



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

(21) **PI 0714281-1 A2**

(22) Data de Depósito: 09/08/2007
(43) Data da Publicação: 24/04/2013
(RPI 2207)



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

(54) Título: MÉTODO PARA REFORÇAR OU PROVER VÁRIOS TIPOS DE ISOLAMENTO PARA CAVIDADES EM ELEMENTOS ESTRUTURAIS

(30) Prioridade Unionista: 09/08/2006 US 60/836,507

(73) Titular(es): Dow Global Technologies Inc

(72) Inventor(es): Frank J. Flavin, Frank V. Billotto, Mark P. Allen

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007017739 de 09/08/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2008/021200de 21/02/2008

(57) Resumo: MÉTODO PARA REFORÇAR OU PROVER VÁRIOS TIPOS DE ISOLAMENTO PARA CAVIDADES EM ELEMENTOS ESTRUTURAIS. Usam-se composições poliméricas expansíveis para reforçar ou prover vários tipos de isolamento para cavidade em elementos estruturais. As composições poliméricas incluem pelo menos dois segmentos diferentes, que podem ou não estar unidos. Quando aquecidos, pelo menos um dos segmentos expandirá antes do outro segmento. O primeiro segmento a expandir forma uma barreira física para a expansão do segmento que expandir em segundo lugar, restringindo assim a expansão do segmento que expande em segundo lugar em pelo menos uma direção. Desta maneira, o local do polímero expandindo dentro da cavidade pode ser controlado de modo barato e fácil.

"MÉTODO PARA REFORÇAR OU PROVER VÁRIOS TIPOS DE ISOLAMENTO PARA CAVIDADES EM ELEMENTOS ESTRUTURAIS".

A presente invenção refere-se a composições poliméricas expansíveis e uso das mesmas como materiais de isolamento e/ou de reforço de espuma em lugar apropriado.

As espumas poliméricas encontram aplicação crescente na indústria automotiva. Estas espumas são usadas para reforço estrutural, impedindo corrosão e amortecendo 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 montar uma peça com espuma previamente formada ao resto da estrutura. Por esta razão, desenvolveu-se uma variedade de tipos de composições capazes de formar espuma. Estas incluem formulações que se baseiam em diversos polímeros tais como poliuretanos, resinas epóxi e vários copolímeros de etileno. Insere-se a composição numa cavidade onde a espuma é necessária e se aquece. O calor aplicado faz com que a formulação expanda e cure ou reticule para formar uma estrutura celular.

Em casos simples, toda a cavidade será preenchida. Usualmente, executar isto é simplesmente uma questão de prover a cavidade com quantidade suficiente de composição expansível. Em casos mais complicados, somente uma porção da cavidade necessita ser preenchida. Por exemplo, em alguns casos pode-se atingir adequada proteção contra corrosão e amortecimento de sons e vibrações preenchendo somente uma porção de uma cavidade. Em outros casos, pode ser importante manter uma porção da cavidade acessível para propósitos de ajuste ou reparo. Em tais casos, o enchimento de toda a cavidade adiciona custo e peso mas provê pequena vantagem adicional, e pode ainda ser prejudicial.

O preenchimento parcial de cavidade é simples somente no caso onde se preencherá a porção inferior da cavidade. Naquela situação, a composição expansível pode ser inserida no fundo da cavidade e permitir formação de

espuma ascendente para encher aquela porção da cavidade onde a espuma é necessária. A quantidade de espuma expansível que se adiciona controla grandemente a extensão de enchimento da cavidade. Usando mais ou menos
5 composição expansível, a cavidade será mais ou menos preenchida.

O problema de preenchimento parcial de cavidade torna-se muito mais difícil quando a cavidade tem uma forma complexa, ou quando as porções mais profundas da cavidade
10 têm de permanecer não preenchidas. As composições expansíveis tenderão a expandir ascendentemente sob influência da gravidade, e se apoiadas por baixo tende a expandir isotropicamente em todas as direções salvo se forçadas de alguma maneira. Portanto, tem sido necessário
15 prover algum meio mecânico através do qual a composição expansível possa ser retida no lugar apropriado na cavidade, e através do qual a direção de expansão possa ser controlada de modo que somente as porções desejadas da cavidade sejam preenchidas com o polímero expandido.
20 Para esse propósito usou-se uma variedade de suportes, chicanas e barragens. Todos eles introduzem complexidade e custo, e freqüentemente adicionam peso indesejado.

O que se deseja é um método simples e barato através do qual cavidades possam ser parcialmente preenchidas com
25 uma composição polimérica expandida.

Num aspecto, esta invenção é um método compreendendo (1) inserir pelo menos dois segmentos de uma composição polimérica sólida expansível termicamente numa cavidade;
(2) aquecer a composição polimérica expansível
30 termicamente na cavidade até uma temperatura suficiente para expandir os segmentos da composição polimérica; e
(3) permitir que os segmentos da composição polimérica expandam para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade, sendo que, nas condições de
35 aquecimento, pelo menos um primeiro segmento da composição polimérica expanda antes de pelo menos um segundo segmento para formar uma barreira que restrinja a

expansão do segundo segmento em pelo menos uma direção dentro da cavidade.

A expansão seqüencial dos dois segmentos provê vários benefícios. Como mencionado, o segmento que expande primeiro formará uma barreira física para a expansão do outros segmentos. dirigindo a expansão subsequente daqueles segmentos para porções da cavidade onde se deseja a espuma, impedindo ao mesmo tempo a expansão em outras direções. Como se explicará mais detalhadamente abaixo, o segmento que expande em segundo lugar pode agir como um suporte para o segmento que expande primeiro, mantendo-o em posição dentro da cavidade até o primeiro segmento ter expandido. Depois, o primeiro segmento expandido pode, por sua vez, agir como um suporte para o segmento que expandir em segundo lugar, mantendo-o na posição desejada na cavidade até a composição polimérica ter expandido completamente.

Esta invenção é também uma composição polimérica sólida expansível termicamente não-pegajosa compreendendo pelo menos um primeiro segmento e um segundo segmento, sendo que cada um dos ditos primeiro e segundo segmentos expande até pelo menos 1000% de seu volume inicial quando aquecido até uma temperatura dentro da faixa de 120°C a 300°C, e o dito primeiro segmento expande numa temperatura menor que o dito segundo segmento.

As Figuras 1A, 1B e 1C são vistas frontais, em seção, de uma incorporação da invenção;

As Figuras 2A, 2B e 2C são vistas frontais, em seção, de uma segunda incorporação da invenção;

As Figuras 3A, 3B e 3C são vistas frontais, em seção, de uma terceira incorporação da invenção;

As Figuras 4A, 4B e 4C são vistas frontais, em seção, de uma quarta incorporação da invenção;

As Figuras 5A, 5B e 5C são vistas frontais, em seção, de uma quinta incorporação da invenção. A Figura 5D é uma vista isométrica de um inserto expansível para se usar na invenção; e

As Figuras 6A, 6B e 6C são vistas frontais, em seção, de uma sexta incorporação da invenção.

A Figura 1 ilustra a operação de uma incorporação da invenção. Na Figura 1A, o membro estrutural 1 (mostrado em seção transversal) define a cavidade 2. Localizada dentro da cavidade 2 está a composição polimérica expansível 3, que consiste de segmentos 4 e 5. Nesta incorporação, o segmento 5 expandirá antes do segmento 4 quando se aquecer o conjunto. Quando a temperatura do conjunto se eleva devido ao seu aquecimento, a temperatura da composição polimérica expansível aumenta, causando a expansão do segmento 5, mostrado na Figura 1B. O segmento 4 expande após o segmento 5. O segmento 5 expandido anteriormente age como uma barreira física para a expansão do segmento 4, impedindo-o de expandir na direção da extremidade 2A da cavidade 2. Portanto, o segmento 4 expandirá principalmente ascendentemente e distante do segmento 5 expandido, na direção da seção 2B da cavidade 2, mostrado na Figura 1C. A seção 2A permanece largamente não preenchida.

Na incorporação mostrada na Figura 1, os segmentos 4 e 5 têm aproximadamente a mesma espessura. Em tal caso, o ordenamento de expansão de segmentos 4 e 5, pode ser devido às diferenças de composição entre as composições expansíveis que constituem os segmentos 4 e 5, respectivamente. Abaixo, descrevem-se de modo mais completo as abordagens para variar a composição das composições expansíveis para atingir este ordenamento, mas em muitas incorporações estas diferenças de composição referir-se-ão a temperatura na qual o agente de expansão torna-se ativado. Isto pode ser atingido usando diferentes agentes de expansão nos dois segmentos, usando diferentes aceleradores/catalisadores para reação de expansão, incluindo uma carga termicamente condutora num dos segmentos, ou por outros métodos. Menos preferivelmente, o ordenamento pode ser efetuado aplicando calor no segmento 5 numa taxa diferente (isto

é, mais rápida) da que se aquece o segmento 4.

A Figura 2 ilustra uma segunda incorporação da invenção. Na Figura 2A, o membro estrutural 21 (mostrado em seção transversal) define a cavidade 22. Localizada dentro da
5 cavidade 22 está a composição polimérica expansível 23, que consiste de segmentos 24 e 25. Semelhantemente à incorporação mostrada na Figura 1, o segmento 25 expandirá primeiro quando se aquecer o conjunto, tal como
10 mostrado na Figura 2B. O segmento 24 expande em segundo lugar no processo. Tal como anteriormente, o segmento 25 expandido anteriormente age como uma barreira física para a expansão do segmento 24, impedindo-o de expandir na direção da extremidade 22A da cavidade 22. Portanto, o
15 segmento 24 expandirá principalmente ascendentemente e distante do segmento 25 expandido, na direção da seção 22B da cavidade 22, mostrado na Figura 2C. A seção 22A permanece largamente não preenchida.

Nesta incorporação, é possível os segmentos 24 e 25 terem a mesma composição. Em tal caso, o ordenamento de
20 expansão de segmentos 24 e 25, é criado simplesmente porque o segmento 25 aumenta em temperatura mais rapidamente devido à sua seção transversal mais fina, e portando começa expandir antes do segmento 24 ter sido aquecido suficientemente para expandir. Também é possível
25 que os segmentos 24 e 25 tenham diferentes composições, tal como descrito com respeito à incorporação mostrada na Figura 1, o que permite que o segmento 25 expanda antes do segmento 24.

A Figura 3 ilustra uma variação da incorporação mostrada
30 na Figura 2, na qual a espessura da composição expansível 33 muda continuamente em vez de abruptamente. Na Figura 3A, o membro estrutural 31 (mostrado em seção transversal) define a cavidade 32. Localizada dentro da cavidade 32 está a composição polimérica expansível 33,
35 que consiste de um segmento mais espesso 34 e um segmento mais fino 35. O limite entre os segmentos 34 e 35 é indicado um tanto arbitrariamente na Figura 3A, a

característica importante sendo que pelo menos uma porção do segmento 35 expandirá antes do segmento 34 quando se aquecer o conjunto, tal como mostrado na Figura 3B. O segmento 34 expande em segundo lugar no processo. Tal como anteriormente, o segmento 35 expandido anteriormente age como uma barreira física para a expansão do segmento 34, impedindo-o de expandir na direção da extremidade 32A da cavidade 32. Portanto, o segmento 34 expandirá principalmente ascendentemente e distante do segmento 35 expandido, na direção da seção 32B da cavidade 32, mostrado na Figura 3C. A seção 32A da cavidade 32 permanece largamente não preenchida.

Tal como com a incorporação ilustrada na Figura 2, os segmentos 34 e 35 podem ter a mesma composição ou composições diferentes.

A Figura 4 ilustra uma incorporação na qual a expansão ocorre principalmente numa direção vertical em vez de na direção horizontal. Nesta incorporação, o membro estrutural 41 define uma cavidade em forma de T tendo seções de cavidade 42 e 46. Tal como mostrado, a seção de cavidade 42 está aproximadamente orientada horizontalmente e a seção de cavidade 46 está aproximadamente orientada verticalmente. Entretanto não se considera particularmente crítica para a invenção a orientação particular das seções de cavidade (e suas orientações relativas mutuamente). Nesta incorporação, deseja-se preencher a seção de cavidade 46 com o polímero expandido mantendo, simultaneamente, abertas, as extremidades 42A e 42B da cavidade 42.

Na Figura 4, a composição polimérica expansível 43 consiste de segmentos 44 e 45. Como mostrado na Figura 4A, a composição polimérica expansível é ligeiramente mais longa que a seção de cavidade 46 que é ampla, e assim pode ficar imóvel dentro da seção de cavidade 42 no topo da seção de cavidade 46. Quando aquecido, o segmento 44 expande primeiro, principalmente numa direção ascendente, para preencher a porção de seção de cavidade

42 que está diretamente acima da seção de cavidade 46, tal como mostrado na figura 4B. O segmento 45 permanece sólido quando o segmento 44 expande, apoiando a composição expansível 434 e impedindo-a de cair dentro da seção de cavidade 46. Após o segmento 44 ter completado sua expansão, o segmento 45 expande. Sua expansão ascendente e da esquerda para a direita é bloqueada pelo segmento expandido 44, assim o segmento 45 expande descendentemente dentro da seção de cavidade 46, tal como mostrado na Figura 4C.

A Figura 5 mostra uma variação da incorporação mostrada na Figura 4. O membro estrutural 51 orientado verticalmente define uma cavidade. Na Figura 5A, a composição polimérica expansível 53 é suspensa no interior da cavidade tal que ela permaneça acima da seção de cavidade inferior 52B e acima da seção de cavidade superior 52A. A Figura 5D mostra a composição polimérica expansível numa vista isométrica. Tal como anteriormente, a composição polimérica expansível 563 inclui segmentos 54 e 55. Nesta incorporação, o segmento 54 é mais espesso que o segmento 55, tal como mostrado na Figura 5D, onde A indica a espessura do segmento 54 e B indica a espessura do segmento 55. Como mostrado na Figura 5B, o segmento 55 expande antes do segmento 54 quando se aquece o conjunto, formando uma barreira para a expansão descendente do segmento 54 dentro da seção de cavidade 52B. Após o segmento 55 ter expandido, o segmento 54 expande depois ascendentemente para preencher pelo menos uma porção da seção de cavidade 52A, tal como mostrado na Figura 5C.

Na incorporação mostrada na Figura 4, o segmento 44 tem uma composição diferente daquela do segmento 45, o que permite que ele expanda primeiro quando se aplica calor. Alternativamente, é possível calor de tal maneira que o segmento 44 atinja sua temperatura de expansão antes do segmento 45 começar expandir, mas como antes aquela é uma incorporação menos preferida da invenção. A incorporação mostrada na Figura 5 também usa preferivelmente

composições diferentes para cada um dos segmentos 54 e 55 para efetuar o ordenamento desejado da expansão.

Já a Figura 6 ilustra outra incorporação da invenção. As cavidades 62A e 62B são definidas pelo membros estruturais 61 e 61A, que são mostrados em seção transversal. Tal como mostrado na Figura 6A, a composição expansível 63 consiste de um segmento central 64 mais espesso e segmentos laterais 65 mais finos. Os segmentos 65 expandirão primeiro quando se aquece o conjunto, devido à sua seção transversal mais fina. Quando os segmentos 65 expandem, eles formam uma barreira física que impede o segmento 64 de expandir horizontalmente, tal como mostrado na Figura 6B. A expansão do segmento 64 ocorre após os segmentos 65 terem expandido. A expansão do segmento 64 é direcionada ascendentemente na seção de cavidade 62A, tal como mostrado na Figura 6C. Isto deixa as seções de cavidade 62B largamente não preenchidas. Se necessário, a composição não expandida pode ser fixada num local específico no interior da cavidade através de uma variedade de fixadores e similares, que podem ser, por exemplo, mecânicos ou magnéticos. Exemplos de tais fixadores incluem lâminas, pinos, pinos de pressão, cliques, engates e fixadores de ajuste por compressão. A composição não expandida pode ser extrudada facilmente ou moldada de outra maneira tal que ela possa ser fixada rapidamente por tal fixador. Ela pode ser moldada por vazamento sobre tal suporte ou fixador. A composição não expandida em vez de ser moldada de tal maneira que ela seja auto-retida no interior de um local específico dentro da cavidade. Por exemplo, a composição não expandida pode ser extrudada ou moldada com protuberâncias ou engates que permitam que ela seja fixada num local específico dentro da cavidade. Também é possível adicionar um metal em pó na composição a fim de tornar magnética a composição expansível, a fim de que ela possa aderir em substratos ferromagnéticos. Além disso, podem ser usados vários tipos de adesivos para

prender a composição numa posição desejada. Pode-se usar uma fita adesiva, ou pode-se aplicar um adesivo diretamente na superfície da composição por métodos tais como co-extrusão, imersão, aspersão e similares.

5 Como mencionado, a composição expansível inclui pelo menos dois segmentos, que expandirão em tempos diferentes quando se aquece a cavidade contendo a composição expansível. Nos casos em que os dois segmentos forem de diferentes composições, eles poderão estar presentes como
10 peças individuais separadas. Alternativamente, segmentos com composições diferentes podem se unir de alguma maneira de modo a, juntos, constituírem uma só peça ou um número de peças contendo segmentos de ambos os tipos. Os segmentos unidos desta maneira podem se unir numa
15 operação de processamento sob fusão, por uso de um adesivo ou outra camada intermediária, ou alguma combinação destes. Os métodos de processo sob fusão incluem técnicas de vazamento e de co-extrusão. Embora se possa usar um suporte ou camada intermediária, não se
20 prefere fazer desta maneira.

Em particular, um suporte ou transportador dos tipos descritos em WO 2005/002950 não é usualmente necessário com esta invenção, e preferivelmente se omite. Em muitos casos, os segmentos que expandem em segundo lugar provêm
25 um suporte para segmentos que expandem primeiro durante o processo de expansão, como já descrito, o que elimina a necessidade de um transportador separado. Quando se usam fixadores para prender a composição em lugar apropriado dentro de uma cavidade, estes fixadores fixam a
30 composição não expandida diretamente num local dentro da cavidade onde ela será usada.

Também tal como mencionado anteriormente, a composição expansível pode conter segmentos que não diferem em composição mas em espessura. Em tal caso, prefere-se
35 formar peças que contenham ambos os segmentos, isto é, peças que se formem com seções mais espessas e mais finas. Tais peças se formam facilmente usando métodos de

processamento sob fusão tal como extrusão. É possível também, se usar peças finas e mais espessas separadas nesta incorporação. Em geral, a espessura média dos segmentos mais finos será da ordem de 80% ou menos, 5 preferivelmente 50% ou menos e mais preferivelmente 35% ou menos daquela dos segmentos mais espessos, a fim de prover boa diferenciação entre os tempos de suas respectivas expansões. Como mostrado na Figura 2, a mudança de espessura entre os segmentos mais finos e os 10 mais espessos pode ocorrer gradualmente entre os segmentos mais finos e os mais espessos, como mostrado na Figura 3. Para muitas aplicações automotivas, os segmentos mais espessos têm uma espessura média de cerca de 5-10 mm, e os segmentos mais finos têm uma espessura 15 média de cerca de 1 a 4 mm.

Em vez disso (ou além disso), a composição expansível pode conter segmentos que não diferem em composição ou espessura mas em área superficial por massa ou volume unitário. A área superficial maior de um dos segmentos 20 permite transferir calor mais rapidamente no interior daquele segmento e dessa maneira promover uma expansão mais cedo. Nestas incorporações, um segmento deve ter uma área superficial/volume unitário que seja pelo menos 130%, preferivelmente pelo menos 150% daquela do outro 25 segmento. Um exemplo de uma geometria de segmento que provê uma elevada área superficial/massa ou volume unitário é uma forma como um pente. Os "dentes" estão espaçados entre si, por uma distância aproximadamente maior ou igual à espessura média do segmento. O 30 espaçamento entre os dentes provê um aumento na área superficial, comparado a pelo menos um outro segmento da composição expansível.

A composição expansível pode ser moldada numa forma especializada que é projetada com uma cavidade particular 35 em mente. Por exemplo, ela pode ser projetada a fim de que possa ser apoiada num local específico dentro da cavidade, tal como se mostra, por exemplo, nas Figuras 4,

5 e 6. O volume de composição expansível que se usará é selecionado juntamente com o grau de expansão que ela sofrerá, para prover o volume desejado de material expandido.

5 As peças de composição expansível são inseridas na cavidade e orientadas com respeito umas às outras e com respeito à cavidade a fim de que se preencha a porção desejada da cavidade. Os segmentos que expandirão primeiro são posicionados na cavidade de tal maneira que,
10 quando aqueles segmentos expandirem, se forme uma barreira que dirija a expansão dos segmentos que expandirem em segundo lugar.

Em incorporações de interesse particular, cavidades orientadas verticalmente (tais como orientadas a 30° ou
15 mais da horizontal) são preenchidas parcialmente com um polímero expandido a fim de que uma porção menor da cavidade permaneça não preenchida, tal como ilustrado na Figura 5. Preferivelmente, isto é feito suspendendo a composição expansível dentro da cavidade, com o primeiro
20 segmento a expandir (preferivelmente, o mais fino) orientado abaixo do segmento que expande depois. O primeiro segmento a expandir expande para formar uma "prateleira" que obstrui a expansão descendente dos segmentos que expandirem depois, a fim de que os
25 segmentos que expandirem depois sejam forçados a expandir ascendentemente para preencher porções superiores da cavidade, enquanto pelo menos uma porção inferior da cavidade permanece não preenchida.

Expandem-se a composição expansível por aquecimento até
30 uma temperatura na faixa de 100 a 300°C, preferivelmente de 140 a 230°C e especialmente de 140 a 210°C. A temperatura particular usada será suficientemente elevada para fazer com que os segmentos que expandem depois sofram expansão. Esta temperatura é adequada para
35 amolecer o polímero ou precursores de polímero, ativar o agente de expansão ativado por calor e iniciar a cura e/ou reticulação do polímero ou precursores de polímero.

Por esta razão, a temperatura de expansão precisa ser, de modo geral, selecionada juntamente com a escolha de polímero ou precursor de polímero, agente de expansão e reticuladores ou agentes de cura. Prefere-se também
5 evitar temperaturas que sejam significativamente maiores que a requerida para expandir a composição, a fim de impedir degradação térmica da resina ou de outros componentes. Tipicamente, expansão e reticulação ocorrem num intervalo de 1 a 60 minutos, especialmente de 5 a 40
10 minutos e muitíssimo preferivelmente de 5 a 30 minutos, uma vez a composição tendo atingida a temperatura-alvo. Os vários segmentos da composição expansível expandem seqüencialmente durante a etapa de aquecimento. A temperatura da cavidade e segmentos de composição
15 expansível aumenta quando se aplica calor e o conjunto é levado até a temperatura final de expansão. Quando segmentos diferentes atingem sua temperatura de expansão, sucessivamente eles expandem. Tal como descrito, os segmentos que expandem primeiro formam suportes ou
20 barreiras para a expansão dos segmentos que expandem depois, e influenciam a direção de sua expansão. É possível afetar a expansão seqüencial aplicando calor em diferentes partes da cavidade (e nos respectivos segmentos de composição expansível contidos na cavidade)
25 em taxas diferentes. Esta abordagem tem a vantagem de permitir que a mesma composição seja usada em todos os segmentos da composição expansível, e permitir que cada segmento seja da mesma espessura ou de espessuras semelhantes. Entretanto, esta abordagem é geralmente
30 menos preferida devido a fato dela adicionar complexidade do processo de aquecimento, o que pode aumentar os custos operacionais e de equipamento. Executa-se a etapa de expansão em condições tais que cada segmento da composição se eleve livremente até pelo menos
35 200%, preferivelmente até pelo menos 500% de seu volume inicial. Cada segmento da composição expansível expande mais preferivelmente até pelo menos 1000% de seu volume

inicial, e ainda mais preferivelmente expande até pelo menos 3500% ou mais de seu volume inicial. Mais tipicamente, os segmentos expandem até pelo menos 2000%, 2500% ou 3000% de seu volume inicial. A densidade do material expandido é geralmente de 1 a 10 libra/pé cúbico e preferivelmente de 1,5 a 5 libra/pé cúbico.

“Expande livremente” significa que a composição não é mantida sob pressão ou outra limitação física em pelo menos uma direção, quando ela é levada até uma temperatura suficiente para iniciar reticulação ou ativar o agente de expansão. Como resultado, a composição pode começar expandir em pelo menos uma direção assim que se atinge a temperatura necessária, e pode expandir até pelo menos 200%, preferivelmente até pelo menos 500% e mais preferivelmente até pelo menos 1000% de seu volume inicial sem limitação. muitíssimo preferivelmente, a composição pode expandir completamente sem limitação. Este processo de expansão livre difere de processos tais como processos formação de espuma por extrusão ou de formação de espuma de bolo, nos quais a composição aquecida é mantida sob pressão suficiente para impedi-la de expandir até passar através da matriz da extrusora ou a pressão ser liberada para iniciar “formação de espuma explosiva”. A escolha do momento oportuno das etapas de reticulação e expansão é muito mais crítica num processo de expansão livre que num processo como extrusão, no qual a expansão pode ser retardada através de aplicação de pressão até que se produza reticulação suficiente no polímero.

A composição expansível é qualquer composição polimérica que seja um sólido em temperatura ambiente (22°C) e que possa ser expandida por aquecimento até uma temperatura de 100°C a 300°C. Como discutido anteriormente, a composição expansível consiste de pelo menos dois segmentos, um dos quais, devido à sua composição ou à sua geometria, expandirá primeiro que a outra quando se aquece a composição expansível até uma temperatura

elevada de 100°C a 300°C.

A composição polimérica inclui pelo menos um polímero orgânico ou precursor para um polímero orgânico. O polímero orgânico ou precursor é capaz de amolecer pelo calor, significando que quando exposto a alguma temperatura elevada abaixo de sua temperatura de decomposição, o polímero ou precursor amolecerá o suficiente para que ele possa ser expandido pelo agente de expansão para formar uma estrutura celular. Polímeros e precursores poliméricos de interesse particular incluem resinas termoplásticas, particularmente composições baseadas em polietileno que contenham um ou mais interpolímeros e homopolímeros de etileno descritos abaixo, composições formadoras de poliuretano, e composições de resina epóxi/endurecedor.

Composições poliméricas expansíveis que se baseiam em interpolímeros e homopolímeros de etileno são muitíssimo preferidas. Preferivelmente, o interpolímero ou homopolímero de etileno não é elastomérico, significando para os propósitos desta invenção que interpolímero ou homopolímero exibe uma recuperação elástica de menos que 40 por cento quando estirado até duas vezes seu comprimento original a 20°C de acordo com os procedimentos de ASTM 4649.

O homopolímero ou interpolímero de etileno tem um índice de fusão (ASTM D 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg) de 0,05 a 500 g/10 minutos. Preferivelmente, o índice de fusão é de 0,05 a 50 g/10 minutos, uma vez que polímeros de índice de fusão menor tendem a fluir mais, têm menor resistência à fusão e reticulam menos eficientemente durante a etapa de expansão térmica. Um polímero mais preferido tem um índice de fusão de 0,1 a 10 g/10 minutos, e um polímero especialmente preferido tem um índice de fusão de 0,3 a 5 g/10 minutos.

Um tipo apropriado de interpolímero de etileno é um de etileno e pelo menos uma α -olefina de C₃₋₂₀. Outro tipo apropriado de interpolímero de etileno é um de etileno e

pelo menos um monômero de trieno ou dieno não-conjugado. O interpolímero pode ser um de etileno, pelo menos uma α -olefina de C₃₋₂₀ e pelo menos um monômero de trieno ou dieno não-conjugado. Preferivelmente, o interpolímero é um interpolímero aleatório, onde o comonômero está distribuído aleatoriamente dentro das cadeias de interpolímero. Qualquer dos homopolímeros e copolímeros anteriores pode ser modificado para conter grupos silano hidrolisáveis. Os homopolímeros e interpolímeros de etileno destes tipos 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 interpolímeros de etileno destes tipos contêm apropriadamente menos que 1 por cento molar de 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). Também são úteis os chamados interpolímeros de etileno/ α -olefina "homogêneos" que contêm ramificação de cadeia curta mas essencialmente nenhuma ramificação de cadeia longa (menos que 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono). Além disso, são úteis interpolímeros de etileno/ α -olefina substancialmente lineares que contêm tanto ramificação de cadeia longa como ramificação de cadeia curta, como são os homopolímeros de etileno ramificados com cadeia longa substancialmente lineares. "Ramificação de cadeia longa" refere-se a ramificações que têm um comprimento de cadeia mais longo que as ramificações de cadeia curta que resultam da incorporação do monômero da α -olefina ou do dieno não-conjugado no interpolímero. Preferivelmente, as ramificações de cadeia longa são maiores que 10, mais preferivelmente maiores que 20 átomos de carbono em comprimento. As ramificações de cadeia longa têm, em média, a mesma distribuição de

comonômero da cadeia polimérica principal e podem ser tão longas quanto a cadeia polimérica principal à qual se ligam. Ramificações de cadeia curta referem-se às ramificações que resultam da incorporação do monômero da

5 α -olefina ou do dieno não-conjugado no interpolímero.

LDPE é um homopolímero de etileno com ramificação de cadeia longa que é preparado por um processo de polimerização em alta pressão usando um iniciador via radicais livres. Preferivelmente, o LDPE tem uma

10 densidade menor ou igual a 0,935 g/cm³ (para os propósitos desta invenção, todas as densidades são determinadas de acordo com ASTM D792). Mais preferivelmente, ele tem uma densidade de 0,905 a 0,930 g/cm³ e especialmente de 0,915 a 0,925 g/cm³. O LDPE é um

15 polímero de etileno preferido devido às suas excelentes características de processamento e ao seu baixo custo. Os polímeros LDPE apropriados incluem aqueles descritos no pedido provisório de patente U.S. 60/624.434 e em WO 2005/035566.

20 HDPE é um homopolímero de etileno linear que consiste principalmente de cadeias de polietileno lineares longas. Tipicamente, o HDPE contém menos que 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono. Apropriadamente, ele tem uma densidade de pelo menos 0,94 g/cm³. o HDPE é

25 apropriadamente preparado num processo de polimerização em baixa pressão usando catalisadores de polimerização de Ziegler, descrito, por exemplo, na patente U.S. n° 4.076.698.

O LLDPE é um interpolímero de etileno/ α -olefina com

30 ramificação de cadeia curta tendo uma densidade de menos que 0,940 g/cm³. Ele é preparado num processo de polimerização em baixa pressão usando catalisadores de Ziegler de maneira semelhante ao HDPE. As ramificações de cadeia curta se formam quando comonômeros de α -olefinas

35 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 g/cm³ a cerca de 0,935 g/cm³ e especialmente de cerca de 0,910 g/cm³ a 0,925 g/cm³. O comonômero de α -olefina contém apropriadamente de 3 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 12 átomos de carbono. Os comonômeros de α -olefinas apropriados são:

5 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-undeceno, 1-dodeceno e vinil-ciclohexano. São especialmente preferidos aqueles de 4 a 8

10 átomos de carbono.

Interpolímeros de etileno/ α -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

15 5.026.798 e 5.055.438. O comonômero está aleatoriamente distribuído dentro de uma dada molécula de interpolímero, e cada uma das moléculas de interpolímero tende a ter razões de etileno/comonômero semelhantes. Estes polímeros têm apropriadamente uma densidade menor que 0,940 g/cm³, preferivelmente de 0,905 g/cm³ a 0,930 g/cm³ e especialmente de 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³. Os comonômeros são aqueles acima descritos com respeito ao LLDPE.

20

Copolímeros e homopolímeros de etileno substancialmente lineares incluem aqueles preparados tal 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/cm³, preferivelmente de 0,905 g/cm³ a 0,930 g/cm³ e especialmente de 0,915 g/cm³ a 0,925 g/cm³. Os

30 copolímeros e homopolímeros de etileno 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

35 substancialmente lineares tendem a ser facilmente processáveis, semelhante ao LDPE, e também são tipos preferidos nesta base. Entre estes, são mais preferidos

os interpolímeros de etileno/ α -olefina. Os comonômeros são os mesmos descritos acima com respeito ao LLDPE.

Além dos anteriores, podem ser usados interpolímeros de etileno e pelo menos um monômero de trieno ou dieno não-conjugado. Estes interpolímeros também podem conter unidades de repetição derivadas de α -olefina tal como descrito anteriormente. Os monômeros de trienos ou dienos não-conjugados 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), tetraciclodeceno, 1,4-hexadieno, 4-metil-1,4-hexadieno, 5-metil-1,4-hexadieno e 5-etilideno-2-norborneno.

O interpolímero ou homopolímero 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 etilenicamente insaturado ligado ao átomo de silício, e pelo menos um grupo hidrolisável ligado ao átomo de silício. Métodos para incorporar tais grupos estão descritos, por exemplo, nas patentes U.S. n°s 5.266.627 e 6.005.055 e em WO 02/12354 e WO 02/12355. Exemplos de grupos hidrocarbila etilenicamente insaturados incluem grupos vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclohexenila e γ -(met)acriloxi alila. Os grupos hidrolisáveis incluem metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi e grupos alquilamino e arilamino. Os compostos silano preferidos são vinil-trialcoxi-silanos tais como vinil-trietoxi-silano e vinil-trimetoxi-silano; os polímeros de etileno modificados contêm em tais casos grupos trietoxi-silano e trimetoxi-silano, respectivamente.

Os interpolímeros e homopolímeros de etileno tendo ramificações de cadeia longa são geralmente preferidos, uma vez que estas resinas tende a ter boa resistência à

fusão e/ou viscosidades extensionais que os ajudam a formar espumas estáveis. Misturas de polímeros de etileno lineares ou ramificados com cadeia curta e cadeia longa também são úteis, uma vez que o material ramificado de
5 cadeia longa em muitos casos pode prover boa resistência à fusão e/ou viscosidade extensional à mistura. Portanto, podem ser usadas misturas de LDPE com LLDPE ou HDPE, como podem ser usadas também, misturas de interpolímeros e homopolímeros de etileno substancialmente lineares com
10 LLDPE ou HDPE. Também podem ser usadas misturas de LLDPE com um interpolímero ou homopolímero de etileno substancialmente linear (especialmente interpolímero). Outros interpolímeros de etileno apropriados são copolímeros aleatórios de etileno com um ou mais
15 comonômeros contendo oxigênio (que não sejam silanos). O comonômero é polimerizável etilenicamente e capaz de formar um copolímero com etileno. Exemplos de tais comonômeros incluem os ácidos acrílico e metacrílico, alquil e hidroxialquil ésteres de ácido acrílico ou
20 metacrílico, acetato de vinila, acrilato ou metacrilato de glicidila, álcool vinílico, e similares. Estes podem ser usados sozinhos ou combinados com outros tipos de interpolímeros e homopolímero de etileno acima descritos. Exemplos específicos de tais copolímeros incluem
25 copolímero de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/(met)acrilato de alquila tais como copolímeros de etileno/acrilato de metila ou de etileno/acrilato de butila; copolímeros de etileno/(met)acrilato de glicidila, terpolímeros de copolímeros de
30 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, e similares.

O homopolímero ou interpolímero de etileno constitui de
35 40 a 99% do peso da composição. Preferivelmente, ele constitui até 80% e mais preferivelmente até 70% do peso da composição. As composições preferidas da invenção

contêm de 45 a 80% em peso do homopolímero ou interpolímero de etileno, ou de 45 a 70% do mesmo. As composições especialmente preferidas contêm de 50 a 65% em peso do homopolímero ou interpolímero de etileno.

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

Composições expansíveis baseadas num homopolímero ou
10 interpolímero de etileno contêm um reticulador. Um reticulador é um material que, ou por si próprio ou através de algum produto de decomposição ou degradação, forma ligações entre moléculas do homopolímero ou
15 interpolímero de etileno. O reticulador é ativado termicamente significando que, abaixo de uma temperatura de 100°C, o reticulador reage muito lentamente ou não totalmente com o homopolímero ou interpolímero de etileno, tal que se forme uma composição que seja estável no armazenamento aproximadamente na temperatura ambiente
20 (~22°C).

Há vários mecanismos possíveis através dos quais se pode atingir as propriedades de ativação térmica do reticulador. Um tipo preferido de reticulador é relativamente estável em temperaturas menores, mas se
25 decompõe em temperaturas dentro dos limites das faixas acima mencionadas para gear espécies que formam as reticulações. São exemplos de tais reticuladores vários compostos de peroxi orgânicos descritos abaixo. Alternativamente, o reticulador pode ser um sólido e
30 portanto relativamente não-reativo em temperaturas menores, mas que funde numa temperatura de 100 a 300°C para formar um agente reticulador ativo. Semelhantemente, o reticulador pode ser encapsulado numa substância que funde, degrada ou rompe dentro dos limites das faixas de
35 temperaturas supramencionadas. O reticulador pode ser bloqueado com um agente bloqueador instável que desbloqueia dentro dos limites daquelas faixas de

temperaturas. O reticulador pode requerer também 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
5 composição um catalisador ou iniciador via radicais livres que se torne ativo dentro dos limites das faixas de temperaturas supramencionadas.

Embora opcional nos aspectos mais amplos da invenção, é muito preferido empregar um reticulador numa composição
10 expansível contendo um homopolímero ou interpolímero de etileno, especialmente quando o índice de fusão do homopolímero ou interpolímero de etileno for 1 ou maior. A quantidade de agente reticulador que se usa varia um pouco dependendo do agente reticulador particular que se
15 usa. Na maioria dos casos, o agente reticulador é apropriadamente usado numa quantidade de 0,5 a 7%, baseada no peso de toda a composição expansível, mas alguns reticuladores podem ser usados em quantidades maiores ou menores. Geralmente, é desejável usar uma
20 quantidade suficiente do agente reticulador (juntamente com condições de processamento apropriadas) 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
25 conteúdo de gel de acordo com ASTM D-2765-84, método ^a. Pode-se usar uma faixa ampla de reticuladores com a invenção, incluindo peróxidos, peroxi-carbonatos, poli(azidas de sulfonila), fenóis, azidas, produtos de reação de aldeído/amina, uréias substituídas, guanidinas
30 substituídas, xantatos substituídos, ditiocarbamatos substituídos, compostos contendo enxofre tais como tiazóis, imidazóis, sulfenamidas, dissulfetos de tiuram, paraquinona dioxima, dibenzo paraquinona dioxima, enxofre e similares. Os reticuladores apropriados daqueles tipos
35 estão descritos na patente U.S. n° 5.869.591.

Um tipo preferido de reticulador é um composto de peroxi orgânico, tal como um peróxido orgânico, peroxi-éster

orgânico ou peroxi-carbonato orgânico. Os compostos peroxi orgânicos podem ser caracterizados por suas temperaturas de decomposição de meia-vida de 10 minutos. A temperatura de decomposição de meia-vida de 10 minutos é aquela temperatura na qual a meia-vida do composto peroxi orgânico é 10 minutos em condições-padrão de teste. A meia-vida nominal é o tempo requerido para 50% do composto peroxi orgânico decompor-se em condições-padrão. Portanto, se um composto peroxi orgânico tiver uma temperatura de meia-vida de 10 minutos nominal de 110°C, 50% do composto peroxi orgânico se decomporá quando exposto àquela temperatura por 10 minutos. Os compostos peroxi orgânicos preferidos têm meias-vidas de 10 minutos nominais na faixa de 120 a 300°C, especialmente de 140 a 210°C, em condições-padrão. Note-se que o composto peroxi orgânico pode decompor-se numa taxa maior ou menor quando formulado na composição da invenção, devido às interações com outros componentes da composição. Exemplos de compostos peroxi orgânicos apropriados incluem peroxi-isopropil-carbonato de terciobutila, peroxilaurato de terciobutila, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoiloxi)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)-hexino-3, hidroperóxido de di-isopropil benzeno, hidroperóxido de p-metano e 2,5-di-hidroperóxido e 2,5-dimetil-hexano. Um agente de expansão preferido é o peróxido de dicumila. Uma quantidade preferida de reticuladores de peroxi orgânico 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

(-SO₂N₃) por molécula. Descrevem-se tais reticuladores de poli(azida de sulfonila), por exemplo, em WO 02/068530. Exemplos reticuladores de poli(azida de sulfonila) apropriados incluem 1,5-bis(azida de sulfonila)-pentano, 5 1,8-bis(azida de sulfonila)-octano, 1,10-bis(azida de sulfonila)-decano, 1,18-bis(azida de sulfonila)-octadecano, 1-octil-2,4,6-tris(azida de sulfonila)-benzeno, 4,4'-bis(azida de sulfonila)-difenil éter, 1,6-bis(4'-sulfonazido fenil)hexano, 2,7-bis(azida de 10 sulfonila)-naftaleno, 4,4'-bis(sulfonil azido)bifenila, bis(4-sulfonil azido fenil)metano e misturas de azidas de sulfonila de hidrocarbonetos alifáticos que contenham uma média de 1 a 8 átomos de cloro e de 2 a 5 grupos azida de sulfonila por molécula.

15 Quando o homopolímero ou interpolímero de etileno contiver grupos silano hidrolisáveis, a água será um agente reticulador apropriado. A água pode difundir-se de um ambiente úmido, tal que quantidades em ppm sejam suficientes para completar as reações de reticulação.

20 Também se pode adicionar água na composição. Neste caso, usa-se, apropriadamente, água numa quantidade de cerca de 0,1 a 1,5 partes baseadas no peso da composição. Níveis maiores de água servirão também para expandir o polímero. Tipicamente, usa-se um catalisador juntamente com água a 25 fim de promover a reação de cura. São exemplos de tais catalisadores: bases orgânicas, ácidos carboxílicos e compostos organometálicos tais como titanatos e complexos ou carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, estanho ou zinco. São exemplos específicos de tais 30 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. São úteis também os ácidos sulfônicos aromáticos 35 polissubstituídos descritos em WO 2006/017391. A fim de impedir reticulação prematura, a água ou catalisador, ou ambos, podem ser encapsulados numa cápsula que libera o

material somente dentro dos limites das faixas de temperatura descritas anteriormente.

Outro tipo de reticulador é um composto de monômero polifuncional que tenha dois, preferivelmente pelo menos
5 três grupos vinila ou alila reativos por molécula. Estes materiais são comumente conhecidos como "co-agentes" porque eles são usados principalmente em combinação com outro tipo de reticulador (principalmente um composto peroxi) para prover alguma ramificação de estágio
10 antecipado. Exemplos de tais co-agentes incluem cianurato de trialila, isocianurato de trialila e melitato de trialila. Também são úteis os compostos de trialil-silano. Outra classe apropriada de co-agentes é formada por compostos de polinitroxila, particularmente compostos
15 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-
20 oxila, 4-fosfonoxi TEMPO ou um complexo metálico com TEMPO. Outros co-agentes apropriados incluem α -metil-estireno, 1,1-difenil etileno assim como aqueles descritos na patente U.S. nº 5.346.961. Preferivelmente, o co-agente tem um peso molecular baixo de 1000.
25 Geralmente, o co-agente requer a presença de radicais livres para iniciar reações de reticulação com o homopolímero ou interpolímero de etileno. Por essa razão, usa-se geralmente um agente gerador de radicais livres juntamente com um co-agente. Os reticuladores de peroxi
30 descritos anteriormente são todos geradores de radicais livres, e se tais reticuladores estiverem presentes, usualmente não será necessário prover um iniciador via radicais livres na composição. Tipicamente, usam-se co-agentes deste tipo juntamente com tal reticulador de
35 peroxi, quando o co-agente pode promover reticulação. Usa-se apropriadamente um co-agente em quantidades muito pequenas, tais como de cerca de 0,05 a 1% em peso da

composição, quando se usar um reticulador de peroxi. Se não for usado nenhum reticulador de peroxi, usar-se-á um co-agente em quantidades um pouco maiores.

Reticuladores diferentes usados nos segmentos que expandem em primeiro lugar podem ser diferentes daqueles usados em segmentos que expandem em segundo lugar da composição expansível. Em particular, os reticuladores que tornam ativados numa temperatura menor (dentro da faixa de 100 a 300°C) podem ser usados nos segmentos que expandem em primeiro lugar, enquanto que os reticuladores que tornam ativados numa temperatura maior (dentro da mesma faixa) podem ser usados nos segmentos que expandem em segundo lugar da composição expansível.

Semelhantemente, ativa-se o agente de expansão nas temperaturas elevadas descritas anteriormente, e semelhante ao anterior, o agente de expansão pode ser ativado em tais temperaturas elevadas via uma variedade de mecanismos. Tipos apropriados de agentes de expansão incluem compostos que reagem ou se decompõem na temperatura elevada para formar um gás; gases ou 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 100 a 300°C, e similares. Preferivelmente, o agente de expansão é um material sólido a 22°C e, preferivelmente, é um material sólido em temperaturas abaixo de 50°C.

Um tipo preferido de agente de expansão é um que se decompõe em temperaturas elevadas para liberar gás nitrogênio ou amônia. Entre estes estão os chamados agentes de expansão "azo", bem como determinadas hidrazidas, semi-carbazidas e nitrocompostos. Exemplos destes incluem azobis isobutiro nitrila, azo dicarbonamida, hidrazida de tolueno sulfonila, oxi bis sulfo hidrazida, 5- fenil tetrazol, benzoil sulfo hidro azida, p-toluil sulfonil semi-carbazida, 4,4'-oxi bis(benzeno sulfonil hidrazida) e similares. Estes

agentes de expansão são obteníveis comercialmente sob as denominações comerciais tais como CELOGEN® e TRACEL®. Agentes de expansão obteníveis comercialmente que são úteis aqui incluem CELOGEN® 754A, 765A, 780, AZ, AZ-130, 5 AZ 1901, AZ 760A, AZ 5100, AZ 9370, AZRV, todos os quais são tipos de azo dicarbonamida. São tipos úteis de hidrazida de sulfonila: CELOGEN® OT e TSH-C. São especialmente preferidos os agentes de expansão de azo dicarbonamida.

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

Agentes de expansão liberadores de nitrogênio ou amônia como há pouco descritos podem ser usados juntamente com 15 um composto acelerador. Os compostos aceleradores típicos incluem benzossulfonato de zinco, vários compostos de uréia, e vários compostos de metal de transição tais como óxidos e carboxilatos de metal de transição. Preferem-se compostos de zinco, estanho e titânio, tais como óxido de 20 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 25 zinco/estearato de zinco é obtenível comercialmente como ZINSTABE 2426 de Hoarsehead Corp., Monaca, PA.

O composto acelerador tende a reduzir a temperatura máxima de decomposição do agente de expansão para uma faixa pré-determinada. Assim, por exemplo, azo 30 dicarbonamida sozinha tende a 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. O composto acelerador pode constituir de 0 a 20% do peso da composição. São quantidades preferidas de 6 a 35 18%. O composto acelerador pode ser adicionado na composição separadamente do agente de expansão. Entretanto, alguns graus comerciais de agente de expansão

são vendidos como materiais "pré-ativados", e já contêm alguma quantidade do composto acelerador. Esses materiais "pré-ativados" também são úteis.

5 Outro tipo apropriado de agente de expansão se decompõe em temperaturas elevadas para liberar dióxido de carbono. Entre este tipo estão hidrogenocarbonato de sódio, carbonato de sódio, hidrogenocarbonato de amônio e carbonato de amônio, assim como misturas de um ou mais destes com ácido cítrico.

10 Outro tipo apropriado de agente de expansão ainda é encapsulado dentro de um invólucro polimérico. O invólucro funde, decompõe, rompe ou simplesmente expande em temperaturas dentro das faixas supramencionadas. O material de invólucro pode ser fabricado com poliolefinas
15 tais como polietileno ou polipropileno, resinas vinílicas, polímeros e copolímeros de etileno/acetato de vinila, náilon, acrílicos e acrilatos, e similares. O agente de expansão pode ser um tipo líquido ou gasoso (em CNTP), incluindo por exemplo, hidrocarboneto tais como n-butano, n-pentano, isobutano ou isopentano; um
20 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
25 como EXPANCEL® 091WUF, 091WU, 009DU, 091DU, 092DU, 093DU E 950DU.

Compostos que fervem numa temperatura de 120 a 300°C também podem ser usados como agente de expansão. Estes compostos incluem alcanos de C₈₋₁₂ assim como outros
30 hidrocarbonetos, hidrofluorocarbonetos e fluorocarbonetos que fervem dentro destas faixas.

Em determinadas incorporações da invenção, o agente de expansão que se usa nos segmentos que expandem primeiro da composição expansível é um que se torna ativado numa
35 temperatura menor que o agente de expansão que se usa nos segmentos que expandem em segundo lugar. Isto pode ser executado usando diferentes agentes de expansão nos

respectivos segmentos. No caso preferido de agentes de expansão liberadores de nitrogênio ou amônia, a diferença em temperatura de ativação pode ser produzida usando o mesmo agente de expansão em cada caso, mas usando

5 diferentes proporções de composto acelerador.

Composições expansíveis que contêm homopolímeros ou interpolímeros de etileno podem conter também um ou mais antioxidantes. Os antioxidantes podem ajudar a impedir queimadura ou descoloração que pode ser causada pelas

10 temperaturas usadas para expandir e reticular a composição. Descobriu-se que isto pode ser particularmente importante quando a temperatura de expansão for de cerca de 170°C ou maior, especialmente de 190°C a 220°C. A presença de antioxidantes, pelo menos em

15 determinadas quantidades, não interfere significativamente com as reações de reticulação. Isto é surpreendente, particularmente nos casos preferidos em que se usa um agente de expansão de peroxi, uma vez que estes são oxidantes fortes, a atividade dos quais se

20 esperaria eliminar na presença de antioxidantes.

Antioxidantes apropriados incluem tipos fenólicos, fosfitos, fosfinas e fosfonitos orgânicos, aminas impedidas, aminas orgânicas, compostos orgânicos de enxofre, lactonas e compostos de hidroxilaminas. Exemplos

25 de tipos fenólicos apropriados incluem tetraquis metileno (3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinamato) metano, 3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecila,

1,3,5-tris(3,5-diterciobutil-4-hidroxibenzil)-s-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)triona, 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-

30 5'-terciobutil fenil)butano, 3-(3',5'-diterciobutil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecila, ésteres de alquila de C₁₃₋₁₅ do ácido 3,5-bis(1,1-dimetil etil)-4-hidroxibenzeno propiônico, N,N-hexametileno bis(3,5-diterciobutil-4-hidroxifenil)propionamida, 2,6-

35 diterciobutil-4-metil-fenol, glicol éster do ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-terciobutil fenil)butanóico] (Hostanox O₃ de Clariant) e similares. Tetraquis

metileno(3,5-diterciobutil-4-hidroxi-hidrocinaamato)metano é um antioxidante fenólico preferido. Antioxidantes do tipo fenólico são usados preferivelmente numa quantidade de 0,2 a 0,5% em peso da composição.

5 Estabilizantes de fosfito apropriados incluem difosfito de bis(2,4- dicumil fenil)pentaeritritol, fosfito de tris(2,4-diterciobutil fenil), difosfito de diestearil pentaeritritol e difosfito de bis(2,4- diterciobutil fenil)pentaeritritol. Os estabilizantes de fosfito
 10 líquidos incluem fosfito de tris nonil fenol, fosfito de trifenila, fosfito de difenila, fosfito de diisodecil fenila, fosfito de isodecil difenila, fosfito de iso octil difenila, difosfito de tetrafenil dipropileno glicol, fosfito de fenil poli(dipropileno glicol),
 15 fosfito de alquil (C₅₋₁₀) bisfenol A, fosfito de triisodecila, fosfito de tris(tridecila), fosfito de trilaurila, fosfito de tris(dipropileno c=glicol) e hidrogeno fosfito de dioleila.

Uma quantidade preferida de estabilizante de fosfito é de
 20 0,1 a 1% do peso da composição.

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

25 Um composto orgânico de enxofre apropriado é bis[3-(3,5-diterciobutil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno. Os antioxidantes de amina preferidos incluem difenilamina octilada, o polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-diaza-diespiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona (HOSTAVIN N30,
 30 CAS n° 64338-16-5, de Clariant), 1,6-hexano amina, polímeros de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinila) com produtos de reação de morfolina-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina metilada (CAS n° 193098-40-7, nome comercial 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-etano diil 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-etano diil 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)]. Preferivelmente, a composição da invenção contém de 0,2 a 0,4% em peso de um antioxidante de amina. Uma hidroxilamina apropriada é hidroxil bis(alquila de sebo hidrogenado)amina, obtenível como FIBERSTAB 042 de Ciba Specialty Chemicals.

Outro tipo apropriado de composição expansível baseia-se numa resina epóxi ou mistura de duas ou mais resinas epóxi. A resina epóxi ou mistura de resinas epóxi tem uma média de pelo menos cerca de 1,8, preferivelmente de pelo menos cerca de 2,0 grupos epóxido por molécula. Prefere-se que cada resina epóxi numa mistura contenha pelo menos 1,8 grupos epóxi/molécula. A resina epóxi ou mistura da mesma pode ser um sólido ou líquido em temperatura ambiente, contanto que a composição expansível como um todo seja um sólido em temperatura ambiente. Geralmente, prefere-se que a resina epóxi ou mistura de resinas epóxi seja ela própria um sólido em temperatura ambiente. Se for sólida, a resina epóxi ou mistura de resinas epóxi é preferivelmente capaz de amolecer numa temperatura elevada entre cerca de 50°C e 150°C. A resina epóxi ou misturas das mesma apropriadas têm um peso equivalente médio de epóxido de 250 a 400, sem quaisquer materiais de borracha terminados por epóxi descritos mais completamente abaixo.

Pode-se usar uma ampla variedade de compostos poliepóxidos tais como epóxidos cicloalifáticos, resinas

novolac epoxidadas, resinas de bisfenol A ou bisfenol F epoxidadas, butanodiol poliglicidil éter, neopentil glicol poliglicidil éter ou resinas epóxi flexíveis, mas devido ao custo e disponibilidade preferem-se geralmente glicidil éteres de um bisfenol sólidos ou líquidos tal como bisfenol A ou bisfenol F. Se desejado, podem ser usadas resinas halogenadas, particularmente bromadas, para conferir propriedades retardadoras de chama. As resinas epóxi de interesse particular são os poliglicidil éteres de bisfenol A ou bisfenol F tendo um peso equivalente de epóxi de cerca de 250 a cerca de 800. São de particular interesse as misturas de um ou mais poliglicidil éteres de bisfenol A ou bisfenol F com um poli(óxido de alquileno) terminado por epóxi, particularmente um poli(óxido de propileno) terminado por epóxi. Se desejado, a resina epóxi pode ser halogenada (em particular, bromada) a fim de conferir resistência à chama.

Uma composição expansível baseada em epóxi contém também um agente de cura. Um grande número de agentes de cura é útil, particularmente aqueles que requerem temperaturas elevadas (isto é, acima de 50°C) para curar. Vantajosamente, podem ser usados como agentes de cura: ácidos de Lewis, imidazóis substituídos ou sais de aminas. São úteis os agentes de cura de amina bloqueados tais como aqueles produzidos pela reação de quantidades aproximadamente equimolares de um anidrido e de uma poliamina. Descrevem-se tais agentes de cura bloqueados na patente U.S. nº 4.766.183, as porções equivalentes da qual aqui se incorporam por referência. Um agente de cura especialmente útil é dicianodiamida. Usa-se o agente de cura em quantidades suficientes para prover uma cura completa, tais como de cerca de 0,25 a cerca de 10, preferivelmente de cerca de 2 a cerca de 5 por cento do peso do adesivo termofixo.

Uma composição expansível baseada em epóxi contém preferivelmente pelo menos uma borracha sintética. A

borracha pode ser um líquido ou um sólido em temperatura ambiente. Se for um sólido, a será preferivelmente um material termoplástico que tem uma temperatura de amolecimento acima de 50°C e abaixo de 190°C, especialmente de cerca de 100 a 150°C. Exemplos de tais borrachas sintéticas incluem polímeros de isopreno, poli(isobutileno), polibutadieno ou outros polímeros de um dieno conjugado, copolímeros de um monômero aromático de vinila com um monômero de dieno conjugado (tais como 5 borrachas de estireno/butadieno) e copolímeros de um monômero de dieno conjugado e um monômero de nitrila (tais como borrachas de butadieno/acrilonitrila). Descrevem-se as borrachas de dieno e borrachas de dieno conjugado/nitrila apropriadas em WO 01/94493. São de 10 particular interesse as borrachas de dieno e borrachas de dieno conjugado/nitrila contendo não mais que 15% em peso de monômero de nitrila polimerizado. O monômero de nitrila polimerizado constitui, preferivelmente, não mais que cerca de 3,5%, especialmente de 1 a cerca de 3,25% do 15 peso total da composição adesiva. Preferivelmente, a borracha tem uma temperatura de transição vítrea de menos que cerca de -55°C, preferivelmente de cerca de -60 a cerca de -90°C. O peso molecular (M_n) da borracha é apropriadamente de cerca de 2000 a cerca de 6000, mais 20 preferivelmente de cerca de 3000 a cerca de 5000. Podem ser formados borrachas tendo grupos reativos com epóxi num aduto terminado por epóxi por reação com um poliepóxido, tal como descrito mais detalhadamente em WO 01/94493. São particularmente apropriadas as borrachas 25 tendo grupos terminais de amins primárias, amins secundárias ou especialmente de ácidos carboxílicos. Borrachas de butadieno/acrilonitrila e de butadieno com funcionalidade carboxila são obteníveis de B.F. Goodrich sob as denominações comerciais de homopolímero de 30 butadieno terminado por carboxila HYCAR® 2000X162 e copolímero de butadieno/acrilonitrila terminado por carboxila HYCAR® 1300X21. Os poliepóxidos acima descritos

são apropriados para formar tal aduto. Tipicamente, mistura-se a borracha e um excesso do poliepóxido com um catalisador de polimerização tal como um catalisador de uréia substituído ou fosfina, e se aquece até uma
5 temperatura de 100-250°C a fim de formar o aduto. Os catalisadores preferidos incluem fenil dimetil uréia e trifenil fosfina. Preferivelmente, usa-se composto de poliepóxido suficiente a fim de que o produto resultante seja uma mistura do aduto e do composto poliepóxido
10 livre.

Vantajosamente, a borracha constitui de cerca de 1% a cerca de 10%, preferivelmente de 2% a cerca de 7% do peso total da composição expansível.

Descreve-se uma composição expansível baseada em poliuretano em WO 2005/090455 A1. A composição de poliuretano inclui uma resina de poliuretano capaz de amolecer com calor ou uma resina de poliuretano curável, um tensoativo e um agente de expansão ativado por calor. Quando a resina de poliuretano é de um tipo curável, a
15 composição contém ainda um curador tal como um catalisador de trimerização, um agente de cura de amina bloqueada, um agente de cura contendo hidroxila ou água encapsulada. Agentes de expansão úteis incluem aqueles acima descritos com respeito às composições baseadas em
20 homopolímeros ou copolímeros de etileno. Além disso, a água é um agente de expansão útil para composições expansíveis de poliuretano, contanto que ele esteja encapsulado ou de outra maneira impedido de reagir com grupos poliisocianato na composição até ser aquecido a
25 uma temperatura de 100°C a 300°C.

Além dos componentes descritos anteriormente, a composição expansível pode conter ingredientes opcionais tais como cargas, colorantes, corantes, preservativos, tensoativos, abridores de células, estabilizadores de
35 células, fungicidas e similares. Em particular, a composição pode conter um ou mais derivados polares de 2,2,6,6-tetrametil piperidiniloxi (TEMPO) tal como 4-

hidroxi TEMPO, não apenas para retardar reticulação de reforço e/ou cristalização, mas também para melhorar a aderência em substratos polares.

As cargas apropriadas incluem talco, argilas, carbonato de cálcio, grafite, vidro, negro de fumo, pós plásticos tal como ABS, e similares. Também podem ser usadas como cargas, partículas magnéticas tais como partículas ferromagnéticas. Cargas tais como sílica vaporizada, argila bentonita e argila montmorilonita podem agir como agentes tixotrópicos. Preferivelmente, usam-se cargas tixotrópicas em quantidades de até 8% em peso da composição expansível. As cargas incluem também materiais fibrosos tal como fibra de vidro.

A composição expansível pode incluir um plastificante para melhorar a resistência ao choque térmico e ao impacto. Vantajosamente, podem ser usados como plastificante vários benzoatos, adipatos, tereftalatos e ftalatos. Prefere-se um tereftalato ou ftalato, pe ftalato de dibutila.

Além disso, a composição expansível pode conter ainda um retardador de chama, tal como alumina hidratada ou óxido de antimônio.

Prepara-se a composição expansível misturando os vários componentes, tomando o cuidado de manter as temperaturas suficientemente baixas a fim de que o material de expansão e outros materiais reativos não sejam ativados significativamente. A misturação dos vários componentes pode se dar de uma só vez, ou em vários estágios.

Um método de misturação preferido é um método de processamento sob fusão, no qual o polímero ou precursores de polímero são aquecidos acima de sua temperatura de amolecimento e misturados com um ou mais outros componentes, usualmente sob cisalhamento. Pode-se usar uma variedade de aparelhos de misturação sob fusão, mas uma extrusora é um dispositivo particularmente apropriado, uma vez que ela permite dosagem precisa de componentes, bom controle d temperatura, e permite moldar

a composição misturada numa variedade de formas de seção transversal úteis. Durante tal etapa de misturação, controlam-se as temperaturas suficientemente baixas a fim de que quaisquer materiais ativados por calor que possam estar presentes não se tornem ativados significativamente. Entretanto, é possível ultrapassar tais temperaturas se o tempo de permanência dos materiais ativados por calor em tais temperaturas for curto. Pode-se tolerar uma pequena quantidade de ativação destes materiais. No caso de reticuladores, o conteúdo de gel produzido durante a etapa de misturação 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 de modo insuficiente durante a etapa de expansão. No caso de agentes de expansão, o agente de expansão deve permanecer o suficiente após a etapa de misturação a fim de que a composição possa expandir até pelo menos 100%, preferivelmente até pelo menos 500% e especialmente até 1000% do volume inicial durante a etapa de expansão. Se durante esta etapa de processamento se esperar perda de agente de expansão, poder-se-ão prover quantidades extras para compensar esta perda.

Os agentes de expansão e/ou reticulação também podem ser adicionados durante a etapa de misturação, ou podem ser impregnados no polímero (preferivelmente, pelotas ou pó) antes da misturação sob fusão e fabricação de peças.

Certamente é possível usar temperaturas um pouco maiores para misturar sob fusão aqueles componentes que não sejam ativados por calor. Conseqüentemente, pode-se formar a composição executando primeiro uma etapa de misturação sob fusão numa temperatura maior, resfriando um pouco, e depois adicionando os componentes ativados por calor nas temperaturas menores. É possível usar uma extrusora com múltiplas zonas de aquecimento para misturar primeiro os componentes que podem tolerar uma temperatura maior, e depois resfriar um pouco a mistura para misturar nos

componentes ativados por calor.

Também é possível formar um ou mais concentrados ou misturas-padrão de vários componentes no polímero ou precursores de polímero, e diminuir o concentrado ou
5 mistura-padrão até as concentrações desejadas misturando sob fusão com mais polímero ou precursor de polímero. Ingredientes sólidos podem ser misturados secos antes da etapa de misturação sob fusão.

Resfria-se uma composição misturada sob fusão da invenção
10 para formar um produto não-pegajoso sólido. Pode-se moldar a composição numa forma que seja apropriada para a aplicação particular de reforço ou isolamento. Isto é muito convenientemente executado no final da operação de misturação sob fusão. Como anteriormente, um processo de
15 extrusão é particularmente apropriado para conformar a composição, em casos onde são aceitáveis peças de seção transversal uniforme. Em muitos casos, a forma de seção transversal das peças não é crítica para sua operação. contanto que ela seja suficientemente pequena para fixá-
20 la dentro da cavidade para ser reforçada ou isolada. Portanto, para muitas aplicações específicas, pode-se formar um extrudado de seção transversal não-uniforme e simplesmente cortá-lo em comprimentos mais curtos necessário para prover a quantidade de material
25 necessária para a aplicação particular. Como mencionado anteriormente, segmentos de composição diferente podem ser co-extrudados para formar um compósito contendo ambos os segmentos.

Se necessário para uma aplicação específica, a composição
30 pode ser moldada numa forma especializada usando qualquer operação de processamento sob fusão, incluindo extrusão, moldagem por injeção, moldagem por compressão, moldagem por vazamento, moldagem por estiramento/injeção, e similares. Como anteriormente, controlam-se as
35 temperaturas durante tal processo para impedir expansão e gelificação 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 temperaturas de misturação, e dessa maneira ajudar a impedir expansão ou gelificação prematura. Portanto, métodos de misturação em solução são de uso particular quando o reticulador e/ou agente de expansão tornar-se ativado em temperaturas próximas daquelas necessárias para processar sob fusão o polímero ou precursores de polímero. Pode-se moldar uma composição misturada em solução em formas desejadas usando métodos descritos anteriormente, ou por vários métodos de vazamento. Usualmente, é desejável remover o solvente antes de se usar a composição na etapa de expansão, para reduzir emissão de VOCs quando o produto for expandido e para produzir uma composição não-pegajosa. Isto pode ser feito usando uma variedade de processos bem conhecidos de remoção de solvente.

A composição 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 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 teste de absorção de água de General Motors protocolo GM9640P para adesivos e vedantes (janeiro de 1992).

A composição expandida exhibe excelente capacidade de atenuar som tendo frequências na faixa normal de audição humana. Um método apropriado para avaliar propriedades de atenuação de som de um polímero expandido é através de um teste de perda de inserção. O teste provê uma câmara de reverberação e uma câmara 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 câmaras. Corta-se uma amostra de espuma para preencher o canal e insere-se nele. Introduce-se um sinal de ruído branco na câmara de reverberação.

Microfones medem a pressão sonora na câmara de reverberação e na câmara semi-ecóica. Usa-se a diferença de pressão sonora nas câmaras para calcular a perda de inserção. Usando este meto de teste, a composição provê,
5 tipicamente, uma perda de inserção de 20 dB do começo ao fim de toda a faixa de freqüência de 100 a 10.000 Hz. Este desempenho por toda uma ampla faixa de freqüências é bastante incomum e se compara muito favoravelmente com poliuretano e outros tipos de materiais defletores de
10 espuma.

A composição expansível da invenção é útil numa ampla variedade de aplicações. São aplicações de particular interesse: reforço estrutural e isolamento sonoro, vibratório e/ou térmico, móveis, veículo marítimo,
15 veículo aeroespacial ou um membro de construção. A invenção é de benefício particular na indústria de transporte, e pode ser usada para preencher cavidades em veículos de transporte marítimos, aeroespaciais e terrestres (particularmente automotivos). A invenção
20 também pode ser usada para preencher cavidade em membros de construção. A composição da invenção deposita-se rapidamente numa cavidade que necessite de isolamento e/ou reforço estrutural, e expande no lugar apropriado para preencher parcialmente ou inteiramente a cavidade.
25 Neste contexto, "cavidade" significa apenas algum espaço que será preenchido com um material isolante ou de reforço. Não é pretendida nem pretendida forma particular. Entretanto, a cavidade deve ser tal que a composição possa expandir livremente em pelo menos uma
30 direção até pelo menos 100%, preferivelmente até pelo menos 500% e mais preferivelmente até pelo menos 1000% de seu volume original. Preferivelmente, a cavidade é aberta para a atmosfera tal que a pressão não aumente significativamente na cavidade quando a expansão
35 prosseguir.

Exemplos de estruturas veiculares que são convenientemente reforçadas usando a invenção incluem

canais e tubos de reforço, painel basculante, cavidades de pilar, cavidades de farolete traseiro, pilares C superiores, pilares C inferiores, vigas de carga frontais ou outras peças ocas. A estrutura pode ser composta de
5 vários materiais, incluindo metais (tais como aço laminado a frio, superfícies galvanizadas, superfícies de galvanel, galvalum, galfan e similares), cerâmica, vidro, termoplásticos, resinas termofixas, superfícies pintadas e similares. As estruturas de interesse particular são
10 eletrorrevestidas ou antes ou após a composição da invenção ser introduzida na cavidade. Em tais casos a expansão da composição pode ser executada simultaneamente com a cura em estufa do eletrorrevestimento.

Prefere-se que composição expansível atinja a expansão do
15 segmento expandido em segundo lugar até pelo menos 1500% de seu volume inicial dentro dos limites de 10 a 40 minutos, especialmente dentro dos limites de 10 a 30 minutos.

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

Exemplo 1

Prepara-se uma composição expansível com 60,7 partes de
25 LDPE (LDPE 621i de Dow Chemical) num misturador Haake Blend 600 e adicionando 15 partes de azodicarbonamida (AZ130 de Crompton Industries), 7 partes de uma mistura de óxido de zinco/estearato de zinco (ZINSTAUBE 2426 de Hoarsehead Corp., Monaca, PA), 5 partes de interpolímero
30 de etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (ELVALOY 4170, de DuPont), 8 partes de óxido de zinco (KADOX™ de Zinc Corporation of America). Misturam-se estes componentes no polímero no misturador. Depois, adicionam-se e misturam-se 2,5 partes de peróxido de
35 dicumila (PERKADOX BC-40BP, de Akzo Nobel) e 1,8 partes de uma mistura antioxidante. Depois, remove-se a mistura e permite-se que ela resfrie até a temperatura ambiente.

Uma porção da mistura é então moldada numa peça tendo dois segmentos extremos finos e um segmento central mais fino, semelhante àquela mostrada na Figura 6. A altura total da peça é de 43 mm. A largura total da peça é de 62 mm. A porção central mais espessa tem largura de 38 mm e tem uma espessura de 7,6 mm. Cada um dos segmentos extremos mais finos tem largura de 12 mm e espessura de 3,8 mm. O peso total da peça é de 18 gramas.

A peça é fixada verticalmente sobre o lado de uma cavidade de aço de 50 x 75 x 300 mm orientada horizontalmente. A peça é centrada ao longo do comprimento da cavidade de aço. A cavidade de aço tem uma face de vidro que permite observar a expansão da peça. Coloca-se o conjunto numa estufa a 160°C por 30 minutos. As seções finas expandem primeiro (após cerca de 15 minutos) durante o processo de aquecimento, formando barragens que impedem a expansão subsequente da porção central mais espessa da peça de fluir para as extremidades esquerda e direita da cavidade. O resultado é uma cavidade parcialmente preenchida tendo espaços vazios em ambas as extremidades esquerda e direita. A seção central é preenchida com o polímero expandido, com boa vedação da cavidade.

Exemplo 2

Molda-se uma porção da composição expansível do Exemplo 1 numa peça moldada tendo um segmento inferior fino e um segmento superior mais espesso, semelhante àquela mostrada na Figura 5. A altura total da peça é de 50 mm. A largura total da peça é de 150 mm. A porção superior mais espessa tem espessura de 7,6 mm. O segmento inferior mais fino tem uma espessura de 3,8 mm. O peso total da peça é de 42,6 gramas.

A peça é fixada verticalmente sobre o lado de uma cavidade de aço de 200 x 50 x 300 mm orientada verticalmente tendo uma face de vidro que permite observar a expansão da peça. A peça é centrada horizontalmente ao longo da largura da cavidade de aço e

verticalmente ao longo da altura de 300 mm da cavidade com a dimensão máxima da peça sendo orientada horizontalmente. Coloca-se o conjunto numa estufa a 160°C por 30 minutos. As seção inferior fina expande primeiro
5 (após cerca de 15 minutos) durante o processo de aquecimento, formando uma barreira que fecha uma porção inferior (mas não a porção mais inferior) da cavidade. A seção superior expande (após cerca de 22 minutos), sua expansão sendo forçada ascendentemente devido à presença
10 da barreira formada pelo segmento inferior expandido. O resultado é uma cavidade parcialmente preenchida tendo um espaço vazio no fundo. A seção central e superior da cavidade é preenchida com o polímero expandido, com boa vedação da cavidade e apenas flexão mínima.

15 Exemplo 3

Molda-se outra porção da composição descrita no Exemplo 1 num bloco tendo dimensões de 11 x 28 x 5,6 mm. Molda-se um segundo bloco de outra composição preparada com 65,7 partes de resina de LDPE, 20 partes do material AZ130, 10
20 partes do material KADOX™ 720, 2,5 partes do material PERKADOX BC-40BP e 1,8 partes de uma mistura antioxidante. Espera-se que esta composição expanda numa temperatura maior que aquela da composição descrita no Exemplo 1, devido aos níveis menores de componentes
25 combinados de óxido de zinco e estearato de zinco. O tamanho do segundo bloco é 38 x 28 x 5,6 mm.

Juntam-se os dois blocos para formar um bloco maior tendo dimensões de 49 x 28 x 5,6 mm. O bloco maior é montado sobre o lado de 50 mm de uma cavidade de aço de 25 x 50 x
30 300 mm tendo uma face de vidro. O bloco é centrado no lado de 50 mm da cavidade e também com respeito ao comprimento de 300 mm da cavidade. Orienta-se a cavidade com o comprimento de 300 mm sendo horizontal e o lado de 50 mm sendo orientado verticalmente.

35 O conjunto é aquecido a 160°C por 30 minutos. O segmento de 11 x 28 x 5,6 mm expande primeiro, formando uma barreira numa extremidade da cavidade. Este segmento

forma um polímero expandido tendo um comprimento de 57 mm. O segmento maior expande depois até um comprimento de 89 mm, preenchendo completamente a outra extremidade da cavidade. O resultado é uma cavidade tendo uma extremidade completamente preenchida, mas tendo um espaço vazio na outra extremidade.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para reforçar ou prover vários tipos de isolamento para cavidades em elementos estruturais, caracterizado pelo fato de compreender:

5 a) inserir pelo menos dois segmentos de uma composição polimérica sólida expansível termicamente numa cavidade, sendo que (I) pelo menos um primeiro segmento tem uma composição química diferente de pelo menos um segundo segmento ou (II) os ditos segmentos têm a mesma
10 composição química, e pelo menos um primeiro segmento tem uma espessura média de 50% ou menos de pelo menos um segundo segmento;

b) aquecer os segmentos da composição polimérica expansível termicamente na cavidade até uma temperatura
15 suficiente para expandir os segmentos da composição polimérica; e

c) permitir que os segmentos da composição polimérica expandam até pelo menos 500% de seu volume inicial para formar uma espuma que preenche pelo menos uma porção da
20 cavidade, sendo que, nas condições de aquecimento, pelo menos um primeiro segmento da composição polimérica expande antes de pelo menos um segundo segmento para formar um suporte ou barreira que reprime a expansão do segundo segmento em pelo menos uma direção dentro da
25 cavidade.

2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de uma porção da cavidade adjacente a um primeiro segmento expandido permanecer não preenchida após expansão do pelo menos um segundo segmento.

30 3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de a dita cavidade ser orientada verticalmente, e um primeiro segmento expandido reprimir a expansão descendente do pelo menos um segundo segmento tal que uma porção da cavidade abaixo da composição expandida
35 permaneça não preenchida.

4. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 ou 3, caracterizado pelo fato de a dita cavidade estar

orientada verticalmente, e um primeiro segmento expandido reprimir a expansão ascendente do pelo menos um segundo segmento tal que uma porção da cavidade acima da composição expandida permanece não preenchida.

- 5 5. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de pelo menos um segmento expandir e curar para formar um polímero de poliuretano e/ou poliuréia.
- 10 6. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 5, caracterizado pelo fato de pelo menos um segmento incluir pelo menos uma resina epóxi.
7. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 6, caracterizado pelo fato de pelo menos um segmento incluir pelo menos um polímero selecionado de
- 15 (1) um homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos uma α -olefina de C_{3-20} ou comonômero de trieno ou dieno não-conjugado, (3) um homopolímero de etileno reticulável ou interpolímero de etileno e pelo menos uma α -olefina de
- 20 C_{3-20} contendo grupos silano hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriores.
8. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, caracterizado pelo fato de cada um dentre o primeiro e segundo segmentos compreender:
- 25 a) de 40 a 99,5% em peso, baseado no peso da composição, de (1) um homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero reticulável de etileno e pelo menos uma α -olefina de C_{3-20} ou comonômero de trieno ou dieno não-conjugado, (3) um homopolímero de etileno reticulável ou
- 30 interpolímero de etileno e pelo menos uma α -olefina de C_{3-20} contendo grupos silano hidrolisáveis ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriores, o homopolímero, interpolímero ou mistura tendo um índice de fusão de 0,1 a 500 g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D
- 35 1238 em condições de 190°C/carga de 2,16 kg;
- b) de 0 a 7% 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 de não mais que 300°C;

5 c) de 1 a 25% em peso, baseado no peso da composição, de um agente de expansão ativado por calor que é ativado quando aquecido até uma temperatura de pelo menos 100°C mas de não mais que 300°C;

d) de 0 a 20% em peso, baseado no peso da composição, de um acelerador para o agente de expansão;

10 e) de 0 a 10% em peso, baseado no peso da composição, de um copolímero de etileno e pelo menos um comonômero contendo oxigênio; e

f) de 0 a 20% baseado no peso da composição, de pelo menos um antioxidante.

15 9. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a cavidade estar contida numa peça, conjunto ou subconjunto de um veículo automotivo.

20 10. Método, de acordo com a reivindicação 9, 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.

25 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto incluir um tubo de reforço, um canal de reforço, um painel basculante, uma cavidade de pilar ou uma viga de carga frontal.

30 12. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 8, caracterizado pelo fato de a cavidade estar contida num móvel, veículo marítimo, veículo aeroespacial ou um membro de construção.

35 13. Método, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 12, caracterizado pelo fato de a composição não ser transportada sobre um suporte.

1/4

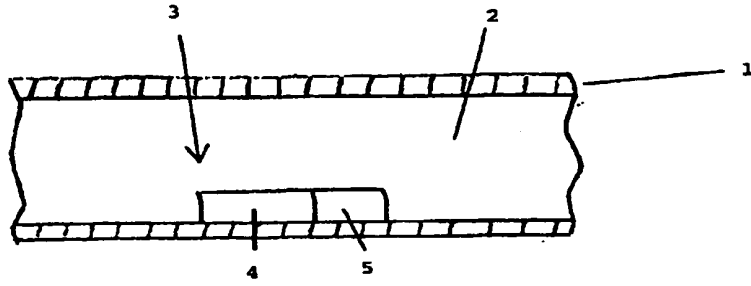


FIG. 1A

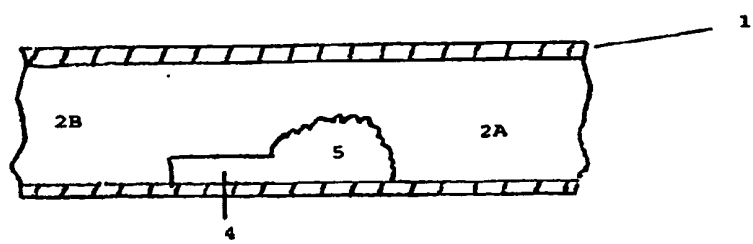


FIG. 1B

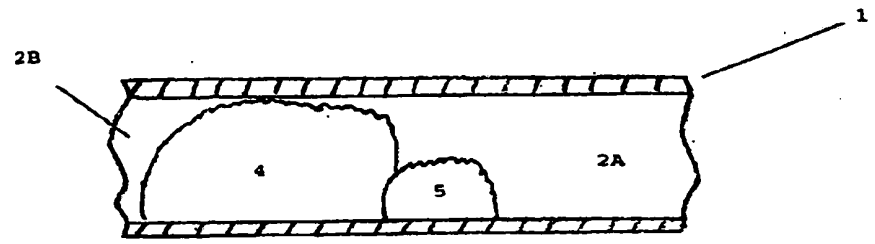
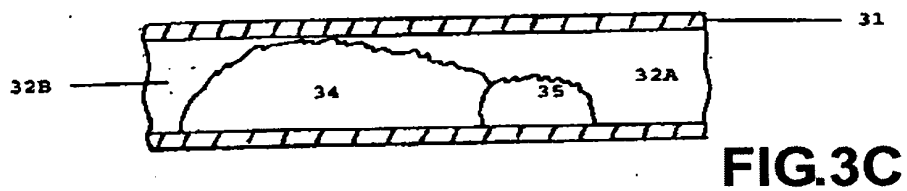
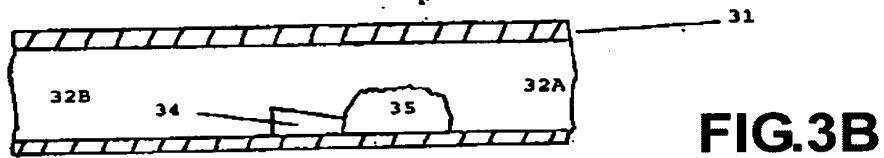
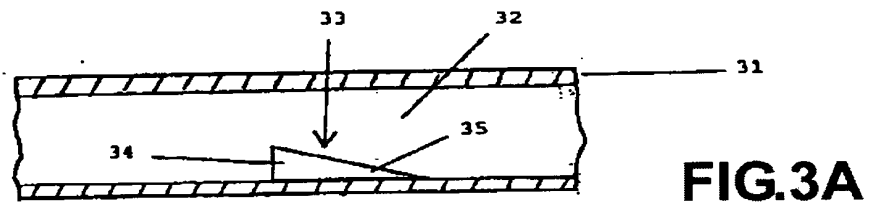
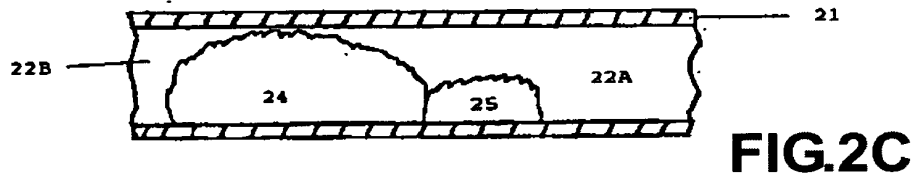
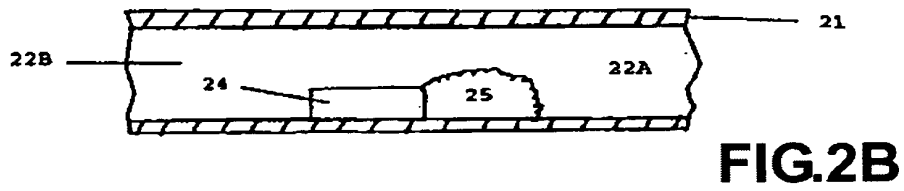
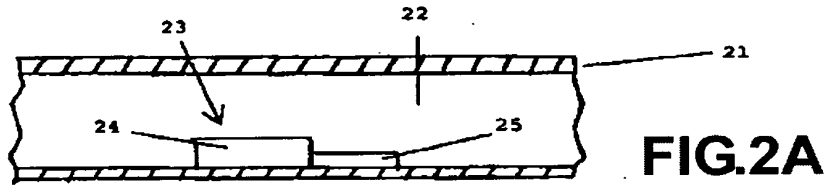


FIG. 1C

2/4



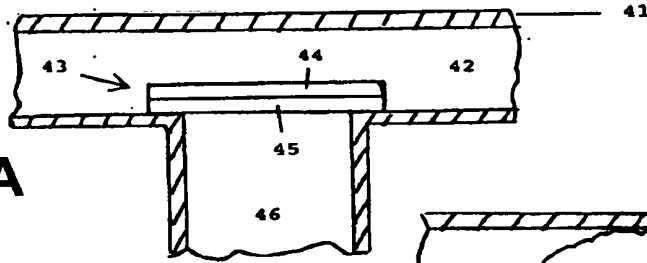


FIG. 4A

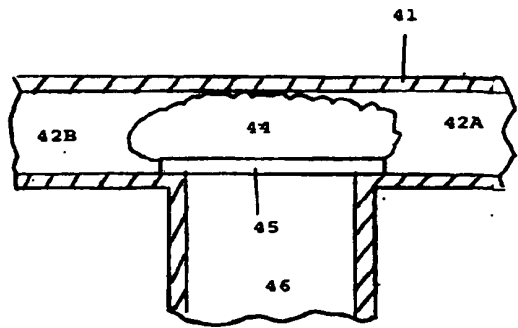


FIG. 4B

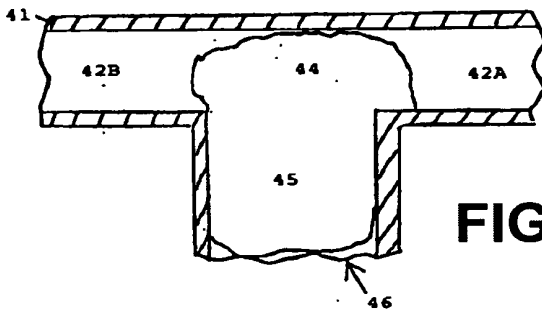


FIG. 4C

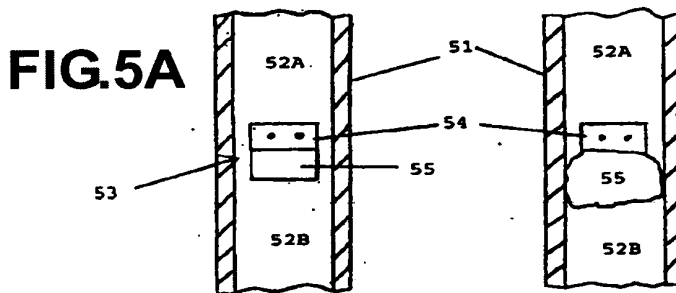


FIG. 5A

FIG. 5B

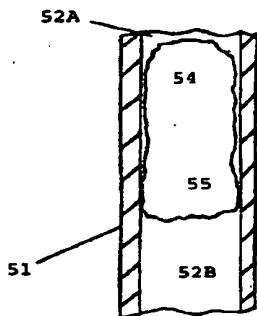


FIG. 5C

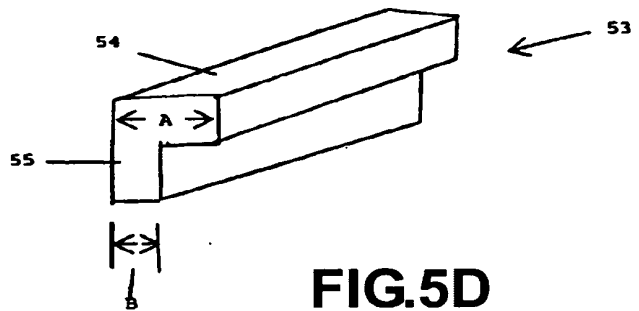


FIG. 5D

4/4

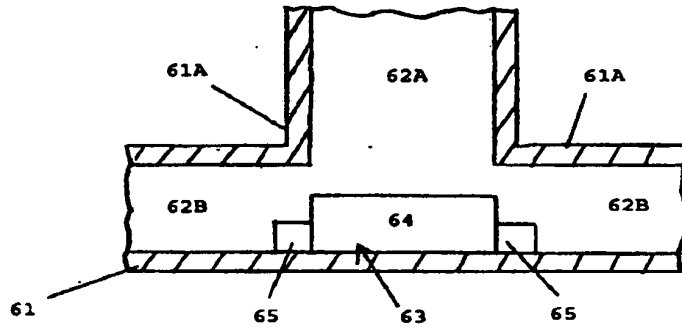


FIG. 6A

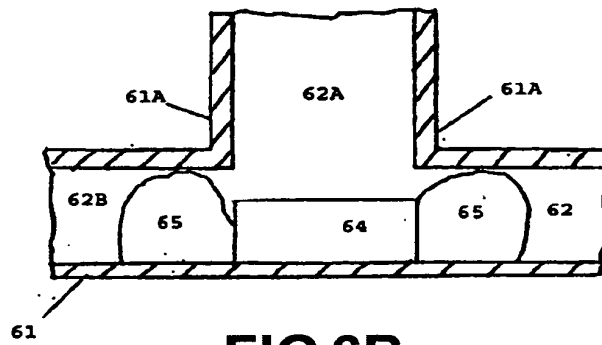


FIG. 6B

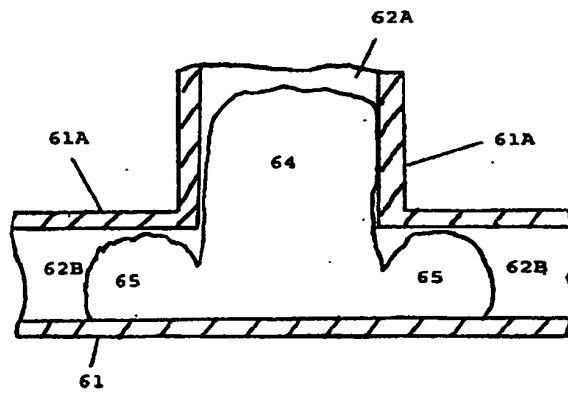


FIG. 6C

RESUMO

"MÉTODO PARA REFORÇAR OU PROVER VÁRIOS TIPOS DE ISOLAMENTO PARA CAVIDADES EM ELEMENTOS ESTRUTURAIIS".

5 Usam-se composições poliméricas expansíveis para reforçar
ou prover vários tipos de isolamento para cavidades em
elementos estruturais. As composições poliméricas incluem
pelo menos dois segmentos diferentes, que podem ou não
estar unidos. Quando aquecidos, pelo menos um dos
segmentos expandirá antes do outro segmento. O primeiro
10 segmento a expandir forma uma barreira física para a
expansão do segmento que expandir em segundo lugar,
restringindo assim a expansão do segmento que expande em
segundo lugar em pelo menos uma direção. Desta maneira, o
local do polímero expandido dentro da cavidade pode ser
15 controlado de modo barato e fácil.