindo na composição uma catalisador ou iniciador via radicais livres que se torna ativo dentro dos limites das faixas de temperaturas supramencionadas. Um agente reticulador está presente na composição da invenção. Usa-se apropriadamente o agente reticulador numa quantidade de 0,5 a 8%, baseada no peso de toda a composição. Geralmente, é desejável que se use quantidade suficiente do agente reticulador (juntamente com condições apropriadas de processamento) para produzir uma composição reticulada expandida tendo um conteúdo de gel de pelo menos 10% em peso e especialmente de cerca de 20% em peso. Para os propósitos desta invenção, mede-se o conteúdo de gel de acordo com ASTM D-2765-84, método A. Pode ser usada com a invenção uma ampla faixa de reticuladores, incluindo peróxidos, peroxi-ésteres, peroxi-carbonatos, poli(azidas de sulfonila), fenóis, azidas, produtos de reação de aldeído/amina, uréias substituídas, guanidinas substituídas, xantatos substituídos, ditiocarbamatos substituídos, compostos contendo enxofre tais como tiazóis, imidazóis, sulfenamidas, dissulfetos de tiurama, paraquinonadioxima, dibenzo paraquinonadioxima, enxofre e similares. Descrevem-se reticuladores apropriados daqueles tipos na patente U.S. n° 5.869.591.

Um tipo preferido de reticulador é um composto orgânico de peroxi, tais como um peróxido orgânico, um peroxi-éster orgânico ou um peroxi-carbonato orgânico. Os

compostos orgânicos de peroxi podem ser caracterizados por suas temperatura de decomposição de meia vida de 10 minutos. A temperatura de decomposição de meia vida de 10 minutos nominal é aquela temperatura na qual metade do peroxi orgânico se decompõe em 10 minutos em condições-padrão de teste. Assim, se um composto orgânico de peroxi tiver uma temperatura de decomposição de meia vida de 10 minutos nominal de 110°C, 50% do composto orgânico de peroxi se decomporá quando exposto àquela temperatura por 10 minutos. Os compostos orgânicos de peroxi preferidos têm meias vidas de 10 minutos nominais na faixa de 120 a 300°C, especialmente de 140 a 210°C, nas condições-padrão. Note-se que a taxa real de decomposição de um composto orgânico de peroxi pode ser um pouco maior ou menor que a taxa nominal, quando ele é formulado na composição da invenção. Os exemplos de compostos orgânicos de peroxi apropriados incluem peroxi-isopropil-carbonato de terciobutila, peroxilaurato de terciobutila, 2,5-dimetil-2,5-di(benziloxi)hexano, peroxiacetato de terciobutila, diperoxiftalato de di-terciobutila, ácido terciobutil peroximaleico, peróxido de ciclo-hexanona, diperoxibenzoato de terciobutila, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxi)hexano, peróxido de terciobutil cumila, hidroperóxido de terciobutila, peróxido de di-terciobutila, 1,3-di(terciobutil peroxi isopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di(terciobutil peroxi)hexano-3, hidroperóxido de di-isopropil benzeno, hidroperóxido de p-metano e 2,5-di-hidroperóxido de 2,5-dimetil hexano. Um agente de expansão preferido é o peróxido de dicumila. Uma quantidade preferida de reticuladores orgânicos de peroxi é de 0,5 a 5 por cento do peso da composição.

Reticuladores de poli(azida de sulfonila) apropriados são compostos tendo pelo menos dois grupos azida de sulfonila (-SO<sub>2</sub>N<sub>3</sub>) por molécula. Descrevem-se tais reticuladores de poli(azida de sulfonila), por exemplo, em WO 02/068530. Exemplos de reticuladores de poli(azida de sulfonila)

apropriados incluem 1,5-pentano bis(azida de sulfonila), 1,8-octano bis(azida de sulfonila), 1,10-decano bis(azida de sulfonila), 1,18-octadecano bis(azida de sulfonila), 1-octil-2,4,6-benzeno tris(azida de sulfonila), 4,4'-difenil éter bis(azida de sulfonila), 1,6-bis(4'-sulfonazido fenil)hexano, 2,7-naftaleno bis(azida de sulfonila), oxi-bis(4-sulfonazido benzeno), 4,4'-bis(azido de sulfonila)bifenila, bis(4-sulfonil azido fenil)metano e misturas de azidas de sulfonila de hidrocarbonetos alifáticos clorados que contêm uma média de 1 a 8 átomos de cloro e de 2 a 5 grupos azida de sulfonila por molécula.

Quando o polímero de etileno contiver grupos silano hidrolisáveis, a água será um agente reticulador apropriado. A água pode difundir-se num ambiente úmido. Também se pode adicionar água na composição. Neste caso, a água é apropriadamente usada numa quantidade de cerca de 0,1 a 1,5 por cento, baseado no peso da composição. Níveis maiores de água servirão também para expandir o polímero. Tipicamente, usa-se um catalisador juntamente com a água a fim de promover a reação de cura. São exemplos de tais catalisadores: bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos tais como titanatos orgânicos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, estanho ou zinco. São exemplos específicos de tais catalisadores: dilaurato de dibutil estanho, maleato de dioctil estanho, diacetato de dibutil estanho, dioctoato de dibutil estanho, acetato estanoso, octoato estanoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco e naftenato de cobalto. Também são úteis os ácidos sulfônicos aromáticos polissubstituídos descritos em WO 2006/017391. A fim de impedir a reticulação prematura, a água ou o catalisador, ou ambos, podem ser encapsulados num invólucro que libera o material somente dentro dos limites das faixas de temperaturas descritas anteriormente.

Outro tipo de reticulador é um composto monômero

polifuncional que tem pelo menos dois, preferivelmente pelo menos três, grupos vinila ou alila reativos por molécula. Estes materiais são comumente conhecidos como "co-agentes" porque eles são usados principalmente combinados com outro tipo de reticulador (principalmente compostos de peroxi) para prover alguma ramificação em estágio anterior. Exemplos de tais co-agentes incluem cianurato de trialila, isocianurato de trialila e melitato de trialila. Os compostos de trialil-silano também são úteis. Outra classe apropriada de co-agentes são os compostos de polinitroxila, particularmente compostos tendo pelo menos dois grupos 2,2,6,6-tetrametil piperidiniloxi (TEMPO) ou derivados de tais grupos. São exemplos de tais compostos de polinitroxila: sebaçato de bis (1-oxil-2,2,6,6-tetrametil-piperadin-4-il), diterciobutil N oxila, dimetil difenil-pirrolidin-1-oxila, 4-fosfonoxi TEMPO ou um complexo metálico de TEMPO. Outros co-agentes apropriados incluem  $\alpha$ -metil estireno, 1,1-difenil etileno assim como aqueles descritos na patente U.S. n° 5.346.961. Preferivelmente, o co-agente tem um peso molecular abaixo de 1000. Geralmente, o co-agente requer a presença de radicais livres para empregar em reações de reticulação com o polímero ou copolímero de etileno. Por aquela razão, usa-se geralmente um agente gerador de radicais livres com um co-agente. Os reticuladores de peroxi descritos anteriormente são todos geradores de radicais livres e se tais reticuladores estiverem presentes, usualmente não será necessário prover um iniciador de radicais livres adicional na composição. Tipicamente, usam-se os co-agentes deste tipo juntamente com tal reticulador de peroxi, uma vez que o co-agente pode promover reticulação. Apropriadamente, usa-se um co-agente em quantidades muito pequenas, tais como de cerca de 0,05 a 1% em peso da composição, quando se usa um reticulador de peroxi. Se não se usa nenhum reticulador, usa-se o co-agente em quantidades um pouco maiores.

Outro tipo de reticulador apropriado é uma poliamida com funcionalidade epóxi ou anidrido.

Semelhantemente, ativa-se o agente de expansão em temperaturas elevadas descritas anteriormente, e  
5 semelhantemente ao anterior, o agente de expansão pode ser ativado em tais temperaturas elevadas via uma variedade de mecanismos. Os tipos apropriados de agentes de expansão incluem compostos que reagem ou se decompõem em temperaturas elevadas para formar um gás; gases ou  
10 líquidos voláteis que são encapsulados num material que funde, degrada, rompe ou expande nas temperaturas elevadas, micro-esferas expansíveis, substâncias com temperaturas de ebulição variando de 120°C a 300°C, e similares. O agente de expansão é preferivelmente um  
15 material sólido a 22°C, e preferivelmente é um material sólido em temperaturas abaixo de 50°C.

Os agentes de expansão também podem ser classificados como exotérmicos (liberando calor quando eles geram um gás) e endotérmicos (absorvendo calor quando eles liberam  
20 um gás). Preferem-se os tipos exotérmicos.

Um tipo preferido de agente de expansão é um que se decompõe em temperaturas elevadas para liberar nitrogênio ou, menos desejavelmente, gás amônia. Entre estes estão os chamados agentes de expansão "azo" (que são tipos  
25 exotérmicos), assim como determinados compostos de hidrazida, semi-carbazidas e nitroso (muitos dos quais são tipos exotérmicos). Exemplos destes incluem azobis isobutiro nitrila, azodicarbonamida, p-tolueno sulfonil hidrazida, oxi bis sulfo-hidrazida, 5-fenil tetrazol,  
30 benzoil sulfo-hidrazida, p-toluol sulfonil semi-carbazida, 4,4'-oxi bis(benzeno sulfonil hidrazida) e similares. Estes agentes de expansão são obteníveis comercialmente com as denominações comerciais CELOGEN® e TRACEL®. Os agentes de expansão obteníveis comercialmente  
35 que são úteis aqui incluem CELOGEN® 754A, 765A, 780, AZ, AZ-130, AZ 1901, AZ 760A, AZ 9370, AZRV, todos os quais são tipos de azodicarbonamida. CELOGEN® OT e TSH-C são

tipos de sulfonil hidrazida úteis. São especialmente preferidos os agentes de expansão de azodicarbonamida.

Podem ser usadas misturas de dois ou mais dos agentes de expansão anteriores. São de interesse particular misturas  
5 de tipos exotérmicos e endotérmicos.

Agentes de expansão liberadores de nitrogênio ou amônia descritos há pouco, em particular os tipos azo, podem ser usados juntamente com um composto acelerador. O composto  
10 acelerador é especialmente preferido quando composição

da invenção expandir em temperaturas abaixo de cerca de 175°C, e especialmente abaixo de 160°C. Os compostos aceleradores típicos incluem benzo sulfonato de zinco, e vários compostos de metais de transição tais como carboxilatos e óxidos de metais de transição. Preferem-se  
15 compostos de zinco, estanho e titânio, tais como óxido de zinco; carboxilatos de zinco, particularmente sais de zinco de ácidos graxos tal como estearato de zinco; dióxido de titânio; e similares. São tipos preferidos:

óxido de zinco e misturas de óxido de zinco e sais de zinco de ácidos graxos. Uma mistura de óxido de zinco/estearato de zinco útil é obtenível comercialmente como ZINSTABE 2426 de Hoarsehead Corp., Monaca, PA.  
20

O composto acelerador tende a reduzir a temperatura de decomposição máxima do agente de expansão numa faixa pré-determinada. Assim, por exemplo, a azodicarbonamida por si própria tende a se decompor em torno de 200°C, mas na presença do composto acelerador sua temperatura de decomposição pode ser reduzida para 140-150°C ou ainda menor. Quando usado, o composto acelerador poderá  
25

constituir de 4 a 20% do peso da composição. Quando a composição expandir numa temperatura abaixo de 175°C e preferivelmente abaixo de 160°C, as quantidades preferidas são de 6 a 18% e uma quantidade mais preferida é de 10 a 18%. Pode-se adicionar na composição o  
30

acelerador separadamente do agente de expansão. Entretanto, alguns graus comerciais de agente de expansão são vendidos como materiais "pré-ativados", e já contêm  
35

alguma quantidade do composto acelerador. Aqueles materiais "pré-ativados" também são úteis.

Outro tipo apropriado de agente de expansão decompõe-se em temperaturas elevadas para liberar dióxido de carbono.

5 Entre este tipo estão hidrogeno carbonato de sódio, carbonato de sódio, hidrogeno carbonato de amônio e carbonato de amônio, bem como misturas de um ou mais destes com ácido cítrico. Usualmente, estes são tipos endotérmicos menos preferidos salvo se usados juntamente  
10 com um tipo exotérmico.

Ainda outro tipo apropriado de agente de expansão é encapsulado dentro de um invólucro polimérico. Estes são tipos endotérmicos de agente de expansão e preferivelmente são usados juntamente com um tipo  
15 exotérmico. O invólucro funde, decompõe, rompe ou simplesmente expande em temperaturas dentro dos limites das faixas supramencionadas. O material de invólucro pode ser fabricado com poliolefinas tais como polietileno ou polipropileno, resinas vinílicas, polímeros e copolímeros  
20 de etileno/acetato de vinila, náilon, acrílicos e acrilatos, e similares. O agente de expansão pode ser um tipo líquido ou gasoso (em temperatura e pressão padrão), incluindo por exemplo, hidrocarbonetos tais como n-butano, n-pentano, isobutano ou isopentano; um  
25 fluorocarboneto tais como R-134A e R-152A; ou um agente de expansão químico que libera nitrogênio ou dióxido de carbono, descritos anteriormente. Agentes de expansão encapsulados destes tipos são obteníveis comercialmente como EXPANCEL® 091WUF, 091WU, 009DU, 092DU, 093DU e  
30 950DU.

Compostos que fervem numa temperatura de 120 a 300°C também podem ser usados como o agente de expansão, mas como eles são tipos endotérmicos eles são menos preferidos salvo se usados juntamente com um tipo  
35 exotérmico. Estes compostos incluem alcanos de C<sub>8-12</sub> assim como outros hidrocarbonetos, hidrocarbonetos fluorados e fluorocarbonetos que fervam dentro dos limites desta

faixa de temperatura.

A composição contém ainda pelo menos uma resina promotora de aderência. A resina promotora de aderência constitui de cerca de 5 a 30 por cento em peso da composição. A resina promotora de aderência deve ser compatível com o polímero de etileno (componente (a)) nas proporções relativas dos mesmos presentes na composição. Neste sentido compatibilidade significa apenas que a resina promotora de aderência e o polímero de etileno (componente (a)) podem ser misturados fundidos para formar uma mistura que seja extremamente uniforme em composição. A resina promotora de aderência deve ter também uma temperatura de fusão não maior que 160°C, mais preferivelmente não maior que 150°C e especialmente de 70 a 130°C. A resina promotora de aderência pode ser um líquido em temperatura ambiente, contanto que a composição como um todo seja sólida em temperatura ambiente. Entretanto, prefere-se que a resina promotora de aderência tenha um ponto de fusão de pelo menos 50°C. Materiais que são úteis como resina promotora de aderência incluem, por exemplo: (e-1) copolímeros termoplásticos de etileno com um ou mais comonômeros contendo oxigênio (que não sejam silanos); (e-2) copolímeros de etileno elastoméricos termoplásticos tendo uma densidade menor que 0,900 g/cm<sup>3</sup>; (e-3) resinas de poliéster termoplásticas; (e-4) resinas de poliamida termoplásticas; (e-5) polímeros e copolímeros elastoméricos de butadieno ou isopreno; e (e-6) compostos de poliepóxido (outros que não aqueles do tipo (e-1) acima), que podem ser usados juntamente com agentes de cura de epóxi.

Os materiais de (e-1) são copolímeros de etileno com um ou mais comonômeros contendo oxigênio (que não sejam silanos), que sejam polimerizáveis etilenicamente e capazes de formar um copolímero com etileno. Exemplos de tais comonômeros incluem ácido acrílico e ácido metacrílico, alquil e hidroxialquil ésteres de ácido

acrílico e ácido metacrílico (tais como acrilato de metila, acrilato de etila e acrilato de butila), acetato de vinila, acrilato ou metacrilato de glicidila, álcool vinílico, e similares. Exemplos específicos de tais copolímeros incluem copolímeros de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/acetato de vinila modificados por ácido ou anidrido, copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquila tais como copolímeros de etileno/acrilato de metila, copolímeros de etileno/acrilato de etila ou copolímeros de etileno/acrilato de butila; copolímeros de etileno/(met)acrilato de glicidila, terpolímeros de etileno/(met)acrilato de glicidila/acrilato de alquila, copolímeros de etileno/álcool vinílico, copolímeros de etileno/(met)acrilato de hidroxialquila, copolímeros de etileno/ácido acrílico, polietilenos modificados por ácido e/ou anidrido, poli(metacrilato de metila) modificado por ácido e/ou anidrido, e similares.

Alguns materiais destes tipos obteníveis comercialmente são vendidos sob as denominações comerciais ELVALOY™ (DuPont), BYNEL™ (DuPont) e LOTADER™ (Arkema). As resinas promotoras de aderência de interesse particular incluem copolímeros de etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila e etileno/acrilato de butila, tais como aqueles vendidos por DuPont sob a denominação comercial ELVALOY™. Resinas deste tipo tendem a promover aderência a um substrato, tal como um substrato eletrorevestido. Outras resinas promotoras de aderência de interesse particular incluem terpolímeros de etileno/éster acrílico/anidrido maleico e etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila, tais como aqueles vendidos por Arkema sob a denominação comercial LOTADER™. As resinas deste tipo também tendem a promover aderência a um substrato eletrorevestido, e ao aço galvanizado oleoso, mesmo após exposição às condições de 38°C/100% de umidade relativa por 7 dias.

Ainda outras resinas promotoras de aderência de interesse

particular são resinas de etileno/acetato de vinila modificadas por ácido, resinas de etileno/acetato de vinila modificadas por anidrido, resinas de etileno/acetato de vinila modificadas por ácido e anidrido, copolímeros de etileno/acrilato modificados por ácido, copolímeros de etileno/acrilato modificados por anidrido, e resinas de HDPE, LLDPE, LDPE e polipropileno, modificadas por anidrido, tais como as vendidas por DuPont sob a denominação comercial BYNEL™. Resinas deste tipo tendem a promover aderência a aço laminado a frio oleoso e aço galvanizado oleoso, mesmo após exposição às condições de 38°C/100% de umidade relativa por 7 dias. Copolímeros de etileno elastoméricos termoplásticos tendo uma densidade menor que 0,905 g/cm<sup>3</sup> incluem aqueles vendidos por The Dow Chemical Company sob a denominação comercial AFFINITY™. Resinas deste tipo tendem a melhorar aderência a aço eletrorevestido. Poliésteres termoplásticos apropriados incluem adesivos hot melt di tipo vendido por Bostik sob a denominação comercial VITEL™. Poliamidas termoplásticas apropriadas incluem aquelas vendidas sob a denominação comercial UNIREZ™ por Arizona Chemicals e sob a denominação comercial MACROMELT™ por Loctite Corporation. A poliamida pode conter: grupos funcionais terminais tais como grupos amina, grupos carboxila e outros tipos de grupos funcionais. Descobriu-se que resinas promotoras de aderência do tipo poliamida melhoram grandemente a aderência ao aço laminado a frio oleoso e ao aço galvanizado oleoso, mesmo após exposição às condições de 38°C/100% de umidade relativa por 7 dias. Poliamidas termoplásticas específicas que são úteis incluem UNIREZ™ 2614, UNIREZ™ 2651, UNIREZ™ 2656 e UNIREZ™ 2672 das quais as duas primeiras são preferidas. Polímeros e copolímeros elastoméricos de butadieno e isopreno apropriados incluem polibutadieno, poliisopreno, e copolímeros em blocos de estireno e butadieno. Estes materiais tendem a melhorar a aderência aos substratos

eletrorrevestidos.

Compostos epóxico que são úteis como resinas promotoras de aderência incluem uma ampla faixa de resina epóxi, tais como diglicidil éteres de fenóis poliídricos, diglicidil éteres de poliglicóis, resinas epóxi novolac e epóxidos cicloalifáticos. Outros compostos epóxico apropriados são polímeros contendo epóxi tais como os que estão presentes em composições de revestimento que são usados em processos de deposição catiônica (eletrorrevestimento).

São de interesse misturas de duas ou mais das resinas promotoras de aderência, particularmente quando se deseja aderência a um número de substratos diferentes. AS misturas de resinas de promotoras de aderência de interesse particular incluem: (1) uma mistura de pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila ou etileno/acrilato de butila com pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila. Estas misturas tendem a prover boa aderência em substratos eletrorrevestidos. Uma composição contendo tal mistura de resinas promotoras de aderência contém preferivelmente de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila ou etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso dos terpolímeros de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila; (2) uma mistura de pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila ou etileno/acrilato de butila com pelo menos uma resina de poliamida. Uma mistura contendo tal mistura contém preferivelmente de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila ou etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida; (3) uma mistura de pelo menos um terpolímero de etileno/éster

acrílico/anidrido maleico ou etileno/acrilato de  
alquila/metacrilato de glicidila com pelo menos uma  
resina de poliamida. Uma composição contendo tal mistura  
5 contém preferivelmente de 3 a 15 por cento em peso dos  
terpolímeros de etileno/éster acrílico/anidrido maleico  
ou etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e  
de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida; (4)  
uma mistura de pelo menos um copolímero de  
etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila ou  
10 etileno/acrilato de butila com pelo menos um terpolímero  
de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou  
etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e  
pelo menos uma resina de poliamida. Uma composição  
contendo tal mistura contém preferivelmente de 2 a 10 por  
15 cento em peso dos copolímeros, de 3 a 15 por cento em  
peso dos terpolímeros, de 3 a 15 por cento em peso das  
resinas de poliamida; as misturas (2), (3) e (4) tendem a  
prover boa aderência a substratos eletrorevestidos, de  
aço laminado a frio e de aço galvanizado; (5) uma mistura  
20 de pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de  
metila, etileno/acrilato de etila ou etileno/acrilato de  
butila com pelo menos um copolímero de etileno/acetato de  
vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido,  
copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou  
25 modificado por anidrido ou resinas de HDPE, LLDPE, LDPE  
ou polipropileno modificadas por ácido e/ou modificadas  
por anidrido. Uma composição contendo tal mistura contém  
de 2 a 10 por cento em peso do copolímero de  
etileno/acrilato de metila, etileno/acrilato de etila ou  
30 etileno/acrilato de butila, e de 3 a 15 por cento em peso  
do material modificado por ácido e/ou modificado por  
anidrido; (6) qualquer uma das misturas (1)-(4) contendo  
ainda uma resina poliéster. Composições contendo tais  
misturas contém preferivelmente de 2 a 12 por cento em  
35 peso da resina poliéster; (7) uma mistura de pelo menos  
uma resina de poliamida com uma resina poliéster. Uma  
composição contendo tal mistura contém preferivelmente de

3 a 15 por cento em peso da poliamida e de 3 a 15 por cento em peso do poliéster.

A composição da invenção pode conter também um ou mais antioxidantes. Os antioxidantes podem ajudar a impedir queimadura ou descoloração que pode ser causada pelas temperaturas usadas para expandir e reticular a composição. Descobriu-se que isto é particularmente importante quando a temperatura de expansão é de cerca de 170°C ou maior, especialmente de 190°C a 220°C. A presença de antioxidantes, pelo menos em determinadas quantidades, não interfere significativamente com as reações de reticulação. Isto é surpreendente, particularmente nos casos preferidos nos quais se usa um agente de expansão de peroxi, uma vez que estes são oxidantes fortes, a atividade dos quais se esperaria ser eliminada na presença de antioxidantes.

Os antioxidantes apropriados incluem tipos fenólicos, fosfitos orgânicos, fosfinas e fosfonitos, aminas impedidas, aminas orgânicas, compostos orgânicos de enxofre, lactonas e compostos de hidroxilamina. Exemplos de tipos fenólicos apropriados incluem tetraquis metileno (3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinaurato) metano, 3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinaurato de octadecila, 1,3,5-tris(3,5-diterciobutil-4-hidroxibenzil)-s-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)triona, propionato de octadecil-3-(3',5'-diterciobutil-4'-hidroxifenil), ésteres de alquila de C<sub>13-15</sub> do ácido 3,5-bis(1,1-dimetil-etil)-4-hidroxibenzeno propiônico, N,N-hexametileno bis(3,5-diterciobutil-4-hidroxifenil)propionamida, 2,6-diterciobutil-4-metil-fenol, glicol éster de bis[ácido 3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terciobutil fenil)butanóico] (Hostanox O3 de Clariant) e similares. Um antioxidante fenólico preferido é o tetraquis metileno(3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinaurato)metano.

Preferivelmente, usa-se os antioxidantes tipo fenólico numa quantidade de 0,2 a 0,5% em peso da composição.

Estabilizadores de fosfito apropriados incluem difosfito

de bis(2,4-dicumil fenil)pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-diterciobutil fenila), difosfito de diestearil pentaeritritol, e difosfito de bis(2,4-diterciobutil fenil)pentaeritritol. Estabilizadores de fosfitos  
 5 líquidos incluem fosfito de tris nonil fenol, fosfito de trifenila, fosfito de difenila, fosfito de fenil diisodecila, fosfito de difenil isodecila, fosfito de difenil iso-octila, difosfito de tetrafenil dipropileno glicol, fosfito de poli(dipropileno glicol)fenila,  
 10 fosfito de (alquila de C<sub>10</sub>-C<sub>15</sub>)bisfenol A, fosfito de triisodecila, fosfito de tris(tridecila), fosfito de trilaurila, fosfito de tris(dipropileno glicol) e hidrogeno fosfito de dioleila.

Uma quantidade preferida do estabilizador de fosfito é de  
 15 0,1 a 1% do peso da composição.

Um estabilizador de organofosfina apropriado é 1,3-bis(difenil fosfino)-2,2-dimetil propano. Um estabilizador de organofosfonito apropriado é difosfonito de tetraquis(2,4-diterciobutil fenil-4,4'-bifenileno  
 20 (Santostab P-EPQ de Clariant).

Um composto orgânico de enxofre apropriado é bis[propionato de 3-(3,5-diterciobutil-4-hidroxifenila)]. Os antioxidantes de amins preferidos incluem difenilamina octilada, o polímero de 2,2,4,1-tetrametil-  
 25 7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5.1.11.2]heneicosan-21-ona (CAS n° 64338-16-5, Hostavin N30 de Clariant), 1,6-hexanamina, N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinila)-, polímeros com produtos de reação de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina metilada (CAS n° 193098-40-7, nome comercial  
 30 Cyasorb 3529 de Cytec Industries), poli[[6-(1,1,3,3-tetrametil butil)amino]-s-triazina-2,4-diil][(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] (CAS n° 070624-18-9 (Chimassorb 944 de Ciba Specialty Chemicals)), 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina-N,N''-[1,2-etanodiil-bis [[4,6-bis [butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il] imino]-3,1-propanodiil]]-bis-[N,N''-

dibutil-N',N'-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-  
 (CAS n° 106990-43-6 (Chimassorb 119 de Ciba Specialty  
 Chemicals)), e similares. A amina muitíssimo preferida é  
 1,3,5-triazina-2,4,6-triamina-N,N''-[1,2-etanodiil-bis  
 5 [[4,6-bis [butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-  
 piperidinil)amino]-1,3,5-triazina-2-il] imino]-3,1-  
 propanodiil]]-bis-[N,N''-dibutil-N',N'-bis(1,2,2,6,6-  
 pentametil-4-piperidinil)-. A composição da invenção  
 contém preferivelmente de 0,2 a 0,4% em peso de um  
 10 oxidante de amina.

Uma hidroxilamina apropriada é hidroxil bis(sebo de  
 alquila hidrogenado)amina, obténível como Fiberstab 042  
 de Ciba Specialty Chemicals.

Um antioxidante preferido é uma mistura de um fenol  
 15 impedido e amina impedida e um sistema antioxidante mais  
 preferido é uma mistura de fenol impedido, estabilizador  
 de amina, e um fosfito.

A composição pode conter componentes adicionais para  
 melhorar aderência a vários substratos durante o processo  
 20 de expansão. Exemplos destes incluem cargas que absorvem  
 materiais oleosos. São exemplos de tais materiais:  
 argilas de bentonita, talco, carbonato de cálcio e  
 volastonita. Além disso, podem ser usados vários  
 compostos com funcionalidade silano ou silanos  
 25 hidrolisáveis. Estes devem ser termicamente estáveis na  
 temperatura da etapa de expansão. Tris(3-(trimetil oxilil)isocianurato) e  $\beta$ -(3,4-epóxi ciclo-hexil)etil  
 trietoxi silano são exemplos de compostos de silano  
 úteis.

30 Além dos componentes anteriores, a composição pode conter  
 ingredientes opcionais tais como cargas, pigmentos,  
 corantes, preservativos, tensoativos, abridores de  
 células, estabilizadores de células, fungicidas e  
 similares. Em particular, a composição pode conter um ou  
 35 mais derivados polares de 2,2,6,6-tetrametil  
 piperidiniloxi (TEMPO) tal como 4-hidroxi TEMPO, não  
 apenas para retardar queimadura e/ou sobre-alimentação de

reticulação, mas também para melhorar aderência a substratos polares.

Prepara-se a composição poliolefínica misturando os vários componentes, tomando o cuidado de manter  
5 temperaturas suficientemente baixas a fim de que os agentes de expansão e reticulação não sejam ativados significativamente. A mistura dos vários componentes pode ser feita de uma só vez, ou em vários estágios.

Um método de mistura preferido é um método de  
10 processamento sob fusão, no qual o polímero de etileno (componente (a)) é aquecido acima de sua temperatura de amolecimento e misturado com um ou mais outros componentes, usualmente sob cisalhamento. Pode ser usada uma variedade de aparelhos de mistura sob fusão, mas  
15 uma extrusora é um dispositivo particularmente apropriado, uma vez que ele permite dosagem precisa de componentes, bom controle de temperatura, e permite que a composição misturada se forme numa variedade de formas de seção transversal úteis. As temperaturas durante tal  
20 etapa de mistura são desejavelmente controladas suficientemente baixas a fim de que quaisquer materiais ativados termicamente que possam estar presentes (isto é, os agentes de expansão, catalisadores e similares) não se tornem ativados significativamente. Entretanto, é  
25 possível ultrapassar tais temperaturas se o tempo de permanência dos materiais ativados termicamente em tais temperaturas for curto. Pode ser tolerada uma pequena quantidade de ativação destes materiais. Por exemplo, pode ser tolerada uma pequena quantidade de ativação de  
30 agente ativador, contanto que a formação de géis durante a etapa de mistura seja mínima. Quando o polímero de etileno (componente (a)) não tem ramificação de cadeia longa, uma determinada quantidade de reticulação durante esta etapa pode ser vantajosa, uma vez que ela pode  
35 melhorar a reologia de fusão do polímero de etileno, em particular, aumentando a resistência à fusão. O conteúdo de gel produzido durante a etapa de mistura deve ser

menor que 10% em peso e preferivelmente é menor que 2% em peso da composição. Formação de gel maior faz com que a composição se torne não uniforme, e expanda mal durante a etapa de expansão. Semelhantemente, pode-se tolerar alguma ativação do agente de expansão, contanto que permaneça quantidade suficiente de agente de expansão não reagido após a etapa de misturação a fim de que a composição possa expandir suficientemente durante a etapa de expansão. Se for esperada perda de agente de expansão durante este processo, podem-se prover quantidades extras para compensar esta perda.

Os agente de expansão e/ou reticulação também podem ser adicionados durante a etapa de misturação ou podem ser embebidos no polímero (preferivelmente quando o polímero está na forma de pelotas, pó ou outra forma de área superficial elevada) antes da misturação sob fusão e fabricação de peça.

Certamente é possível se usar temperaturas um pouco maiores para misturar sob fusão aqueles componentes que não estão ativados termicamente. Portanto, a composição pode ser formada executando uma primeira etapa de misturação sob fusão numa temperatura maior, resfriar um pouco, e depois adicionar os componentes ativados termicamente na temperaturas menores. É possível se usar uma extrusora com múltiplas zonas de aquecimento para primeiramente misturar sob fusão componentes que podem tolerar uma temperatura maior, e depois resfriar um pouco a mistura para misturar nos materiais ativados termicamente.

É possível também formar um ou mais concentrados ou misturas-padrão de vários componentes no material de componente (a) e as resinas promotoras de aderência, e reduzir o concentrado ou mistura-padrão até as concentrações desejadas misturando sob fusão com mais do material de componente (a) ou resinas promotoras de aderência. Ingredientes sólidos podem ser misturados secos juntos antes da etapa de misturação sob fusão.

Um método útil para produzir a composição é um processo de extrusão usando um aparelho que tenha múltiplas zonas de aquecimento que possam ser aquecidas (ou resfriadas) independentemente em temperaturas diferentes. O aparelho tem também pelo menos dois orifícios para introduzir 5 matérias-primas, um sendo a jusante do outro, a fim de que os materiais ativados termicamente possam ser introduzidos separadamente do polímero poliolefínico. Neste método, introduz-se a poliolefina no aparelho e 10 funde-se em uma ou mais das zonas de aquecimento. Se desejado, nestas zonas de aquecimento as temperaturas de fusão podem ser significativamente maiores que as temperaturas de ativação dos agentes de expansão e de reticulação. Os aditivos que não são ativados 15 termicamente, tais como o acelerador de agente de expansão, copolímero opcional e antioxidante, podem ser adicionados, se desejado, neste estágio, ou simultaneamente com ou separadamente da resina poliolefínica. O polímero fundido resultante é então 20 transferido para zonas de aquecimento subseqüentes, que são mantidas dentro dos limites de uma faixa de temperatura de 100 a 150°C, preferivelmente de 115 a 135°C, e os componentes ativados termicamente (agente de expansão e reticulador) são alimentados nas mesmas. 25 Geralmente, o resfriamento é necessário porque a poliolefina é tipicamente aquecida a temperaturas maiores nas seções a montante do dispositivo a fim de facilitar fusão completa, e porque o cisalhamento introduzido pelo aparelho de misturação (tipicamente a hélice ou hélices 30 de uma extrusora), introduz energia significativa que tende a aquecer a composição. O resfriamento pode ser aplicado de várias maneiras. Um método de resfriamento conveniente é fornecer um fluido refrigerante (tal como água) a uma camisa no aparelho de misturação. A adição 35 dos componentes ativados termicamente tende também a ter determinada quantidade de efeito refrigerante. O aparelho de misturação provê tempo de permanência suficiente a

jusante da adição dos materiais ativados termicamente a fim de que eles se misturem uniformemente na composição, mas preferivelmente minimiza-se este tempo de permanência a fim de que ocorra pouca ativação destes materiais. A  
5 composição misturada é então levada até uma temperatura de extrusão, que é preferivelmente abaixo de 155°C e mais preferivelmente de 120 a 150°C, e passada através de uma matriz.

Uma composição misturada sob fusão da invenção é então  
10 resfriada abaixo da temperatura de amolecimento do material de componente (a) para formar um produto sólido não pegajoso. Pode-se moldar a composição numa forma que seja apropriada para a aplicação particular de reforço ou isolamento. Isto é feito muitíssimo convenientemente no  
15 final da operação de mistura sob fusão. Tal como anteriormente, um processo de extrusão é particularmente apropriado para moldar a composição, em casos onde sejam aceitáveis peças de seção transversal uniforme. Em muitos casos, a forma de seção transversal das peças não é  
20 crítica para sua operação, contanto que ela seja suficientemente pequena para se ajustar dentro da cavidade a ser reforçada ou isolada. Portanto, para muitas aplicações específicas, pode-se formar um extrudado de seção transversal uniforme e simplesmente  
25 cortar em comprimentos mais curtos quanto necessário para prover a quantidade necessária de material para a aplicação particular.

Alternativamente, a composição misturada sob fusão pode ser extrudada e cortada em pelotas, ou formada de outra  
30 maneira em pequenas partículas que podem ser vertidas ou colocadas numa cavidade e expandidas. As partículas também podem ser embaladas num recipiente de película ou tela reticulada para inserção numa cavidade. Em tal caso, a embalagem deve permitir que as partículas expandam e  
35 assim devem esticar, fundir, degradar ou romper durante o processo de expansão. Um material termoplástico de embalagem pode fundir nas condições de expansão. Em tal

caso, o material de embalagem de fusão pode funcionar como uma camada adesiva que ajuda a melhorar a aderência da composição expandida na cavidade circundante.

Se necessária para uma aplicação específica, a composição  
5 pode ser moldada numa forma especializada usando qualquer operação de processamento sob fusão apropriada, incluindo extrusão, moldagem por injeção, moldagem por compressão, moldagem por vazamento, moldagem por injeção/estiramento, e similares. Tal como anteriormente, controlam-se as  
10 temperaturas durante tal processo para impedir gelificação e expansão prematuras.

Podem ser usados métodos de misturação em solução para misturar os vários componentes da composição. Misturas em solução oferecem a possibilidade de usar baixas  
15 temperaturas de misturação e dessa forma ajuda a impedir gelificação ou expansão prematura. Portanto, os métodos de misturação em solução são de uso particular quando o reticulador e/ou agente de expansão se tornam ativados em temperaturas próximas daquelas necessárias para o  
20 processo de fusão do polímero de etileno (componente (a)). Uma composição de mistura em solução pode ser moldada em formas desejadas usando métodos descritos anteriormente, ou por vários métodos de vazamento. É usualmente desejável remover o solvente antes de se usar  
25 a composição na etapa de expansão, para reduzir emissões de VOC quando o produto se expandir, e produzir uma composição não pegajosa.

Preferivelmente, a composição da invenção é capaz de expandir até pelo menos 1000%, mais preferivelmente até  
30 pelo menos 1500%, ainda mais preferivelmente até pelo menos 1800%, e ainda mais preferivelmente até pelo menos 2000% de seu volume inicial quando avaliada de acordo com o teste descrito nos Exemplos 2-5 abaixo. A composição pode expandir tanto quanto 3500% de seu volume inicial  
35 naquele teste. Uma vantagem desta invenção é que se obtêm freqüentemente expansões de 1800% ou maiores, e o material expandido resultante permanece dimensionalmente

estável quando submetido a múltiplos ciclos de aquecimento descritos abaixo.

Preferivelmente, a composição da invenção exibe excelente aderência a uma variedade de substratos quando expandida na presença daquele substrato. Quando avaliada de acordo com o teste descrito nos Exemplos 2-5 abaixo, a composição expandida exibe, preferivelmente, pelo menos 50%, mais preferivelmente pelo menos 60% e ainda mais preferivelmente pelo menos 80% de falha de coesão, quando o substrato for aço eletrorevestido, aço laminado a frio oleoso ou aço galvanizado. Composições especialmente preferidas da invenção provêm resultados semelhantes após envelhecimento por 7 dias a 38°C e 100% de umidade relativa.

A composição da invenção expande por aquecimento até uma temperatura na faixa de 120 a 300°C, preferivelmente de 140 a 230°C e especialmente de 140 a 210°C, na presença de um substrato. Em geral, a temperatura particular usada será suficientemente elevada para amolecer o polímero de etileno (componente (a)) e ativar tanto o agente de expansão ativado termicamente como o reticulador ativado termicamente. Por esta razão, a temperatura será geralmente selecionada juntamente com a escolha de resinas, agente de expansão e reticulador. Prefere-se também evitar temperaturas que sejam significativamente maiores que as requeridas para expandir a composição, a fim de impedir degradação térmica da resina ou de outros componentes. Tipicamente, a expansão e a reticulação ocorrem dentro dos limites de 1 a 60 minutos, especialmente de 5 a 40 minutos e muitíssimo preferivelmente de 5 a 20 minutos.

Executa-se a etapa de expansão em condições tais que a composição expanda livremente até pelo menos 100%, preferivelmente até pelo menos 1000% de seu volume inicial. Mais preferivelmente que ela expanda até pelo menos 1800% de seu volume inicial, e ainda mais preferivelmente expanda até pelo menos 2000% de seu

volume inicial. A composição da invenção pode expandir até 3500% ou mais de seu volume inicial. Mais tipicamente, ela expande de 1800 até 3000% de seu volume inicial. Note-se que a quantidade de expansão em

5 aplicações particulares podem ser um pouco menor que a que se obtém no teste descrito nos Exemplo 2-5. Isto pode ser devido a vários fatores, incluindo a geometria particular da cavidade na qual a composição irá expandir. A densidade do material expandido é, geralmente, de 16 a

10 160 kg/m<sup>3</sup> (1-10 libra/pé<sup>3</sup>) e preferivelmente de 24 a 80 kg/m<sup>3</sup> (1,5 a 5 libra/pé<sup>3</sup>).

Nesta invenção, diz-se que uma composição "expande livremente", se a composição não for mantida sob pressão superatmosférica ou outra limitação física em pelo menos

15 uma direção quando ela é submetida a uma temperatura suficiente para iniciar reticulação e ativar o agente de expansão. Como resultado, a composição pode iniciar a expansão em pelo menos uma direção tão logo se atinja a temperatura necessária, e possa expandir até pelo menos

20 100%, até pelo menos 500% e até pelo menos 1000%, até pelo menos 1500%, até pelo menos 2800% ou até pelo menos 2000% de seu volume inicial sem limitações. No processo de expansão livre, a reticulação ocorre portanto simultaneamente com a expansão, uma vez que a composição

25 é livre para expandir no momento em que a reação de reticulação ocorre. Este processo de expansão livre difere de processos tais como formação de espuma por extrusão ou processos de formação de espuma de bolo, nos quais se mantém a composição aquecida sob pressão

30 suficiente para impedi-la de expandir até que a resina se torne reticulada, e a resina reticulada passe através da matriz da extrusora ou a pressão seja liberada para iniciar "esponjamento explosivo". O sincronismo das etapas de expansão e reticulação, é muito mais crítico

35 num processo de expansão livre do que num processo como extrusão no qual a expansão pode ser retardada através da aplicação de pressão até se produzir reticulação

suficiente no polímero. É surpreendente a capacidade para produzir espuma muito expandida de homopolímeros de etileno ou de interpolímeros de etileno com outra  $\alpha$ -olefina ou monômero de dieno ou trieno não conjugado num  
5 processo de expansão livre.

A composição de poliolefina expandida pode ser principalmente de células abertas, principalmente de células fechadas, ou ter qualquer combinação de células abertas e fechadas. Para muitas aplicações, a baixa  
10 absorção de água é um atributo desejado da composição expandida. Preferivelmente, ela não absorve mais que 30% de seu peso em água quando imersa em água por 4 horas a 22°C, quando testada de acordo com o protocolo GM9640P General Motors, "Water Absorption Test for Adhesives and  
15 Sealants" ("Teste de absorção d'água para adesivos e vedantes") (janeiro de 1992).

A composição de poliolefina expandida exhibe excelente capacidade de atenuar sons com freqüências na faixa de audição humana normal. Um método apropriado para avaliar  
20 propriedades de atenuação sonora de um polímero expandido é através de um teste de perda por inserção. O teste provê uma sala de reverberação e uma sala semi-ecóica, separadas por uma parede com um canal de 7,5 x 7,5 x 25 mm (3" x 3" x 10") conectando as salas. Corta-se uma  
25 amostra de espuma para preencher o canal e insere-se nele. Introduce-se um sinal de ruído branco na sala de reverberação. Microfones medem a pressão sonora na sala de reverberação e na sala semi-ecóica. Usa-se a diferença de pressão sonora nas salas para calcular a perda por  
30 inserção. Usando este método de teste, a composição expandida provê tipicamente uma perda por inserção de 20 dB do começo ao fim de toda a faixa de freqüências de 100 a 10.000 Hz. Este desempenho por toda uma ampla faixa de freqüências é muito incomum e se compara muito  
35 favoravelmente com poliuretano e outros tipos de materiais defletores de espuma.

A composição expansível da invenção é útil numa ampla

variedade de aplicações, tais como isolamento de fios e cabos, embalagem protetora, materiais de construção tais como sistemas de assoalhos, sistemas de controle de som e vibração, brinquedos, mercadorias esportivas, aparelhos, uma variedade de aplicações automotivas, produtos para gramados e jardins, uso protetor pessoal, roupas, calçados, cones de trânsito, utilidades domésticas, folhas, membranas de barreira, tubulação e mangueiras, extrusões de perfis, vedações e gaxetas, estofamentos, bagagem, fitas e similares.

São aplicações de interesse particular: aplicações de reforço estrutural, vedação e particularmente isolamento (sonoro, de vibração e/ou térmico), especialmente na indústria de transporte terrestre (especialmente automotivo). A composição da invenção deposita-se rapidamente numa cavidade que necessita reforço estrutural e/ou isolamento, e expande-se no devido lugar para preencher parcial ou inteiramente a cavidade. Neste contexto, "cavidade" significa somente algum espaço que será preenchido com um material de reforço ou isolamento. Não se pretende ou se sugere nenhuma forma particular. Entretanto, a cavidade deve ser tal que a composição pode expandir livremente em pelo menos uma direção tal como descrito anteriormente. Preferivelmente, a cavidade é aberta para a atmosfera tal que a pressão não aumenta significativamente na cavidade quando a expansão prosseguir.

Exemplos de estruturas veiculares que são convenientemente reforçadas, vedadas e/ou isoladas usando a invenção incluem tubos de canais de reforço, painéis de balancim, cavidades de pilares, cavidades de lâmpada de cauda traseira, pilares C superiores, pilares C inferiores, vigas de carga frontal ou outras peças ocas. A estrutura pode ser composta de vários materiais, incluindo metais (tais como aço laminado a frio, superfícies galvanizadas, superfícies de galvanel, galvalum, galfan e similares), cerâmicas, vidro,

termoplásticos, resinas termofixas, superfícies pintadas e similares. As estruturas de interesse particular são revestidas (por exemplo, com um revestimento por deposição catiônica) ou antes ou após introduzir-se a  
5 composição da invenção na cavidade. Em tais casos, a expansão da composição pode ser executada simultaneamente com a cura em estufa do revestimento.

Se desejado, a composição expandida da invenção pode funcionar também como um bloco ou barragem que controla a  
10 extensão ou posição de outro material aplicado depois, tal como um adesivo ou espuma de massa. Em tais incorporações, a composição expandida pode ser usada para criar sítios predeterminados nos quais se possa aplicar uma espuma de massa, adesivo ou outro material. Isto é  
15 particularmente úteis na aplicação de uma espuma estrutural para reforço estrutural localizado ou uma espuma acústica para redução adicional de sons no veículo ou um adesivo estrutural para locais específicos, para ligar a peça reforçada a outro material.

20 Composições usadas para estas aplicações automotivas são vantajosamente expansíveis dentro dos limites de toda uma faixa de temperaturas de 150 a 210°C, a fim de que não se requeiram múltiplas formulações para diferentes temperaturas de estufa comumente usadas. Em tais  
25 condições as composições especialmente preferidas atingem expansão de pelo menos 1800% de seu volume inicial num intervalo de tempo de 10 a 40 minutos, especialmente num intervalo de tempo de 10 a 30 minutos.

As características reológicas e perfil de reação da  
30 composição da invenção são geralmente tais que a composição permaneça um pouco viscosa durante o processo de aquecimento e expansão. Uma vantagem da invenção é que amolecimento/fusão, expansão e reticulação tendem a ser em estágios a fim de que a composição não passe para um  
35 estágio de viscosidade muito baixa. Este atributo é favorecido quando o índice de fusão do polímero de etileno (componente (a)) é menor. Como resultado, a

composição não tende a escorrer para o fundo da cavidade durante a etapa de expansão. A composição é rapidamente adaptável às aplicações onde somente uma porção de cavidade necessita reforço ou isolamento. Em tais casos, aplica-se a composição não expandida somente naquela porção da cavidade onde ela é necessária, e subseqüentemente ela expande no devido lugar. Se necessário, a composição não expandida pode ser presa num local específico dentro da cavidade através de uma variedade de suportes, fixadores e similares, os quais podem ser, por exemplo, mecânicos ou magnéticos. Exemplos de tais fixadores incluem lâminas, pinos, percevejos, grampos, ganchos e fixadores de fixação por compressão. Podem ser usados adesivos para prender a composição na posição apropriada antes da expansão. A composição não expandida pode ser facilmente extrudada ou moldada de outra maneira tal que ela possa ser rapidamente presa por tal suporte ou fixador. Ao invés disso, a composição não expandida pode ser moldada de uma maneira tal que ela se auto-retenha dentro de um local específico no interior da cavidade. Por exemplo, a composição não expandida pode ser extrudada ou moldada com protuberâncias ou engates que permitam que ela seja presa num local específico no interior da cavidade.

Provêm-se os exemplos seguintes para ilustrar a invenção sem ter a intenção de limitar a abrangência da mesma. Todas as partes e porcentagens estão em peso salvo se indicado contrariamente.

Exemplo 1

Prepara-se a composição poliolefínica expansível do Exemplo 1 a partir dos seguintes componentes:

LDPE <sup>1</sup>	60,7
Peróxido de dicumila <sup>2</sup>	2,5
Azodicarbonamida <sup>3</sup>	15
Óxido de zinco	8
Mistura de óxido de zinco/estearato de zinco <sup>4</sup>	7
Terpolímero de etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila <sup>5</sup>	5
Mistura antioxidante <sup>6</sup>	1,8

<sup>1</sup>621i de Dow Chemical. <sup>2</sup>PERKADOX BC-40BP de Akzo Nobel.  
<sup>3</sup>AZ130 de Crompton Industries. <sup>4</sup>ZINSTABE 2426 de  
Hoarsehead Corp., Monaca, PA. <sup>5</sup>ELVALOY 4170 de DuPont.  
<sup>6</sup>Uma mistura de antioxidantes de fenol impedido, fosfito  
5 e amina impedida.

O LDPE (621i de Dow Chemical) e o interpolímero de  
etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila são  
aquecidos num Haake Blend 600 por 5 minutos a 115°C, com  
agitação a 30 rpm. Adicionam-se azodicarbonamida, óxido  
10 de zinco e mistura de óxido de zinco/estearato de zinco e  
mistura-se por 30 minutos com agitação contínua a 30 rpm.  
Depois se adiciona o peróxido de dicumila e a mistura  
antioxidante e mistura-se tal como anteriormente. Depois,  
remove-se a mistura e permite-se que ela resfrie até a  
15 temperatura ambiente. Após resfriamento, obtém-se uma  
composição sólida. Amostras da composição são moldadas  
por compressão em moldes de caixilhos de janelas a 110°C  
por 10 minutos com pressão aplicada mensurável. A  
espessura das moldagens é de 12,5 mm (0,5 polegada).  
20 Amostras da composição moldada são cortadas em triângulos  
eqüiláteros tendo lados de 10 mm (4 polegadas) de  
comprimento. Dois dos triângulos são inseridos no fundo  
de cada uma de duas colunas metálicas duplas de forma  
triangular. As paredes da coluna são revestidas com uma  
25 composição de deposição catiônica (eletrorevestimento)  
automotiva. A seção transversal triangular da coluna  
combina intimamente com as dimensões da peça cortada de  
composição poliolefínica expansível, tal que toda a  
expansão da composição será para cima. Aquece-se a  
30 primeira coluna a 155°C por 30 minutos (baixas condições  
de estufa) para expandir a composição. A espuma expandida  
é então resfriada até a temperatura ambiente. Determina-  
se a quantidade de expansão medindo a altura da  
composição expandida e comparando a altura com a  
35 espessura do triângulo não expandido. A composição  
expande a aproximadamente 2800% de seu volume inicial.  
Aquece-se a segunda coluna a 205°C por 40 minutos

(elevadas condições de cozimento em estufa), e a composição expande a aproximadamente 3100% de seu volume inicial. Estes resultados indicam que estas composições são apropriadas para usar por toda uma ampla faixa de temperaturas de cura. Isto é significativo na indústria automotiva, onde se usam várias temperaturas de cozimento em estufa de eletrorevestimentos. A capacidade de estas composições expandirem por toda uma ampla faixa de temperatura permite eliminar a necessidade de formular especialmente as composições para diferentes temperaturas de cozimento em estufa de eletrorevestimentos.

Avalia-se o modo de falha adesiva em ambas as colunas expandidas, demolindo a coluna e separando as paredes da composição expandida. Examina-se o modo de falha para falha coesiva contra falha adesiva, com falha coesiva de 60% ou mais, sendo o modo de falha desejado. Em cada caso, observa-se falha coesiva de aproximadamente 100%. A falha coesiva é o modo de falha desejado.

Colocam-se dois dos triângulos em colunas duplicadas de aço laminado a frio oleoso nas baixas condições de estufa. As colunas contendo o material expandido são resfriadas até a temperatura ambiente. Avalia-se o modo de falha adesiva numa das colunas imediatamente após resfriamento, tal como descrito anteriormente. Esta composição exhibe 5% de falha coesiva. A outra coluna é mantida a 38°C e 100% de umidade relativa (RH) por 7 dias, e avalia-se novamente a falha adesiva. Observa-se cerca de 5% de falha coesiva.

Colocam-se mais dois dos triângulos em colunas de aço galvanizado oleoso, expande-se em baixas condições de estufa, e avalia-se para modo de falha como descrito há pouco. Observa-se falha coesiva essencialmente de 5%.

A composição do Exemplo 1, quando expandida, exhibe excelente aderência a um substrato eletrorevestido mas menos aderência a substratos oleosos.

Exemplos 2-5

Preparam-se separadamente os Exemplos 2-5 de composição

expandida da mesma maneira descrita no Exemplo 1. Todas as composições contêm 15 por cento em peso de azodicarbonamida, 3,0 por cento em peso de peróxido de dicumila, 8 partes de óxido de zinco, 7 partes de uma  
5 mistura de óxido de zinco/estearato de zinco e 1,8 partes de uma mistura antioxidante, todos descritos no Exemplo 1. A quantidade usada de LDPE, e o tipo e quantidade de resinas promotoras de aderência usadas, estão descritos na Tabela 1. A resina promotora de aderência A é o  
10 terpolímero de etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (ELVALOY 4170) descrito no Exemplo 1. A resina promotora de aderência B é um adesivo hot melt de poliamida que é obtenível de Arizona Chemicals como UNIREZ™ 2614. A resina promotora de aderência C é outro  
15 adesivo hot melt de poliamida, UNIREZ™ 2651 de Arizona Chemicals. A resina promotora de aderência D é um polímero de etileno/éster acrilato modificado por anidrido maleico que é vendido como BYNEL™ E418 por DuPont. A resina promotora de aderência E é um adesivo  
20 hot melt de poliéster vendido como VITEL™ 1901 por Bostik.

Colocam-se cubos de 1 cm de cada um dos Exemplos 2-5 no topo de placas metálicas eletrorevestidas duplicadas, e expandidas em baixas condições de estufa e em elevadas  
25 condições de estufa descritas no Exemplo 1. Determina-se em cada caso a porcentagem de expansão como a média de três amostras. Determina-se o volume das amostras expandidas por imersão em água. Colocam-se cubos adicionais no topo de colunas duplicadas de aço laminado  
30 a frio (CRS) oleoso e de placas duplicadas de aço galvanizado (GAL) oleoso e expande-se em baixas condições de estufa descritas no Exemplo 1. Como antes, um de cada destes conjuntos expandidos é acondicionado por 7 dias a 38°C e 100% de umidade relativa (RH). Avalia-se a falha  
35 adesiva tal como descrito no Exemplo 1. A Tabela 1 mostra os resultados.

Tabela 1

Componente	Exemplo n°			
	2	3	4	5
LDPE, %	43,2	38,2	49,7	45,2
Resina promotora de aderência A, %	5,0	5,0	5,0	0,0
Resina promotora de aderência B, %	10,0	0	0	0
Resina promotora de aderência C, %	0	10,0	0	0
Resina promotora de aderência D, %	0	0	15,0	10,0
Resina promotora de aderência E, %	0	0	0	10,0
Propriedades				
Expansão, baixa estufa/alta estufa, %	2090/2324	2356/2176	2253/1952	2637/2358
Aderência inicial, % de falha coesiva, CRS/GAL	80/75	90/80	80/60	40/40
Falha coesiva a 7 dias, 38°C/100% de RH, CRS/GAL	70/90	80/75	60/90	50/50

CRS é aço laminado a frio. GAL é aço galvanizado.

Os dados na Tabela 1 mostram que a invenção provê composições expansíveis tendo expansões muito elevadas e aderência muito boa mesmo em substratos oleosos. Nos Exemplos 2 e 3, a adição da resina de poliamida resulta num melhoramento muito significativo em aderência ao CRS e aço galvanizado (em relação ao Exemplo 1), retendo ao mesmo tempo elevada expansão. O Exemplo 4 mostra resultados semelhantes usando um polímero de etileno/éster acrilato modificado por anidrido maleico. NO Exemplo 5, obtém-se aproximadamente tão boa aderência como no Exemplo 4, com uma expansão maior.

Exemplos 6-9

Os Exemplos 6-9 de composição expansível são separadamente preparados e moldados em triângulos da mesma maneira descrita no Exemplo 1. Todas as composições contêm 15 por cento em peso de azodicarbonamida, 3,0 por cento em peso de peróxido de dicumila, 8 partes de óxido de zinco, 7 partes de uma mistura de óxido de

zincó/estearato de zinco e 1,8 partes de uma mistura antioxidante, todos descritos no Exemplo 1. A quantidade usada de LDPE, e o tipo e quantidade de resinas promotoras de aderência usadas, estão descritos na Tabela 2. Os Exemplos 8 e 9 contêm, respectivamente, 1% e 4% de bentonita como um absorvedor de óleo. A resina promotora de aderência F é um terpolímero de etileno/éster acrilato/metacrilato de glicidila obtenível de Arkema como LOTADER™ AX 8950. Avaliam-se as composições expansíveis dos Exemplos 6-9 tal como descrito com respeito aos Exemplos 2-5, com os resultados indicados na Tabela 2.

Tabela 2

Componente	Exemplo n°			
	6	7	8 <sup>1</sup>	9 <sup>2</sup>
LDPE, %	55,7	50,7	49,7	45,2
Resina promotora de aderência A, %	0,0	5,0	5,0	5,0
Resina promotora de aderência F, %	10,0	10,0	10,0	10,0
Propriedades				
Expansão, baixa estufa/alta estufa, %	2500/2300	2900/2800	2899/2636	2637/2358
Aderência inicial, % de falha coesiva, CRS/GAL	90/90	90/95	80/80	70/75
Falha coesiva a 7 dias, 38°C/100% de RH, CRS/GAL	20/85	5/85	30/80	50/80

<sup>1</sup>Contém 1% de bentonita. <sup>2</sup>Contém 4% de bentonita.

As composições expansíveis dos Exemplos 6 e 7 mostram excelente expansão e excelente aderência inicial ao aço laminado a frio e ao aço galvanizado. Nos Exemplos 8 e 9, a adição de bentonita melhora a aderência ao aço laminado a frio após acondicionamento.

Exemplos 10-17

Os Exemplos 10-17 de composição expansível são separadamente preparados e moldados em triângulos da mesma maneira descrita no Exemplo 1. Todas as composições



Propriedades	10	11	12 <sup>1</sup>	13	14 <sup>1</sup>	15	16	17
Expansão, baixa estufa/alta estufa, %	1795/ 2127	2735/ 1928	1378/ 1856	2125/ 2238	2132/ 2356	2594/ 2724	1306/ 1621	1210/ 1547
Aderência inicial, % de falha coesiva, CRS/GAL	95% CRS	95% CRS	80/90	80/90	80/90	60/50	85/85	75/85
Falha coesiva a 7 dias, 38°C/100% de RH, CRS/GAL	80/80	50/90	70/85	80/90	75/90	60/50	85/85	85/85

<sup>1</sup>Contém 1% de cada um de isocianurato de tris(3-(trimetoxi silila)) e  $\beta$ -(3,4-epóxi-ciclo-hexil)etil trietoxi silano.

5 Entre estes, os Exemplos 10, 13 e 14 mostram excelente expansão e aderência tanto em aço laminado a frio como em aço galvanizado. Os Exemplos 12, 16 e 17 exibem excelente aderência mas não expandem o mesmo. O Exemplo 11 mostra alguma redução de aderência ao aço laminado a frio nas  
10 amostras acondicionadas, e o Exemplo 15 mostra alguma redução de aderência a ambos os substratos nas amostras acondicionadas.

Exemplos 18 e 18

Os Exemplos 18 e 19 de composição expansível são  
15 separadamente preparados e moldados em triângulos da mesma maneira descrita no Exemplo 1. Todas as composições contêm 15 por cento em peso de azodicarbonamida, 3,0 por cento em peso de peróxido de dicumila, 8 partes de óxido de zinco, 7 partes de uma mistura de óxido de  
20 zinco/estearato de zinco e 1,8 partes de uma mistura antioxidante, todos descritos no Exemplo 1. A quantidade usada de LDPE, e o tipo e quantidade de resinas promotoras de aderência usadas, estão descritos na Tabela 1. A resina promotora de aderência H é um copolímero  
25 elastomérico de etileno/propileno vendido como AFFINITY™ GA190 por The Dow Chemical Company. A resina promotora de aderência I é um polibutadieno terminado por hidroxila epoxidado vendido como BD 605E por Sartomer Corporation. A composição expansível do Exemplo 19 contém 1% de cada

um de isocianurato de tris(3-(trimetoxi silila)) e  $\beta$ -(3,4-epóxi-ciclo-hexil)etil trietoxi silano. Avaliam-se os Exemplos 18 e 19 tal como descrito com respeito aos Exemplos 2-5, com os resultados indicados na Tabela 4.

5 Tabela 4

Componente	Exemplo n°	
	18	19 <sup>1</sup>
LDPE, %	40,2	38,2
Resina promotora de aderência A, %	5,0	5,0
Resina promotora de aderência F, %	10,0	10,0
Resina promotora de aderência H, %	10,0	0
Resina promotora de aderência I, %	0	10,0
Propriedades		
Expansão, baixa estufa/alta estufa, %	2837/2819	1182/1993
Aderência inicial, % de falha coesiva, CRS/GAL	65/65	90/80
Falha coesiva a 7 dias, 38°C/100% de RH, CRS/GAL	25/70	90/90

<sup>1</sup>Contém 1% de cada um de isocianurato de tris(3-(trimetoxi silila)) e  $\beta$ -(3,4-epóxi-ciclo-hexil)etil trietoxi silano.

10 O Exemplo 18 exhibe excelente expansão e boa aderência na condição de aderência inicial. A aderência no teste com aço laminado a frio acondicionado é um pouco menor. O Exemplo 19 mostra expansão um pouco menor nas condições de baixa estufa, mas excelente aderência tanto ao aço laminado a frio como ao aço galvanizado.

REIVINDICAÇÕES (Originais)

1. Composição poliolefínica expansível sólida, caracterizada pelo fato de compreender: (a) de 35 a 65%, baseado no peso da composição, de (1) um homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos um comonômero de dieno ou trieno não conjugado ou  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$ , (3) um homopolímero de etileno reticulável ou interpolímero de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  contendo grupos silano hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriores, o homopolímero, interpolímero ou mistura sendo não elastomérica e tendo um índice de fusão de 0,5 a 30 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg; (b) de 0,5 a 8% em peso, baseado no peso da composição, de um reticulador ativado por calor para o componente (a), o dito reticulador sendo ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; (c) de 2 a 20%, baseado no peso da composição, de uma agente de expansão ativado por calor que é ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; e (d) de 2,5 a 30%, baseado no peso da composição, de uma resina promotora de aderência.
2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de o componente (a) ser um homopolímero de etileno reticulável, um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  ou uma mistura dos mesmos.
3. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero termoplástico de etileno com um ou mais comonômeros contendo oxigênio que não sejam silanos.
4. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno elastomérico termoplástico tendo uma densidade menor que

0,900 g/cm<sup>3</sup>.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos uma resina termoplástica de poliéster.
6. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos uma resina termoplástica de poliamida.
- 10 7. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um polímero ou copolímero elastomérico de butadieno ou isopreno.
8. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um composto de poliepóxido.
- 15 9. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila.
- 20 10. Composição, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada pelo fato de conter de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso do um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de
- 25 11. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos uma resina de poliamida.
- 30 12. Composição, de acordo com a reivindicação 11,

caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e pelo menos uma resina de poliamida.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 3 a 15 por cento em peso dos terpolímeros de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 2, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila, pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e pelo menos uma resina de poliamida.

16. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso do copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila, de 3 a 15 por cento em peso do terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

17. Composição, de acordo com a reivindicação 2,

caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos um  
5 copolímero de etileno/acetato de vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido, copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou modificado por anidrido e/ou resina de HDPE, LLDPE, LDPE ou polipropileno modificada por ácido e/ou modificada por  
10 anidrido.

18. Composição, de acordo com a reivindicação 15, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso do copolímero de etileno/acrilato de metila, de  
15 etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso do copolímero de etileno/acetato de vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido, copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou modificado por anidrido e/ou da  
20 resina de HDPE, LLDPE, LDPE ou polipropileno modificada por ácido e/ou modificada por anidrido.

19. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter ainda uma resina de  
25 poliéster.

20. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizada pelo fato de o agente de expansão ser um azocomposto.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de incluir ainda de 4 a 20% de  
30 óxido de zinco ou de uma mistura de óxido de zinco e estearato de zinco.

22. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 18, caracterizada pelo fato de o  
35 agente reticulador ser um peróxido orgânico, peroxi-éster ou peroxi-carbonato.

23. Composição, de acordo com a reivindicação 20,

caracterizada pelo fato de o agente reticulador ser um peróxido orgânico, peroxi-éster ou peroxi-carbonato.

24. Composição, de acordo com a reivindicação 23, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos  
5 um antioxidante.

25. Composição, de acordo com a reivindicação 24, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um antioxidante.

26. Método, caracterizado pelo fato de compreender: (1)  
10 inserir a composição poliolefínica sólida, expansível termicamente, conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 1-19, numa cavidade; (2) aquecer a composição poliolefínica expansível termicamente na cavidade até uma temperatura suficiente para expandir e  
15 reticular a composição poliolefínica; e (3) permitir que a composição poliolefínica expanda livremente para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade.

27. Método, de acordo com a reivindicação 26, caracterizado pelo fato de a etapa de expansão térmica  
20 ser executada aquecendo a composição poliolefínica a uma temperatura de 140 a 220°C.

28. Método, de acordo com a reivindicação 27, caracterizado pelo fato de na etapa (2) a composição  
25 expandir até pelo menos 1800% de seu volume inicial.

29. Método, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da cavidade ser formada de um substrato eletrorevestido, de aço laminado a frio ou de aço galvanizado.

30. Método, de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de a cavidade ser um tubo, um canal de reforço, um painel oscilante, uma cavidade de pilar ou uma viga de carga frontal.

31. Método, de acordo com a reivindicação 28, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou  
35 subconjunto ser revestido com um revestimento curável em estufa, e a etapa de expansão térmica ser executada

quando o revestimento curável em estufa estiver curado.

32. Método, de acordo com a reivindicação 31, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto incluir um tubo de reforço, um canal de reforço, um painel oscilante, uma cavidade de pilar ou uma viga de carga frontal.

33. Composição poliolefínica expansível sólida, caracterizada pelo fato de compreender: (a) de 35 a 65%, baseado no peso da composição, de (1) um homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos um comonômero de dieno ou trieno não conjugado ou  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$ , (3) um homopolímero de etileno reticulável ou interpolímero de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  contendo grupos silano hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriores, o homopolímero, interpolímero ou mistura sendo não elastomérica e tendo um índice de fusão de 0,5 a 30 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg; (b) de 0,5 a 8% em peso, baseado no peso da composição, de um reticulador de peróxido para o componente (a), o dito reticulador sendo ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; (c) de 10 a 20%, baseado no peso da composição, de uma agente de expansão do tipo azo que é ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; e (d) de 5 a 30%, baseado no peso da composição, de uma resina promotora de aderência.

34. Composição, de acordo com a reivindicação 33, caracterizada pelo fato de o componente (a) ser um homopolímero de etileno reticulável, um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de  $C_{3-20}$  ou uma mistura dos mesmos.

35. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero termoplástico de etileno com um ou mais comonômeros contendo oxigênio

que não sejam silanos.

36. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno elastomérico termoplástico tendo uma densidade menor que 0,900 g/cm<sup>3</sup>.

37. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos uma resina termoplástica de poliéster.

38. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos uma resina termoplástica de poliamida.

39. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um polímero ou copolímero elastomérico de butadieno ou isopreno.

40. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um composto de poliepóxido.

41. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila.

42. Composição, de acordo com a reivindicação 41, caracterizada pelo fato de conter de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso de um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila.

43. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de

aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos uma resina de poliamida.

5 44. Composição, de acordo com a reivindicação 43, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de  
10 butila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

45. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um terpolímero de  
15 etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e pelo menos uma resina de poliamida.

46. Composição, de acordo com a reivindicação 45, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 3 a 15 por cento em peso dos terpolímeros de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

25 47. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila, pelo menos um  
30 terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e pelo menos uma resina de poliamida.

48. Composição, de acordo com a reivindicação 47, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso do  
35 copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de

butila, de 3 a 15 por cento em peso do terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

5 49. Composição, de acordo com a reivindicação 34, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos um  
10 copolímero de etileno/acetato de vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido, copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou modificado por anidrido e/ou resina de HDPE, LLDPE, LDPE ou polipropileno modificada por ácido e/ou modificada por  
15 anidrido.

50. Composição, de acordo com a reivindicação 47, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso do copolímero de etileno/acrilato de metila, de  
20 etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso do copolímero de etileno/acetato de vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido, copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou modificado por anidrido e/ou da  
25 resina de HDPE, LLDPE, LDPE ou polipropileno modificada por ácido e/ou modificada por anidrido.

51. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 33 a 50, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter ainda uma resina de  
30 poliéster.

52. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 33 a 50, caracterizada pelo fato de incluir ainda de 4 a 20% de óxido de zinco ou de uma mistura de óxido de zinco e estearato de zinco.

35 53. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 33 a 50, caracterizada pelo fato de o agente reticulador ser um peróxido orgânico, peroxi-éster

ou peroxi-carbonato.

54. Composição, de acordo com a reivindicação 52, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um antioxidante.

5 55. Composição, de acordo com a reivindicação 54, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um antioxidante.

56. Método, caracterizado pelo fato de compreender: Método, caracterizado pelo fato de compreender: (1)  
10 inserir a composição poliolefínica sólida, expansível termicamente, conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 33-50, numa cavidade; (2) aquecer a composição poliolefínica expansível termicamente na cavidade até uma temperatura suficiente para expandir e  
15 reticular a composição poliolefínica; e (3) permitir que a composição poliolefínica expanda livremente para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade.

57. Método, de acordo com a reivindicação 56,  
20 caracterizado pelo fato de a etapa de expansão térmica ser executada aquecendo a composição poliolefínica a uma temperatura de 140 a 220°C.

58. Método, de acordo com a reivindicação 57,  
25 caracterizado pelo fato de na etapa (2) a composição expandir até pelo menos 1800% de seu volume inicial.

59. Método, de acordo com a reivindicação 58, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da cavidade ser formada de um substrato eletrorevestido, de aço laminado a frio ou de aço galvanizado.

30 60. Método, de acordo com a reivindicação 59, caracterizado pelo fato de a cavidade ser um tubo, um canal de reforço, um painel oscilante, uma cavidade de pilar ou uma viga de carga frontal.

61. Método, de acordo com a reivindicação 58,  
35 caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto ser revestido com um revestimento curável em estufa, e a etapa de expansão térmica ser executada

quando o revestimento curável em estufa estiver curado.

62. Método, de acordo com a reivindicação 61, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto incluir um tubo de reforço, um canal de reforço, um painel oscilante, uma cavidade de pilar ou uma viga de carga frontal.

63. Composição poliolefínica sólida expansível termicamente, caracterizada pelo fato de compreender: (a) de 35 a 65%, baseado no peso da composição, de (1) um LDPE tendo um índice de fusão de 0,5 a 30 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg; (b) de 0,5 a 8% em peso, baseado no peso da composição, de um reticulador de peróxido para o componente (a), o dito reticulador sendo ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; (c) de 10 a 20%, baseado no peso da composição, de um agente de expansão do tipo azo que é ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 120°C mas não mais que 300°C; (d) de 4 a 20%, baseado no peso da composição de um acelerador para o agente de expansão do tipo azo; e (e) de 5 a 30%, baseado no peso da composição, de uma resina promotora de aderência.

64. Composição, de acordo com a reivindicação 63, caracterizada pelo fato de o componente (a) ser um homopolímero de etileno reticulável, um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos uma  $\alpha$ -olefina de C<sub>3-20</sub> ou uma mistura dos mesmos.

65. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero termoplástico de etileno com um ou mais comônômeros contendo oxigênio que não sejam silanos.

66. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno elastomérico termoplástico tendo uma densidade menor que 0,900 g/cm<sup>3</sup>.

67. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos uma resina termoplástica de poliéster.

5 68. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos uma resina termoplástica de poliamida.

69. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um polímero ou copolímero elastomérico de butadieno ou isopreno.

70. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um composto de poliepóxido.

71. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila.

72. Composição, de acordo com a reivindicação 71, caracterizada pelo fato de conter de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso do um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila.

73. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos uma resina de poliamida.

74. Composição, de acordo com a reivindicação 73, caracterizada pelo fato de a resina promotora de

aderência conter de 2 a 10 por cento em peso dos copolímeros de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

75. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e pelo menos uma resina de poliamida.

76. Composição, de acordo com a reivindicação 75, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 3 a 15 por cento em peso dos terpolímeros de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

77. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila, pelo menos um terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e pelo menos uma resina de poliamida.

78. Composição, de acordo com a reivindicação 77, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso do copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila, de 3 a 15 por cento em peso do terpolímero de etileno/éster acrílico/anidrido maleico ou de etileno/acrilato de alquila/metacrilato de glicidila e de 3 a 15 por cento em peso das resinas de poliamida.

79. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de a resina promotora de

aderência incluir pelo menos um copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e pelo menos um copolímero de etileno/acetato de vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido, copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou modificado por anidrido e/ou resina de HDPE, LLDPE, LDPE ou polipropileno modificada por ácido e/ou modificada por anidrido.

10 80. Composição, de acordo com a reivindicação 79, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter de 2 a 10 por cento em peso do copolímero de etileno/acrilato de metila, de etileno/acrilato de etila ou de etileno/acrilato de butila e de 3 a 15 por cento em peso do copolímero de etileno/acetato de vinila modificado por ácido e/ou modificado por anidrido, copolímero de etileno/acrilato modificado por ácido e/ou modificado por anidrido e/ou da resina de HDPE, LLDPE, LDPE ou polipropileno modificada por ácido e/ou modificada por anidrido.

20 81. Composição, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 63 a 80, caracterizada pelo fato de a resina promotora de aderência conter ainda uma resina de poliéster.

25 82. Composição, de acordo com a reivindicação 64, caracterizada pelo fato de compreender ainda pelo menos um antioxidante.

30 83. Método, caracterizado pelo fato de compreender: (1) inserir a composição poliolefínica sólida, expansível termicamente, conforme definida por qualquer uma das reivindicações de 63-80, numa cavidade; (2) aquecer a composição poliolefínica expansível termicamente na cavidade até uma temperatura suficiente para expandir e reticular a composição poliolefínica; e (3) permitir que a composição poliolefínica expanda livremente para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade.

84. Método, de acordo com a reivindicação 83, caracterizado pelo fato de a etapa de expansão térmica ser executada aquecendo a composição poliolefínica a uma temperatura de 140 a 220°C.
- 5 85. Método, de acordo com a reivindicação 84, caracterizado pelo fato de na etapa (2) a composição expandir até pelo menos 1800% de seu volume inicial.
86. Método, de acordo com a reivindicação 85, caracterizado pelo fato de pelo menos uma porção da  
10 cavidade ser formada de um substrato eletrorevestido, de aço laminado a frio ou de aço galvanizado.
87. Método, de acordo com a reivindicação 86, caracterizado pelo fato de a cavidade ser um tubo, um canal de reforço, um painel oscilante, uma cavidade de  
15 pilar ou uma viga de carga frontal.
88. Método, de acordo com a reivindicação 86, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto ser revestido com um revestimento curável em estufa, e a etapa de expansão térmica ser executada  
20 quando o revestimento curável em estufa estiver curado.
89. Método, de acordo com a reivindicação 88, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto incluir um tubo de reforço, um canal de reforço, um painel oscilante, uma cavidade de pilar ou  
25 uma viga de carga frontal.

RESUMO

"MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE E COMPOSIÇÃO POLIOLEFÍNICA SÓLIDA EXPANSÍVEL TERMICAMENTE".

- 5 Divulgam-se composições poliolefínicas que expandem livremente para formar espumas estáveis. As composições contêm níveis especificados de resinas promotoras de aderência. As composições incluem pelo menos um agente de expansão ativado termicamente e incluem, tipicamente,
- 10 pelo menos um reticulador expandido termicamente. As composições são eficazes como vedantes e/ou isolamento de ruídos/vibrações em aplicações automotivas.