



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

(21) **PI0709467-1 A2**



* B R P I 0 7 0 9 4 6 7 A 2 *

(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 TERMICAMENTE EXPANSÍVEL E COMPOSIÇÃO POLIOLEFINICA TERMICAMENTE EXPANSÍVEL**

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

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

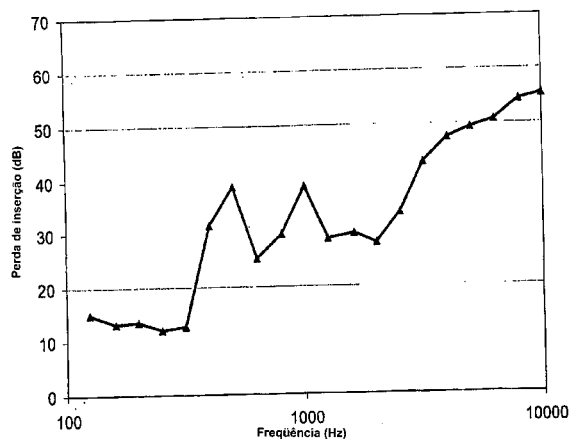
(72) Inventor(es): ALI JAFAR EL-KHATIB, Bharat I. Chaudhary, DIDEM ONER-DELIORMANLI, FELIPE B. MARTINEZ, Huzeir Lekovic, KAYLAN SEHANOBISH, Thoi H. HO

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

(86) Pedido Internacional: PCT US2007008690 de 06/04/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/117663 de 18/10/2007

(57) Resumo: MÉTODO PARA APLICAR UMA COMPOSIÇÃO TERMICAMENTE EXPANSÍVEL E COMPOSIÇÃO POLIOLEFINICA TERMICAMENTE EXPANSÍVEL. São descritas composições poliolefinicas que se expandem livremente para formar espumas estáveis. As composições incluem pelo menos um agente de expansão termoativado e tipicamente incluem pelo menos um reticulador termoexpandido. As composições são eficazes como selantes e para isolamento acústico/de vibração em aplicações automotivas.



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

5 A presente invenção refere-se a composições poliolefínicas expansíveis e a seus usos como materiais de reforço e/ou isolamento de espuma formada no local.

Espumas poliméricas encontram aplicação crescente na indústria automotiva. Essas espumas são usadas para reforço estrutural, para prevenir a corrosão e amortecer
10 som e vibração. Em muitos casos, a fabricação é mais simples e mais barata se a espuma puder ser formada no local em que é necessária, ao invés de montar uma peça previamente espumada ao restante da estrutura.

As formulações de espuma formada no local ganharam
15 preferência pois em muitos casos a etapa de formação de espuma pode ser integrada em outros processos de fabricação. Em muitos casos, a etapa de formação de espuma pode ser conduzida ao mesmo tempo que os revestimentos automotivos (como os primers de deposição
20 catiônica tais como os denominados materiais de revestimento por eletrodeposição ("E-coat")). Essas espumas podem ser formadas em tais casos aplicando-se uma formulação de espuma reativa a uma peça ou subconjunto automotivo, antes ou após aplicar o "E-coat" e então
25 cozer o revestimento. A formulação de espuma então expande-se e cura à medida que o revestimento é cozido.

Espumas de poliuretano são usadas nessas aplicações, pois geralmente exibem excelente adesão ao substrato. Porém, as espumas de poliuretano apresentam dois problemas
30 significativos. O primeiro é que essas formulações de espuma são geralmente composições bicomponente. Isso significa que os materiais de partida devem ser medidos, misturados e dispensados, o que freqüentemente requer equipamentos que não só são de alto custo como ocupam
35 muito espaço na fábrica. Existem algumas composições monocomponente de espuma de poliuretano curáveis por umidade que podem ser usadas nessas aplicações, porém a

cura por umidade é lenta e geralmente podem não resultar em espumas de baixa densidade.

O segundo problema da espuma de poliuretano é a exposição do operário a agentes químicos reativos como aminas e isocianatos.

Além desses problemas, as composições de poliuretano espumáveis freqüentemente devem ser aplicadas após os revestimentos tais como os "E-coats" serem cozidos e curados.

Como resultado desses problemas, tentativas foram feitas para substituir as espumas de poliuretano por composições poliolefínicas expansíveis. As poliolefinas têm a vantagem de serem materiais sólidos monocomponente. Como tal, podem ser extrudadas ou moldadas de outro jeito em formatos e tamanhos para inserção em cavidades específicas que requerem reforço e isolamento da espuma. Essas composições podem ser formuladas de forma a se expandirem sob condições da etapa de cozimento "E-coat". A resistência térmica e a aderência ao substrato são preocupações relacionadas com as composições poliolefínicas expansíveis, e por essas razões os copolímeros de etileno com um monômero polar contendo oxigênio vem sendo preferidos nessas aplicações. Assim, por exemplo, na patente americana No. 5.385.951, um copolímero de etileno-metacrilato de metila é descrito como uma poliolefina de escolha devido às suas características de formação de espuma, estabilidade térmica e propriedades adesivas. Nas EP 452.527A1 e EP 457.928A1, um copolímero de etileno e um comonômero polar, tal como acetato de vinila é preferido devido à resistência térmica desses copolímeros. A WO 01/30906 descreve o uso de um copolímero de etileno-acetato de vinila modificado com anidrido maleico.

As poliolefinas expansíveis não têm se desempenhado otimamente nessas aplicações. A formação de espuma estável requer reticulação da espuma durante o processo de expansão. A cronometragem da reação de reticulação em

relação ao amolecimento da poliolefina e a ativação do agente de expansão é muito importante. A cronometragem da reação de reticulação é muito importante. Se a reticulação ocorrer cedo demais, a massa resinosa pode não se expandir completamente. Reticulação tardia pode também resultar em expansão incompleta ou até mesmo em colapso da espuma. Como resultado desses problemas, os produtos poliolefínicos expansíveis disponíveis no mercado geralmente expandem-se somente até 300 a 1600% em relação ao seu volume inicial. Uma expansão maior é desejável, para preencher mais completamente as cavidades utilizando quantidades mínimas de material. Um material que se expande até 1800% ou mais, especialmente 2000% ou mais em relação ao seu volume inicial é altamente desejável.

Uma outra complicação com composições, conforme descrito na patente americana No. 5.385.951, EP 452.527A1, EP 457 928A1 e WO 01/30906 é que a poliolefina tende a amolecer cedo demais durante o processo de expansão. A resina amolecida ou fundida tende a escoar para o fundo da cavidade antes que possa reticular e expandir-se. Se a cavidade não for capaz de reter líquidos, a composição poliolefínica pode até mesmo vazar antes que a expansão e reticulação possam ocorrer.

Como resultado, o material expandido tende a ocupar o fundo da cavidade ao invés de preencher uniformemente o espaço disponível. Se a cavidade for pequena, esse problema pode ser resolvido simplesmente utilizando-se maior quantidade da composição expansível. Isso aumenta os custos e não resolve o problema quando cavidades maiores ou mais completas precisam ser preenchidas. Em alguns casos, o reforço ou isolamento é necessário em apenas uma porção da cavidade. É muito difícil utilizar uma poliolefina expansível em tais casos, salvo se a porção estiver no fundo da cavidade, devido à tendência de as poliolefinas expansíveis escorrerem quando aquecidas.

Como resultado desses problemas, é comum a formação da composição poliolefínica expansível sobre um suporte de fusão mais alta. O suporte ajuda a manter a composição poliolefínica na posição dentro da cavidade até que a etapa de expansão seja concluída. Tais suportes tendem apenas a retardar e não impedir que a composição poliolefínica escorra, salvo se o suporte for projetado (e adequadamente orientado) para reter líquidos. Outro problema com esse método é que ele acrescenta etapas de fabricação, o que aumenta os custos. Além disso, a poliolefina expansível suportada pode, com frequência, ser projetada individualmente para cada cavidade na qual será utilizada. Isso aumenta ainda mais os custos, já que peças especializadas precisam ser produzidas e estocadas. Apesar do custo extra e da complexidade, taxas muito altas de insucesso são verificadas nas poliolefinas expansíveis. Seria altamente desejável produzir uma composição poliolefínica expansível que fosse produzida a custos mais baixos, preferivelmente num processo de extrusão simples, numa forma que pudesse ser usada facilmente para preencher uma variedade de cavidades, com baixas taxas de falha.

Em um aspecto, a presente invenção consiste num método que compreende:

- 1) inserir uma composição poliolefínica sólida termicamente expansível numa cavidade,
- 2) aquecer a composição poliolefínica termicamente expansível na cavidade a uma temperatura suficiente para expandir e reticular a composição poliolefínica e
- 3) permitir que a composição poliolefínica expanda-se livremente para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade, sendo que a composição poliolefínica termicamente expansível compreende:
 - a) de 35 a 99,5%, com base no peso da composição, de (1) um homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero de etileno reticulável e pelo menos uma α -olefina C3-20 ou comonômero de dieno ou trieno não-

- conjugado. (3) um homopolímero ou interpolímero de etileno reticulável e pelo menos uma α -olefina C3-20 contendo grupos silano hidrolisáveis, ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriormente citados, o
- 5 homopolímero, interpolímero ou mistura tendo um índice de fusão de 0,05 a 500g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D1238 sob condições de 190oC/2,16 kg de carga;
- b) de 0 a 7% em peso, com base no peso da composição, de um reticulador termoativado para o componente a), dito
- 10 reticulador sendo ativado quando aquecido a uma temperatura de pelo menos 120oC, porém não superior a 300oC;
- c) de 1 a 25%, com base no peso da composição, de um agente de expansão termoativado que é ativado quando
- 15 aquecido a uma temperatura de pelo menos 120oC, porém não superior a 300oC;
- d) de 0 a 20%, com base no peso da composição, de um acelerador para o agente de expansão;
- e) de 0 a 25%, com base no peso da composição, de um
- 20 copolímero de etileno e de pelo menos um comonômero contendo oxigênio; e
- f) de 0 a 20%, com base no peso da composição, de pelo menos um antioxidante.

Em outro aspecto, a presente invenção é uma composição

25 poliolefínica termicamente expansível na forma de um sólido a 22oC, compreendendo:

- a) de 35 a 80,75%, com base no peso da composição, de uma resina de LDPE tendo um índice de fusão de 0,1 a 50g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 sob
- 30 condições de 190oC, 2,16 kg de carga,
- b) de 8 a 25%, com base no peso da composição, de azodicarbonamida;
- c) de 0,2 a 5% em peso, com base no peso da composição, de um peróxido orgânico que se decompõe a uma temperatura
- 35 de 120oC a 300oC;
- d) de 8 a 20%, com base no peso da composição, em peso de óxido de zinco ou uma mistura de óxido de zinco e de pelo

menos um carboxilato de zinco;

e) de 2 a 7%, com base no peso da composição, de um copolímero de etileno e pelo menos um comonômero contendo oxigênio; e

5 f) de 0,25 a 3 partes, com base no peso da composição, de pelo menos um antioxidante.

A composição termicamente expansível da invenção oferece diversas vantagens. Ela é tipicamente capaz de atingir altos graus de expansão sob condições de uso. Expansões superiores a 1000%, superiores a 1500%, superiores a 1800% e até mesmo superiores a 2500% do volume inicial da composição são freqüentemente observadas numa faixa de temperaturas de cozimento de 150 a mais de 200°C. Em muitos casos, a composição termicamente expansível é auto-suportada durante o processo de expansão. Isso pode eliminar a necessidade de ligar a composição a um suporte para evitar que escoe para o fundo da cavidade durante o processo de expansão. Além disso, a composição expandida tende a ser altamente dimensionalmente estável quando exposta repetidamente a altas temperaturas, como as freqüentemente encontradas em operações de montagem automotiva.

A presente invenção consiste também num método compreendendo aplicar a composição poliolefínica termicamente expansível da invenção a um substrato e conduzir a etapa de expansão térmica aquecendo-se a composição poliolefínica termicamente expansível até uma temperatura suficiente para expandir a composição poliolefínica termicamente expansível enquanto em contato com o substrato, de forma tal que a composição poliolefínica termicamente expansível expanda-se livremente para formar uma espuma que é aderida ao substrato.

A Figura 1 é um gráfico mostrando perda de inserção exibida por uma concretização da invenção numa faixa de freqüências sonoras.

A composição da invenção contém como ingrediente

principal um homopolímero de etileno ou certos interpolímeros de etileno. O homopolímero ou interpolímero é preferivelmente não elastomérico, significando para fins da presente invenção que o homopolímero ou interpolímero exibe uma recuperação elástica inferior a 40 por cento quando estirado até duas vezes seu comprimento original a 20°C de acordo com os procedimentos de ASTM 4649.

O polímero de etileno (um componente)) possui um índice de fusão (ASTM D 1238 sob condições de 190°C/carga de 2,16 kg) de 0,05 a 500g/10 minutos. O índice de fusão é preferivelmente de 0,05 a 50g/10 minutos, já que polímeros com índice de fusão mais alto tendem a fluir mais, possuem resistência de fundido mais baixa e podem não reticular rápido o bastante durante a etapa de expansão térmica. Um polímero mais preferido possui um índice de fusão de 0,1 a 10g/10 minutos, e um polímero especialmente preferido possui um índice de fusão de 0,3 a 5g/10 minutos.

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

Um tipo apropriado de interpolímero é o de etileno e de pelo menos uma α -olefina C_{3-20} . Outro tipo apropriado de interpolímero é o de etileno e de pelo menos um monômero de dieno ou trieno não-conjugado. O interpolímero pode ser um de etileno, de pelo menos uma α -olefina C_{3-20} e de pelo menos um monômero de dieno não conjugado. O interpolímero é preferivelmente um interpolímero aleatório, onde o comonômero é distribuído aleatoriamente nas cadeias de interpolímero. Qualquer um dos homopolímeros e copolímeros anteriormente citados pode ser modificado para conter grupos silano hidrolisáveis. Os homopolímeros e interpolímeros adequadamente contêm menos de 2 moles por cento de unidades de repetição formadas polimerizando-se um monômero contendo oxigênio (que não o monômero contendo silano). Os homopolímeros e

interpolímeros adequadamente contém menos de 1 mol por cento de tais unidades de repetição e mais preferivelmente menos de 0,25 mol por cento de tais unidades de repetição. São o mais preferivelmente desprovidos de tais unidades de repetição.

Exemplos de tais polímeros incluem polietileno de baixa densidade (LDPE), polietileno de alta densidade (HDPE) e polietileno linear de baixa densidade (LLDPE). Também são úteis os denominados interpolímeros de etileno/ α -olefina "homogêneos" que contém ramificação de cadeia curta, mas essencialmente nenhuma ramificação de cadeia longa (menos de 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono). Além disso, os interpolímeros de etileno α -olefina substancialmente lineares que contém ramificação tanto de cadeia longa como ramificação de cadeia curta são úteis, assim como os homopolímeros de etileno ramificados substancialmente lineares de cadeia longa. "Ramificação de cadeia longa" refere-se a ramificações que possuem uma extensão de cadeia maior que as ramificações de cadeia curta resultantes da incorporação da α -olefina ou do monômero de dieno não conjugado no interpolímero. Ramificações de cadeia longa têm um extensão de preferivelmente mais que 10, mais preferivelmente de mais que 20 átomos de carbono. Ramificações de cadeia longa possuem, em média, a mesma distribuição de comonômero da cadeia polimérica principal e podem ser tão longas quanto a cadeia polimérica principal à qual estão ligadas. Ramificações de cadeia curta referem-se a ramificações que resultam da incorporação da α -olefina ou do monômero de dieno não conjugado no interpolímero.

LDPE é um homopolímero de etileno ramificado de cadeia longa preparado através de um processo de polimerização a alta pressão utilizando um iniciador de radical livre. LDPE preferivelmente possui uma densidade igual ou inferior a 0,935 g/cc (todas as densidades da resina são determinadas para fins da presente invenção de acordo com

ASTM D792). Preferivelmente possui uma densidade de 0,905 a 0,930 g/cc e especialmente de 0,915 a 0,925 g/cc. O LDPE é um polímero de etileno preferido devido às suas excelentes características de processamento e baixo custo. Os polímeros de LDPE adequados incluem os descritos no Pedido Provisório de Patente Americana 60/624.434 e WO 2005/035566.

O HDPE é um homopolímero de etileno linear ou interpolímero de etileno- α -olefina que consiste principalmente de cadeias longas de polietileno linear. O HDPE tipicamente contém menos de 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono. Possui adequadamente uma densidade de pelo menos 0,94 g/cc. O HDPE é adequadamente preparado num processo de polimerização a baixa pressão utilizando catalisadores de polimerização Zeigler, conforme descrito, por exemplo, na patente americana No. 4.076.698.

O LLDPE é um interpolímero de etileno- α -olefina ramificado de cadeia curta tendo uma densidade inferior a 0,940. É geralmente preparado num processo de polimerização a baixa pressão utilizando catalisadores Zeigler de forma similar à do HDPE, mas pode ser preparado utilizando catalisadores de metaloceno. As ramificações de cadeia curta são formadas quando os comonômeros de α -olefina se incorporam à cadeia polimérica. O LLDPE tipicamente contém menos de 0,01 ramificação de cadeia longa/1000 átomos de carbono. A densidade do LLDPE é preferivelmente de cerca de 0,905 a cerca de 0,935 e especialmente de cerca de 0,910 a 0,925. O comonômero de α -olefina adequadamente contém de 3 a 20 átomos de carbono, preferivelmente de 3 a 12 átomos de carbono. 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 vinilciclohexano são comonômeros de α -olefina apropriados. Os que contém de 4 a 8 átomos de carbono são especialmente preferidos.

Interpolímeros de etileno/ α -olefina "homogêneos" são convenientemente preparados conforme descrito na patente americana No. 3.645.992 ou utilizando-se os denominados catalisadores de local único conforme descrito nas
5 patentes americanas Nos. 5.026.798 e 5.055.438. O comonômero é aleatoriamente distribuído numa dada molécula de interpolímero, e as moléculas de interpolímero tendem a ter relações de etileno/comonômero similares. Esses interpolímeros adequadamente possuem uma
10 densidade inferior a 0,940, preferivelmente de 0,905 a 0,930 e especialmente de 0,915 a 0,925. Os comonômeros são conforme descrito acima com respeito ao LLDPE.

Homopolímeros e copolímeros de etileno substancialmente lineares incluem os preparados conforme descrito nas
15 patentes americanas Nos. 5.272.236 e 5.278.272. Esses polímeros adequadamente possuem uma densidade igual ou inferior a 0,97 g/cc, preferivelmente de 0,905 a 0,930 g/cc e especialmente de 0,915 a 0,925. Os homopolímeros e copolímeros substancialmente lineares adequadamente
20 possuem 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. Esses polímeros substancialmente lineares tendem a ser facilmente processáveis, de forma similar ao LDPE, e
25 também são tipos preferidos nessa base. Entre eles, os interpolímeros de etileno/ α -olefina são mais preferidos. Os comonômeros são conforme descritos com respeito ao LLDPE.

Além dos anteriormente citados, interpolímeros de etileno
30 e pelo menos um monômero de dieno ou trieno não conjugado podem ser utilizados. Esses interpolímeros podem também conter unidades de repetição derivadas de uma α -olefina conforme anteriormente descrito. Monômeros de dieno ou trieno não conjugados apropriados incluem, por exemplo,
35 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.

5 O homopolímero ou interpolímero de etileno, de qualquer um dos tipos anteriormente citados, pode conter grupos silano hidrolisáveis. Esses grupos podem ser incorporados no polímero através de enxerto ou copolimerização com um composto de silano que possua pelo menos um grupo

10 hidrocarbila etilenicamente insaturado ligado ao átomo de silício e pelo menos um grupo hidrolisável ligado ao átomo de silício. Métodos para incorporar tais grupos são descritos, por exemplo, nas patentes americanas Nos. 5.266.627 e 6.005.055 e WO 02/12354 e WO 02/12355.

15 Exemplos de grupos hidrocarbila etilenicamente insaturados incluem vinila, alila, isopropenila, butenila, ciclohexenila e alil γ -(met)acriloxi. Grupos hidrolisáveis incluem grupos metoxi, etoxi, formiloxi, acetoxi, propioniloxi e alquila ou arilamino.

20 Viniltrialcoxisilanos tais como o viniltriétoxisilano e viniltrimetóxisilano são compostos de silano preferidos; os polímeros de etileno modificados em tais casos contêm grupos triétoxisilano e trimetóxisilano, respectivamente. Homopolímeros e interpolímeros de etileno com ramificação

25 de cadeia longa são geralmente preferidos, já que essas resinas tendem a ter boa resistência de fundido e/ou viscosidades extensionais que as ajudam a formar espumas estáveis. Misturas de polímeros de etileno com ramificação de cadeia longa e curta e lineares são também

30 úteis, já que o material com ramificação de cadeia longa podem, em muitos casos, prover boa resistência de fundido e/ou alta viscosidade extensional à mistura. Assim, misturas de LDPE com LLDPE ou HDPE podem ser usadas, assim como misturas de homopolímeros e interpolímeros de

35 etileno substancialmente lineares com LLDPE ou HDPE. Misturas de LDPE com um homopolímero ou interpolímero de etileno substancialmente linear (especialmente

interpolímero) podem também ser usadas.

O homopolímero ou copolímero de etileno constitui de 40 a 99% do peso da composição. Preferivelmente constitui até 80 e mais preferivelmente até 70% do peso da composição.

5 Composições preferidas da invenção contém de 45 a 80% em peso do polímero ou copolímero de etileno, ou de 45 a 70% do mesmo. Composições especialmente preferidas contém de 50 a 65% em peso do polímero ou copolímero de etileno.

Misturas de dois ou mais dos homopolímeros ou copolímeros de etileno anteriormente citados podem ser usadas. Nesse caso a mistura terá um índice de fusão conforme acima descrito.

O reticulador é um material que, seja por si próprio ou através de algum produto de degradação ou decomposição, 15 forma ligações entre moléculas do homopolímero ou interpolímero de etileno (componente (a)). O reticulador é termoativado, significando que abaixo de uma temperatura de 120°C, o reticulador reage muito lentamente ou não reage com o polímero ou interpolímero de etileno, de maneira a formar uma composição que seja 20 estável no armazenamento à temperatura aproximadamente ambiente (~22°C).

Existem diversos mecanismos possíveis através dos quais as propriedades de termoativação do reticulador podem ser 25 obtidas. Um tipo preferido de reticulador é relativamente estável a temperaturas mais baixas, mas que se decompõe a temperaturas nas faixas anteriormente mencionadas para gerar espécies reativas que formam as reticulações. Exemplos de tais reticuladores são diversos compostos de 30 peroxi orgânico conforme abaixo descrito. Alternativamente, o reticulador pode ser um sólido e, portanto, ser relativamente não reativo a temperaturas mais baixas, fundindo-se porém a uma temperatura de 120 a 300°C para formar um agente reticulador ativo. De forma 35 similar, o reticulador pode ser encapsulado numa substância que se funde, se degrada ou se rompe nas faixas de temperatura anteriormente citadas. O

reticulador pode ser bloqueado com um agente de blocagem que se desbloqueia naquelas faixas de temperatura. O reticulador pode também requerer a presença de um catalisador ou iniciador de radical livre para completar a reação de reticulação. Nesse caso, a termoativação pode ser conduzida incluindo-se na composição um catalisador ou iniciador de radical livre que se torna ativo nas faixas de temperatura anteriormente citadas.

Embora opcional nos aspectos mais amplos da invenção, é altamente preferido empregar um reticulador na composição da invenção, especialmente quando o índice de fusão do componente (a) é de 1 ou mais. A quantidade de agente de reticulação utilizada varia um pouco no agente reticulador específico utilizado. Na maioria dos casos, o agente reticulador é adequadamente utilizado numa quantidade de 0,5 a 7%, com base no peso de toda a composição, embora alguns reticuladores possam ser utilizados em maiores ou menores quantidades. É geralmente desejável utilizar uma quantidade suficiente do agente reticulador (juntamente com condições de processamento adequadas) para produzir uma composição expandida, reticulada com um teor de gel de pelo menos 10% em peso e especialmente de cerca de 20% em peso. O teor de gel é medido para fins da presente invenção de acordo com ASTM D-2765-85, Método A.

Uma extensa categoria de reticuladores pode ser usada com a invenção, inclusive peróxidos, peroxiésteres, peroxicarbonatos, poli(sulfonil azidas), fenóis, azidas, produtos de reação aldeído-amina, uréias substituídas, guanidinas substituídas, xantatos substituídos, ditiocarbamatos substituídos, compostos contendo enxofre, tais como tiazóis, imidazóis, sulfenamidas, tiuramidissulfetos, paraquinonadioxima, dibenzoparaquinonadioxima, enxofre e similares. Reticulares apropriados desses tipos são descritos na patente americana No. 5.869.591.

Um tipo preferido de reticulador é um composto de peroxi

orgânico, tal como um peróxido orgânico, peroxiéster orgânico ou peroxicarbonato orgânico. Compostos de peroxi orgânico podem ser caracterizados por suas temperaturas de decomposição de meia-vida nominal de 10 minutos. A temperatura de decomposição de meia-vida nominal de 10 minutos é a temperatura na qual metade do composto de peroxi orgânico se decompõe em 10 minutos sob condições de teste padrão. Assim, se um composto de peroxi orgânico possui uma temperatura de meia-vida nominal de 10 minutos de 110°C, 50% do composto de peroxi orgânico se decomporá quando exposto àquela temperatura por 10 minutos. Compostos de peroxi orgânico preferidos possuem meias-vidas nominais de 10 minutos na faixa de 120 a 130°C, especialmente de 140 a 210°C, sob condições padrão. Observa-se que a taxa real de decomposição de um composto de peroxi orgânico pode ser um tanto maior ou menor do que a taxa nominal, quando formulado na composição da invenção. Exemplos de compostos de peroxi orgânico incluem peroxiisopropilcarbonato de butila, peroxilaurato de t-butila, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoiloxi)hexano, peroxiacetato de t-butila, diperoxiftalato de di-t-butila, ácido t-butil peroximaleico, peróxido de ciclohexanona, diperoxibenzoato de t-butila, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, peróxido de t-butilcumila, hidroperóxido de t-butila, peróxido de di-t-butila, 1,3-di(t-butilperoxiisopropil)benzeno, 2,5-dimetil-2,5-di-t-butilperoxi)-hexino-3, hidroperóxido de diisopropilbenzeno, hidroperóxido de p-metano e 2,5-dihidroperóxido de 2,5-dimetilhexano. 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(sulfonil azida) apropriados são compostos que possuem pelo menos dois grupos sulfonil azida (-SO₂N₃) por molécula. Tais reticuladores de poli(sulfonil azida) são descritos, por exemplo, em WO

02/068530. Exemplos de reticuladores de poli(sulfonil azida) apropriados incluem 1,5-pentano bis(sulfonil azida), 1,8-octano bis(sulfonil azida), 1,10-decano bis(sulfonil azida), 1,18-octadecano bis(sulfonil azida), 5 1-octil-2,4,6-benzeno tris(sulfonil azida), 4,4'-difenil éter bis(sulfonil azida), 1,6-bis(4'-sulfonazidofenil)hexano, 2,7-naftaleno bis(sulfonil azida), oxi-bis(4-sulfonilazido benzeno), 4,4'-bis(sulfonil azido)bifenila, bis(4-10 sulfonilazidofenil)metanol, e sulfonil azidas mistas de hidrocarbonetos alifáticos clorados que contém uma média de 1 a 8 átomos de cloro e de 2 a 5 grupos sulfonil azida por molécula.

Quando o polímero de etileno contiver grupos silano 15 hidrolisáveis, a água será um agente reticulador adequado. A água pode propagar-se de um ambiente úmido, de forma que quantidades em ppm sejam suficiente para completar as reações de reticulação. Água pode também ser adicionada à composição. Neste caso, água é 20 apropriadamente utilizada numa quantidade de cerca de 0,1 a 1,5 partes com base no peso da composição. Níveis mais altos de água também servirão para expandir o polímero. Tipicamente, um catalisador é utilizado em conjunto com a água para promover a reação de cura. Exemplos de tais 25 catalisadores são bases orgânicas, ácidos carboxílicos, e compostos organometálicos, tais como os titanatos orgânicos e complexos e carboxilatos de chumbo, cobalto, ferro, níquel, estanho ou zinco. Exemplos específicos de tais catalisadores são o dilaurato de dibutilestanho, 30 maleato de dioctilestanho, diacetato de dibutilestanho, dioctoato de dibutilestanho, acetato estanhoso, octoato estanhoso, naftenato de chumbo, caprilato de zinco, e naftenato de cobalto. Ácidos sulfônicos aromáticos polisubstituídos conforme descrito em WO 2006/017391 são 35 também úteis. Para prevenir a reticulação prematura, água ou catalisador, ou ambos, podem ser encapsulados num invólucro que libere o material somente nas faixas de

temperatura acima descritas.

Outro tipo de reticulador é um composto de monômero polifuncional que possui pelo menos dois, preferivelmente pelo menos três grupos vinila ou alila reativos por molécula. Esses materiais são comumente designados "co-
5 agentes" por serem usados principalmente em combinação com outro tipo de reticulador (principalmente compostos de peroxi) para prover alguma ramificação de estágio inicial. Exemplos de tais co-agentes incluem cianurato de trialila, isocianurato de trialila, e trialilmelitato.
10

Os compostos de trialilsilano são também úteis. Outra classe apropriada de co-agentes são os compostos de polinitroxila, especialmente os compostos que possuem pelo menos dois grupos 2,2,6,6-tetrametil piperidiniloxi
15 (TEMPO) ou derivados de tais grupos. Exemplos de tais compostos de polinitroxila são o bis(1-oxil-2,2,6,6-tetrametilpiperadino-4-il)sebacato, di-t-butil N-oxila, dimetil difenilpirrolidino-1-oxila, 4-fosfonoxi TEMPO ou um complexo metálico com TEMPO. Outros co-agentes
20 apropriados incluem α -metil estireno, 1,1-difenil etileno bem como os descritos na patente americana No. 5.346.961. O co-agente preferivelmente possui um peso molecular abaixo de 1000.

O co-agente geralmente requer a presença de radicais
25 livres para engajar em reações de reticulação com o polímero ou copolímero de etileno. Por esse motivo, um agente gerador de radicais livres é geralmente utilizado com um co-agente. Os reticuladores de peroxi descritos anteriormente são todos geradores de radicais livres, e
30 se tais reticuladores estiverem presentes, geralmente não é necessário prover um iniciador de radical livre adicional na composição. Co-agentes deste tipo são tipicamente utilizados em conjunto com tal reticulador de peroxi, já que o co-agente pode estimular a reticulação.
35 Um co-agente é adequadamente utilizado em quantidades muito pequenas, tais como de cerca de 0,05 a 1% em peso da composição, quando um reticulador de peroxi é

utilizado. Se não for utilizado reticulador de peroxi, um co-agente é empregado em quantidades um pouco mais altas. Outro tipo de reticulador apropriado é uma poliamida com funcionalidade epoxi ou anidrido.

5 O agente de expansão é ativado de forma similar às temperaturas elevadas descritas anteriormente, e, similarmente ao anteriormente citado, o agente de expansão pode ser ativado a tais temperaturas elevadas através de uma variedade de mecanismos. Tipos apropriados
10 de agentes de expansão incluem compostos que reagem ou que se decompõem à temperatura elevada para formar um gás; gases ou líquidos voláteis que são encapsulados num material que se funde, se degrada, se rompe ou se expande às temperaturas elevadas, microesferas expansíveis,
15 substâncias com temperaturas de ebulição variando de 120°C a 300°C e similares. O agente de expansão é preferivelmente um material sólido a 22°C e preferivelmente é um material sólido a temperaturas abaixo de 50°C.

20 Os agentes de expansão podem também ser classificados como exotérmicos (liberam calor à medida que geram um gás) e endotérmicos (absorvem calor à medida que liberam um gás). Os tipos exotérmicos são preferidos.

Um tipo preferido de agente de expansão é aquele que se
25 decompõe a temperaturas elevadas para liberar nitrogênio ou, menos desejavelmente, gás de amônia. Entre esses encontram-se os denominados agentes de expansão "azo" (que são tipos exotérmicos), bem como certos compostos de hidrazida, semi-carbazidas e nitrosos (muitos sendo dos
30 tipos exotérmicos). Exemplos desses incluem azobisisobutironitrila, azodicarbonamida, p-toluenossulfonil hidrazida, oxibissulfohidrazida, 5-fenil tetrazol, benzoilsulfohidroazida, p-toluenossulfonilsemicarbazida, 4,4'-
35 oxibis(benzenossulfonil hidrazida), e similares. Esses agentes de expansão estão disponíveis no mercado sob os nomes comerciais de Celogen® e Tracel®. Agentes de

expansão disponíveis no mercado que são úteis na presente invenção incluem o Celogen® 754A, 765A, 780, AZ, AZ-130, AZ1901, AZ760A, AZ5100, AZ9370, AZRV, todos dos tipos azodicarbonamida. Celogen®OT e TSH-C são tipos sulfonilhidrazida úteis. Agentes de expansão de azodicarbonamida são especialmente preferidos.

Misturas de dois ou mais dos agentes de sopro podem ser usadas. Misturas dos tipos exotérmico e endotérmico são de particular interesse.

Agentes de expansão liberadores de nitrogênio ou amônia conforme descritos, especificamente do tipo azo, podem ser usados em conjunto com um composto acelerador. O composto acelerador é especialmente preferido quando a composição da invenção precisa ser expandida a temperaturas abaixo de cerca de 175°C e especialmente abaixo de 160°C. Compostos aceleradores típicos incluem benzossulfonato de zinco e diversos compostos de metal de transição, tais como os óxidos de metal de transição e carboxilatos. Compostos de zinco, estanho e titânio são preferidos, tal como o óxido de zinco; carboxilatos de zinco, especialmente os sais de zinco de ácidos graxos tal como o estearato de zinco; dióxido de titânio; e similares. Óxido de zinco e misturas de óxido de zinco e sais de ácido graxo de zinco são tipos preferidos. Uma mistura de óxido de zinco/estearato de zinco útil está disponível no mercado como Zinstabe 2426 da Hoarsehead Corp, Monaca, PA.

O composto acelerador tende a reduzir a temperatura pico de decomposição do agente de expansão até uma faixa predeterminada. Assim, por exemplo, a azodicarbonamida por si própria tende a se decompor a temperaturas acima de 200°C, porém na presença do composto acelerador sua temperatura de decomposição pode ser reduzida para 140-150°C ou ainda mais baixa. O composto acelerador pode constituir de 0 a 20% ou de 4 a 20% do peso da composição. Quantidades preferidas, quando a composição precisa ser expandida a uma temperatura abaixo de 175°C e

preferivelmente abaixo de 160°C, são de 6 a 18%. O acelerador pode ser adicionado à composição separadamente do agente de expansão. Porém, algumas categorias comerciais de agentes de expansão são vendidas como materiais "pré-ativados" e já contém alguma quantidade do composto acelerador. Esses materiais "pré-ativados" são também úteis.

Outro tipo adequado de agente de expansão se decompõe a temperaturas elevadas para liberar dióxido de carbono. Entre esses tipos estão o 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. São geralmente do tipo endotérmico que são menos preferidos, exceto se utilizados em conjunto com um tipo exotérmico.

Outro tipo adequado de agente de expansão é encapsulado num invólucro polimérico. São tipos endotérmicos de agentes de expansão e preferivelmente utilizados em conjunto com um tipo exotérmico. O invólucro funde-se, decompõe-se, rompe-se ou simplesmente expande-se a temperaturas nas faixas anteriormente citadas. O material do invólucro pode ser fabricado com poliolefinas tais como polietileno ou polipropileno, resinas vinílicas, etileno acetato de vinila, náilon, polímeros e copolímeros acrílicos e de acrilato, e similares. O agente de expansão pode ser do tipo líquido ou gasoso (STP), incluindo, por exemplo, hidrocarbonetos tais como n-butano, n-pentano, isobutano ou isopentano; um fluorocarboneto tal como R-134A e R152A; ou um agente químico de expansão que libere nitrogênio ou dióxido de carbono, conforme anteriormente descrito. Agentes de expansão encapsulados desses tipos estão disponíveis no mercado como Expancel® 091WUF, 091WU, 009DU, 091DU, 092DU, 093DU e 950DU.

Compostos que entram em ebulição a uma temperatura de 120 a 300°C podem também ser utilizados como agente de expansão. Esses compostos incluem alcanos C₈₋₁₂ bem como

hidrocarbonetos, hidrofluorocarbonetos e fluorocarbonetos que entram em ebulição nessas faixas.

A composição pode ainda conter um copolímero de etileno com um ou mais comonômeros contendo oxigênio (que não sejam silanos). O comonômero é etilenicamente polimerizável e capaz de formar um copolímero com etileno. Exemplos de tais comonômeros incluem ácidos acrílicos e metacrílicos, alquil e hidroxialquil ésteres de ácido acrílico ou metacrílico, acetato de vinila, acrilato ou metacrilato de glicidila, álcool vinílico e similares. O copolímero pode constituir de 0 a 25% do peso da composição e preferivelmente constitui de 2 a 7% em peso da mesma. O copolímero pode melhorar a adesão da composição expandida a uma variedade de substratos. Exemplos específicos de tais copolímeros incluem copolímeros de etileno-acetato de vinila, copolímero de etileno-(met)acrilato de alquila, tal como copolímeros de etileno-acrilato de metila ou 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, e similares.

A composição da invenção pode também conter um ou mais antioxidantes. Os antioxidantes podem ajudar a prevenir chamuscamento ou descoloração que podem ser causados pelas temperaturas utilizadas para expandir e reticular a composição. Demonstraram ser especialmente importantes 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 certas quantidades, não interfere significativamente com as reações de reticulação. Isso é surpreendente, especialmente nos casos preferidos nos quais um agente de expansão de peroxi é utilizado, por se tratar de oxidantes fortes, cuja atividade espera-se seja suprimida na presença de

antioxidantes.

Antioxidantes apropriados incluem os tipos fenólicos, fosfitos, fosfinas e fosfonitos orgânicos, aminas impedidas, aminas orgânicas, compostos de organo enxofre, lactonas e compostos de hidroxilamina. Exemplos de tipos fenólicos incluem tetracis metileno(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinamato)metano, 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinamato de octadecila, 1,3,5-tris(3,5-di-t-butil-4-hidroxibenzil)-s-triazino-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, 1,1,3-tris(2'-metil-4'-hidroxi-5'-t-butilfenil)butano, 3-(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxifenil)propionato de octadecila, alquil ésteres C13-15 de ácido 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxibenzeno propiônico, N,N-hexametileno bis(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionamida, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, glicol éster de ácido bis[3,3-bis-(4'-hidroxi-3'-t-butilfenil)butanóico] (Hostanox O3 da Clariant) e similares. Tetracis metileno (3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinamato)metano é um antioxidante fenólico preferido. Antioxidantes do tipo fenólico são preferivelmente utilizados numa quantidade de 0,1 a 1,0% em peso da composição.

Estabilizantes de fosfito apropriados incluem difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, tris(2,4-di-ter-butilfenil) fosfito, difosfito de diestearil pentaeritritol, difosfito de bis-(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritol e difosfito de bis-(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritol. Estabilizantes de fosfito líquidos incluem fosfito de trisnonilfenol, trifenil fosfito, difenil fosfito, fenil diisodecil fosfito, difenil isodecil fosfito, difenil isoocetil fosfito, tetrafenil difosfito de tetrafenil dipropilenoglicol, poli(dipropilenoglicol)fenil fosfito, fosfito de alquil(C10-C15) bisfenol A, triisodecil fosfito, tris(tridecil)fosfito, trilauril fosfito, fosfito de tris(dipropileno glicol) e hidrogeno fosfito de dioleíla. Uma quantidade preferida do estabilizante de fosfito é de

0,1 a 1% do peso da composição.

Um estabilizante de organofosfina apropriado é o 1,3 bis-(difenilfosfino)-2,2-dimetilpropano. Um organosfofonito apropriado é o difosfonito de tetracis(2,4-di-t-butilfenil-4,4'-bifenileno (Santostab P-EPQ da Clariant).
5 Um composto de organoenxofre é o bis[3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenil)propionato] de tiodietileno.

Antioxidantes de amina preferidos incluem difenilamina octilada, o polímero de 2,2,4,4-tetrametil-7-oxa-3,20-
10 diaza-diespiro[5.1.11.2]-heneicosan-21-ona (CAS No. 64338-16-5, Hostavin N30 da Clariant), 1,6-hexanoamina, polímeros de N,N'-bis(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinila) com produtos de reação de morfolino-2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, metilados (No.CAS 193098-40-7, nome comercial
15 Cyasorb 3529 da Cytec Industries), poli-[[6-(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazino-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil]imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)imino]] (No.CAS 070624-18-9) (Chimassorb 944 da Ciba Specialty Chemicals), 1,3,5-
20 triazina-2,4,6-triamino-N,N''-[1,2-etanodiilbis[[[4,6-bis[butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazino-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]-bis-[N',N''-dibutil-N',N'-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-
106990-43-6 (Chimassorb 119 da Ciba Specialty Chemicals)
25 e similares. A amina mais preferida é 1,3,5-triazino-2,4,6-triamino-N,N''-[1,2-etanodiilbis[[[4,6-bis[butil-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)amino]-1,3,5-triazino-2-il]imino]-3,1-propanodiil]]-bis-[N,N''-dibutil-N',N'-bis(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinila. A

30 composição da invenção preferivelmente contém de 0,1 a 1,0% em peso de um antioxidante de amina.

Uma hidroxilamina apropriada é hidroxil bis(seboalquil amina hidrogenado) disponível no mercado como Fiberstab 042 da Ciba Specialty Chemicals.

35 Um antioxidante preferido é uma mistura de um fenol impedido e de uma amina impedida e um sistema antioxidante mais preferido é uma mistura de fenol

impedido, estabilizante de amina e um fosfito. Essa mistura é o mais preferivelmente utilizada numa quantidade de 0,25 a 2,0 por cento em peso da composição. Além dos componentes anteriormente citados, a composição

5 pode conter ingredientes opcionais tais como cargas, corantes, tinturas, preservativos, surfactantes, abridores de células, estabilizantes de células, fungicidas, e similares. Em especial, a composição pode conter um ou mais derivados polares de 2,2,6,6-tetrametil

10 piperidiniloxi (TEMPO) tal como um 4-hidroxi TEMPO, não somente para retardar o chamuscamento e/ou estimular a reticulação, mas também para aumentar a adesão a substratos polares. Alguns componentes adicionais podem melhorar a adesão a diversos substratos durante o

15 processo de expansão. Exemplos desses incluem cargas que absorvem materiais oleosos. Argilas bentoníticas são materiais como talco, carbonato de cálcio e wolastonita. Além disso, diversos silanos hidrolisáveis ou compostos com funcionalidade silano podem ser usados para melhorar

20 a adesão. Estes devem ser termicamente estáveis à temperatura da etapa de expansão. Tris(3-trimetioxisilil)isocianurato) e β -(3,4-epoxiciclohexil)etiltriétoxisilano são exemplos de compostos de silano úteis.

25 A composição poliolefínica é preparada misturando-se os diversos componentes, tendo cautela para manter temperaturas baixas o suficiente para que os agentes de expansão e reticulação não sejam ativados significativamente. A mistura de vários componentes pode

30 ser realizada de uma só vez, ou em vários estágios. Um método de mistura preferido é um método de 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 de outros

35 componentes, geralmente sob cisalhamento. Uma variedade de aparelhos de mistura sob fusão podem ser utilizados, porém uma extrusora é um dispositivo especialmente útil,

já que permite medição precisa dos componentes, bom controle de temperatura, permitindo ainda que a composição misturada seja formada numa variedade de formatos transversais úteis. As temperaturas durante tal etapa de mistura são desejavelmente controladas para serem baixas o suficiente de forma que quaisquer materiais termoativados que possam estar presentes (ou seja, o(s) agente(s) de expansão, reticuladores, catalisadores portanto e similares) não sejam ativados de forma significativa. Porém, é possível exceder tais temperaturas se o tempo de permanência dos materiais termoativados a tais temperaturas for curto. Uma pequena quantidade de ativação desses materiais pode ser tolerada. Por exemplo, uma pequena quantidade de ativação de um agente reticulador pode ser tolerada, contanto que a formação de géis durante a etapa de mistura seja mínima. Quando o polímero de etileno (componente (a)) não tiver ramificação de cadeia longa, uma certa quantidade de reticulação durante esta etapa pode ser benéfica, já que pode melhorar a reologia do fundido do polímero de etileno. O teor de gel produzido durante a etapa de mistura deve ser inferior a 10% em peso, sendo preferivelmente inferior a 2% em peso da composição. Uma formação maior de gel faz com que a composição se torne não uniforme e se expanda precariamente durante a etapa de expansão. De forma similar, alguma ativação do agente de expansão pode ser tolerada, contanto que agente de expansão não reagido suficiente permaneça após a etapa de mistura para que a composição possa se expandir em pelo menos 100%, preferivelmente em pelo menos 500% e especialmente em pelo menos 1000% durante a etapa de expansão. Se for esperada perda do agente de expansão durante esse processo, quantidades extras podem ser providas para compensar essa perda.

Agentes de reticulação e/ou sopro podem também ser adicionados durante a etapa de mistura, ou podem ser imersos no polímero (preferivelmente quando o polímero

estiver na forma de pelotas, pó ou outra forma de área superficial alta) antes da mistura sob fusão e fabricação da peça.

Obviamente é possível utilizar temperaturas um tanto mais elevadas para misturar sob fusão os componentes que não são termoativados. Conseqüentemente, a composição pode ser formada conduzindo-se uma primeira etapa de mistura sob fusão a uma temperatura mais elevada, resfriando-se um pouco e então adicionando-se o(s) componente(s) termoativado(s) a temperaturas mais baixas. É possível utilizar uma extrusora com zonas múltiplas de aquecimento para primeiramente misturar sob fusão os componentes que podem tolerar uma temperatura mais alta, e então resfriar um pouco a mistura para mistura nos materiais termoativados.

É também possível formar um ou mais concentrados ou lotes padrão de diversos componentes no material de componente a) e/ou componente e), e reduzir o concentrado ou lote padrão até as concentrações desejadas através de mistura sob fusão com maior quantidade de material de componente a) ou componente e). Os ingredientes sólidos podem ser misturados a seco entre si antes da etapa de mistura sob fusão.

Um método útil para produzir a composição é um processo de extrusão utilizando um aparelho com zonas de aquecimento múltiplas que podem ser aquecidas (ou resfriadas) independentemente a temperaturas diferentes. O aparelho também possui pelo menos duas aberturas para introdução de matérias primas, uma a jusante da outra, de forma que os materiais termoativados possam ser introduzidos separadamente do polímero poliolefínico. Neste método, a poliolefina é introduzida no aparelho e fundida em uma ou mais zonas de aquecimento. As temperaturas de fusão nessas zonas de aquecimento podem ser significativamente mais elevadas do que as temperaturas de ativação dos agentes de sopro e reticulação, se desejado. Aditivos que não sejam

termoativados, tal como o acelerador de agente de sopro, copolímero opcional e antioxidante, podem ser adicionados neste estágio, se desejado, simultaneamente com ou separadamente da resina poliolefínica. O polímero fundido

5 resultante é então transferido para as zonas de aquecimento seguintes, que são mantidas a uma faixa de temperatura de 100 a 150°C, preferivelmente de 115 a 135°C, e os componentes termoativados (agente de sopro e reticulador) são alimentados. O resfriamento é geralmente

10 necessário pelo fato de a poliolefina ser tipicamente aquecida a temperaturas mais elevadas nas seções a montante do dispositivo para facilitar a fusão completa, e devido ao fato de o cisalhamento introduzido pelo

15 misturador (tipicamente a rosca ou roscas de uma extrusora), introduzir energia significativa que tende a aquecer a composição. Resfriamento pode ser aplicado, de muitas formas. Um método de resfriamento conveniente consiste em suprir um fluido refrigerante (tal como água) a uma camisa no misturador. A adição dos componentes

20 termoativados também tende a ter um certa quantidade de efeito refrigerante. O misturador provê tempo de permanência suficiente a jusante da adição dos materiais termoativados de forma que são uniformemente misturados à

25 composição, embora esse tempo de permanência seja preferivelmente minimizado para que ocorra pouca ativação desses materiais. A composição misturada é então trazida para uma temperatura de extrusão, preferivelmente abaixo de 155°C e mais preferivelmente de 120 a 150°C e passada por uma matriz.

30 Uma composição da invenção misturada sob fusão é então resfriada abaixo da temperatura de amolecimento do material de componente a) para formar um produto sólido, não pegajoso. A composição pode ser moldada num formato adequado para a aplicação de reforço e isolamento

35 específica. Isso é mais convenientemente realizado no final da operação de mistura sob fusão. Como anteriormente, um processo de extrusão é especialmente

apropriado para moldar a composição, nos casos em que peças de seção transversal uniforme são aceitáveis. Em muitos casos, o formato de seção transversal das peças não é crítico para essa operação, contanto que seja
5 pequeno o suficiente para adaptar-se no interior da cavidade a ser reforçada ou isolada. Portanto, para muitas aplicações específicas, um extrudado de seção transversal uniforme pode ser formado e simplesmente cortado em comprimentos menores conforme necessário para
10 prover a quantidade de material necessária para a aplicação específica.

Alternativamente, a composição misturada sob fusão pode ser extrudada e cortada em pelotas, ou de outra maneira formada em pequenas partículas, que podem ser despejadas
15 ou colocadas numa cavidade e expandidas. Partículas podem também ser acondicionadas num recipiente de malha ou película para inserção numa cavidade. Nesse caso, a embalagem deve permitir que as partículas se expandam e dessa forma devem esticar, fundir-se, degradar-se ou
20 romper-se durante o processo de expansão. Um material de embalagem termoplástico pode fundir-se sob as condições de expansão. Nesse caso, o material de embalagem sob fusão pode funcionar como uma camada adesiva que ajuda a melhorar a adesão da composição expandida à cavidade
25 adjacente.

Se necessário para uma aplicação específica, a composição pode ser moldada num formato especializado utilizando-se qualquer operação de processamento sob fusão apropriado, incluindo extrusão, moldagem por injeção, moldagem por
30 compressão, moldagem a injeção por estiramento e similares. Como antes, as temperaturas são controladas durante tal processo para prevenir gelificação e expansão prematuras.

Os métodos de mistura em solução podem ser usados para
35 misturar os diversos componentes da composição. As misturas em solução oferecem a possibilidade de se utilizar baixas temperaturas de mistura, e, dessa forma,

ajuda a prevenir a gelificação e expansão prematuras. Os métodos de mistura em solução são, portanto, de uso particular quando o reticulador e/ou agente de expansão torna-se ativado a temperaturas próximas às necessárias para processar sob fusão o polímero de etileno (componente a)). Uma composição misturada em solução pode ser moldada nos formatos desejados utilizando-se métodos descritos anteriormente, ou através de vários métodos de fundição. É geralmente desejável remover o solvente antes da composição ser utilizada na etapa de expansão, para reduzir as emissões de VOC quando o produto for expandido, e para produzir uma composição não pegajosa. Isso pode ser feito utilizando-se uma variedade de processos de remoção de solvente bastante conhecidos.

A composição da invenção é expandida mediante aquecimento a uma temperatura na faixa de 120 a 300°C, preferivelmente de 140 a 230°C e especialmente de 140 a 210°C. A temperatura específica utilizada será, em geral, alta o suficiente para amolecer o polímero de etileno (componente a)) e ativar tanto o agente de expansão termoativado como o reticulador termoativado. Por esta razão, a temperatura de expansão será geralmente selecionada juntamente com a escolha das resinas, do agente de expansão e do reticulador. É também preferido evitar temperaturas significativamente mais elevadas do que as necessárias para expandir a composição, de forma a impedir a degradação térmica da resina ou de outros componentes. A expansão e a reticulação tipicamente ocorrem no prazo de 1 a 60 minutos, especialmente de 5 a 40 minutos e o mais preferivelmente de 5 a 20 minutos.

A etapa de expansão é conduzida sob condições em que a composição possa expandir livremente até pelo menos 100%, preferivelmente pelo menos 1000% em relação a seu volume inicial. Mais preferivelmente, expande-se até pelo menos 1800% em relação a seu volume inicial, e ainda mais preferivelmente até pelo menos 2000% em relação a seu volume inicial. A composição da invenção pode expandir-se

até 3500% ou mais em relação a seu volume inicial. Mais tipicamente, expande-se até 1800 a 3000% em relação a seu volume inicial. A densidade do material expandido é geralmente de 1 a 10 libras/pé cúbico (16-160kg/m³) e preferivelmente de 1,5 a 5 libras/pé cúbico (24-80 kg/m³).

Na presente invenção, diz-se que uma composição "expande-se livremente" se for mantida sob pressão superatmosférica ou outra restrição física em pelo menos um sentido à medida em que é trazida para uma temperatura suficiente para iniciar a reticulação e ativar o agente de expansão. Como resultado, a composição pode começar a se expandir em pelo menos um sentido tão logo a temperatura necessária seja atingida, e pode expandir-se até pelo menos 100%, até pelo menos 500% e até pelo menos 1000%, até pelo menos 1500%, até pelo menos 1800% ou até pelo menos 2000% em relação a seu volume inicial sem restrição. O mais preferivelmente, a composição pode expandir-se totalmente sem restrição. No processo de expansão livre, a reticulação portanto ocorre simultaneamente com a expansão, já que a composição está livre para expandir-se no momento em que a reação de reticulação estiver ocorrendo. Esse processo de expansão livre difere de processos tais como o de formação de espuma por extrusão ou de blocos de espuma, nos quais a composição aquecida é mantida sob pressão suficiente para evitar sua expansão até que a resina torne-se reticulada e a resina reticulada passe pela matriz da extrusora ou seja liberada para iniciar a "formação explosiva da espuma". A cronometragem das etapas de reticulação e expansão é muito mais crítica num processo de expansão livre do que num processo como o de extrusão, no qual a expansão pode ser retardada mediante aplicação de pressão até que se produza reticulação suficiente no polímero. A capacidade de produzir espuma altamente expandida de homopolímeros ou interpolímeros de etileno com outra α -olefina ou um monômero de dieno ou trieno não conjugado

num processo de expansão livre é surpreendente.

A composição de poliolefina expandida pode ser principal de célula aberta, principalmente de célula fechada, ou ter qualquer combinação de células abertas e fechadas.

5 Para muitas aplicações, a baixa absorção de água é um atributo desejado da composição expandida. Preferivelmente absorve não 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 da General
10 Motors, Teste de Absorção de Água para Adesivos e Selantes (Janeiro de 1992).

A composição de poliolefina expandida exhibe excelente capacidade de atenuar som em frequências na faixa normal de audição humana. Um método apropriado para avaliar as
15 propriedades de atenuação acústica de um polímero expandido é através do teste de perda de inserção. O teste provê uma câmara de reverberação e uma câmara semiecólica, separadas por uma parede com um canal de 3" x 3" x 10" (7,5 x 7,5 x 25mm) conectando as câmaras. Uma
20 amostra de espuma é cortada para preencher o canal e nele inserida. Um sinal de ruído branco é introduzido na câmara de reverberação. Os microfones medem a pressão sonora na câmara de reverberação e na câmara semiecólica. A diferença na pressão sonora nas câmaras é utilizada
25 para calcular a perda de inserção. Utilizando-se este método de teste, a composição expandida tipicamente provê uma perda de inserção de 20 dB em toda a faixa de frequência de 100 a 10.000 Hz. Esse desempenho numa ampla faixa de frequência é totalmente incomum e compara-se
30 muito 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
35 como sistemas de pavimentação, sistemas de controle acústico e de vibração, brinquedos, artigos esportivos, utensílios, uma variedade de aplicações automotivas,

produtos para jardinagem e gramado, artigos de vestuário para proteção pessoal, roupas, calçados, cones sinalizadores de tráfego, utilidades domésticas, lençóis, membranas barreira, tubulação e mangueiras, extrusões de perfis, vedações e gaxetas, estofamentos, malas, fitas e similares.

Aplicações de interesse específico são as aplicações de vedação e isolamento (acústicas, de vibração e/ou térmicas), especialmente na indústria de transporte terrestre (especialmente automotivo). A composição da invenção é prontamente depositada numa cavidade que necessite de vedação e/ou isolamento, e expandida no local até preencher parcial ou totalmente a cavidade. "Cavidade" no presente contexto, significa apenas algum espaço que deve ser preenchido com um material de reforço ou isolamento. Nenhum formato específico é sugerido ou pretendido. Porém, a cavidade deve ser tal que a composição possa se expandir livremente em pelo menos um sentido conforme anteriormente descrito. Preferivelmente, a cavidade é aberta para a atmosfera para evitar acúmulo significativo de pressão na cavidade à medida que se processa a expansão.

Exemplos de estruturas veiculares que são convenientemente vedadas ou isoladas utilizando a invenção incluem tubos e canais de reforço, painéis laterais inferiores, cavidades para coluna, cavidades para lanterna traseira, colunas-C superiores, colunas-C inferiores, longarinas de carga dianteira, ou outras peças ocas. A estrutura pode ser composta por diversos materiais, incluindo metais (tais como aço laminado a frio, superfícies galvanizadas, superfícies galvanizadas e recozidas, galvanização aluminizada, revestimentos "Galfan" e similares), cerâmicas, vidro, termoplásticos, resinas termofixas, superfícies pintadas e similares. Estruturas de interesse particular são as eletrodepositadas antes ou após a composição da invenção ser introduzida na cavidade. Em tais casos, a expansão da

composição pode ser conduzida simultaneamente com a cura por cozimento da eletrodeposição.

As composições utilizadas para essas aplicações automotivas são vantajosamente expansíveis em toda a
5 faixa de temperatura de 150 a 210°C, de forma que não são necessárias formulações múltiplas para temperaturas de cozimento diferentes comumente utilizadas. As composições especialmente preferidas atingem a expansão sob condições de até pelo menos 1500% em relação a seu volume inicial
10 no prazo de 10 a 40 minutos, especialmente no prazo de 10 a 30 minutos.

A composição da invenção tende menos a vaziar durante a etapa de expansão térmica. Como resultado, a composição não tende a escoar para o fundo da cavidade durante a
15 etapa de expansão. Devido a isto, a composição é prontamente adaptável a aplicações em que somente uma porção de uma cavidade necessita de reforço ou isolamento. Em tais casos, a composição não expandida é aplicada apenas àquela porção da cavidade quando
20 necessário, e posteriormente expandida no lugar. Se necessário, a composição não expandida pode ser afixada num local específico dentro da cavidade através de uma variedade de suportes, fixadores e similares, que podem ser, por exemplo, mecânicos ou magnéticos. Exemplos de
25 tais fixadores incluem lâminas, pinos, pinos de pressão, grampos, presilhas, bem como fixadores ajustados por compressão. A composição não expandida pode ser facilmente extrudada ou de outra forma moldada de forma a ser prontamente afixada a tal suporte ou fixador. Pode
30 ser moldada por fundição sobre tal suporte ou fixador. A composição não expandida pode, em vez disso, ser moldada de forma a se auto-reter dentro de um local específico na cavidade. Por exemplo, a composição não expandida pode ser extrudada ou moldada com saliências ou ganchos que
35 permitam que a mesma seja afixada a um local específico no interior da cavidade.

Os exemplos a seguir são providos para ilustrar a

invenção, não pretendendo, porém, restringir a invenção. Todas as partes e porcentagens são em peso, salvo se indicado de outra forma.

Exemplo 1

5 69 partes de um LDPE 0,918, 2,3 MI (LDPE 621i, da Dow Chemical) são aquecidas num Misturador Haake 600 por 5 minutos a 115°C, com agitação a 30 rpm. 20 partes de azodicarbonamida (Celogen AZ-130, da Crompton Industries) e 8 partes de óxido de zinco são adicionadas e misturadas
10 por 30 minutos com agitação contínua a 30 rpm. 3 partes de uma solução a 40% de peróxido de dicumila (Perkadox®40-BPd da Akzo Nobel) são então adicionadas e misturadas conforme anteriormente citado. A mistura é então removida e deixada esfriar até temperatura
15 ambiente. Após o resfriamento, obtém-se uma composição sólida. Amostras da composição são moldadas por compressão em moldes de janela a 110°C por 10 minutos com pressão aplicada não mensurável. A espessura das moldagens é de 0,5 polegadas (12,5 mm).

20 Uma amostra da composição moldada é cortada em triângulo equilátero cujos lados têm 4 polegadas (10 mm) de comprimento. O triângulo é inserido no fundo da coluna de metal de formato triangular. As paredes da coluna são revestidas com uma composição aplicada por
25 eletrodeposição. A seção transversal triangular da coluna quase ajusta-se às dimensões do pedaço cortada da composição de poliolefina expansível, de forma que toda a expansão da composição fique para cima. A coluna é então colocada num forno a 160°C por 30 minutos para expansão
30 da composição de poliolefina, e posteriormente resfriada até temperatura ambiente. A composição de eletrodeposição também dura durante a etapa de aquecimento.

A expansão é determinada medindo-se a altura da composição expandida e comparando-se a altura com a
35 espessura do triângulo não expandido. O material se expande livremente durante a etapa de cura até cerca de 2800% de sua espessura inicial.

A coluna contendo o material expandido é testada quanto à adesão após ciclagem ambiental. A ciclagem ambiental consiste de 5 ciclos como segue: exposição de 16 horas a 79°C, 24 horas a 38°C e 100% de umidade relativa, e 3 horas a 29°C. A coluna é então desconstruída e as paredes afastadas da composição expandida. A espuma exibe falha coesiva, o que é desejado neste teste.

O VOC é medido na espuma expandida de acordo com EPA 24B/AST, 2369. Nenhum VOC foi detectado.

10 Uma amostra da espuma expandida foi imersa em água por 4 horas a -22°C, de acordo com o Protocolo GM9640P da General Motors, Teste de Absorção de Água para Adesivos e Selantes (Janeiro de 1992). A amostra absorve 29% de seu peso em água.

15 Uma amostra da espuma expandida é testada no teste de perda de inserção acima descrito. Os resultados do teste são mostrados graficamente na Figura 1. A espuma provê uma perda de inserção na faixa de 10-15 decibéis acima da faixa de frequência de cerca de 100 a 400 Hertz, e uma perda de inserção de cerca de 24-50 db numa faixa de frequência de cerca de 400 a 10.000 hertz.

Exemplos 2 e 3

As composições de poliolefina expansível são preparadas com os seguintes componentes:

Componente	Partes em Peso	
	Exemplo 2	Exemplo 3
LDPE ¹	55,7	60,7
Peróxido de dicumila ²	2,5	2,5
Azodicarbonamida ³	20	20
Óxido de zinco	15	8
Mistura de óxido de zinco/estearato de zinco ⁴	0	7
Interpolímero de etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila ⁵	5	0
Mistura antioxidante ⁶	1,8	1,8

25 ¹621i da Dow Chemical.

²Perkadox BCX-40BP da Akzo Nobel

³AZ130 da Crompton Industries

⁴Zinstabe 2426 da Hoarsehead Corp., Monaca, PA.

⁵Elvaloy 4170 da DuPont

⁶Uma mistura de antioxidantes de fenol impedido, fosfito e amina impedida.

5 Os Exemplos 2 e 3 são preparados separadamente aquecendo-se o LDPE e o interpolímero de etileno/acrilato de butila/metacrilato de glicidila (LDPE 621i, da Dow Chemical) num Misturador Haake 600 por 5 minutos a 115°C com agitação a 30 rpm. A azodicarbonamida, óxido de zinco
10 e a mistura de óxido de zinco/estearato de zinco são adicionados e misturados por 30 minutos com agitação contínua a 30 rpm. O peróxido de dicumila e a mistura antioxidante são então adicionados e misturados conforme anteriormente descrito. A mistura é então removida e
15 deixada esfriar até temperatura ambiente.

Porções da composição expansível dos Exemplos 2 e 3 são cortadas em triângulos conforme descrito no Exemplo 1, e separadamente expandidas na coluna triangular descrita no Exemplo 1. Expansões em duplicata são feitas em cada
20 Exemplo 2 e 3, uma vez a 150°C e uma vez a 205°C. A 150°C, tanto o Exemplo 2 como o Exemplo 3 expande-se até 3000-3100% em relação a seu volume inicial. A 205°C, o Exemplo 2 expande-se até 2800% em relação a seu volume inicial e o Exemplo 3 expande-se até 3000%. Esses resultados
25 indicam que essas composições são apropriadas para uso numa ampla faixa de temperaturas de cura. Isso é significativo na indústria automotiva, na qual são utilizadas diversas temperaturas de cozimento por eletrodeposição. A capacidade de essas composições
30 expandirem-se numa faixa de temperaturas permite eliminar a necessidade de formular especialmente as composições para diferentes temperaturas de cozimento por eletrodeposição.

A perda de inserção é medida para o Exemplo 2 utilizando
35 o método descrito anteriormente. Os resultados são mostrados graficamente na Figura 2. A perda de inserção excede 20 decibéis em todas as frequências abaixo de

cerca de 300 hertz, e excede 30 decibéis em frequências entre 300 e 10.000 hertz.

Exemplos 4-8

Os Exemplos 4-8 são preparados da mesma forma que o Exemplo 1, exceto que os níveis de óxido de zinco e de peróxido de dicumila variam como segue:

Exemplo No.	% em peso óxido de zinco	% em peso de peróxido de dicumila
4	12,5	3
5	15	3,5
6	10	3,5
7	10	2,5
8	10	3

As amostras de cada composição são moldes por compressão conforme descrito no Exemplo 1, e cortadas em seções de 1,5" x 1" x 0,5" (37 x 25 x 12,5 mm). As seções em duplicata de cada um dos Exemplos 2 e 4-8 são cozidas em 10 painéis de alumínio a 150°C, 160°C e 205°C para determinar a expansão que é obtida em cada temperatura. O tempo necessário para início da expansão a 150°C é também determinado. Os resultados constam da tabela seguinte.

Ex. No.	% Peso ZnO	% Peso peróxido dicumila	Tempo expansão (min) a 150oC	% Expansão		
				150°C	160°C	205°C
2	15	2,5	20	2900	2900	1700
4	12,5	3	21	2700	3100	1800
5	15	3,5	19	3000	2900	1500
6	10	3,5	26	2100	3100	1600
7	10	2,5	24	2300	3100	2400
8	10	3	25	3500	3600	2000

REIVINDICAÇÕES

1. Método para aplicar uma composição termicamente expansível, caracterizado pelo fato de compreender:

- 1) inserir uma composição poliolefínica sólida, 5 termicamente expansível numa cavidade,
- 2) aquecer a composição poliolefínica termicamente expansível na cavidade, a uma temperatura suficiente para expandir e reticular a composição poliolefínica, e
- 3) permitir que a composição poliolefínica expanda-se 10 livremente para formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade, sendo que as etapas 2) e 3) são conduzidas de forma tal que a composição de poliolefina termicamente expansível não seja mantida sob pressão superatmosférica ou outra 15 restrição física em pelo menos um sentido à medida em que é trazida para uma temperatura suficiente para iniciar a reticulação e ativar o agente de expansão, sendo que a reticulação ocorre simultaneamente com a expansão, e sendo que a composição de poliolefina termicamente 20 expansível compreende ainda
 - a) de 35 a 99,5%, com base no peso da composição, de (1) um homopolímero de etileno reticulável, (2) um interpolímero de etileno reticulável e pelo menos uma α -olefina C_{3-20} ou comonômero de dieno ou trieno não- 25 conjugado, (3) um homopolímero ou interpolímero de etileno reticulável e pelo menos uma α -olefina C_{3-20} contendo grupos silano hidrolisáveis, ou (4) uma mistura de dois ou mais dos anteriormente citados, o homopolímero, interpolímero ou a mistura tendo um índice 30 de fusão de 0,05 a 500g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D1238 sob condições de 190°C/2,16 kg de carga;
 - b) de 0 a 7% em peso, com base no peso da composição, de um reticulador termoativado para o componente a), dito 35 reticulador sendo ativado quando aquecido a uma temperatura de pelo menos 120°C, porém não superior a 300°C;

- c) de 1 a 25%, com base no peso da composição, de um agente de expansão termoativado que é ativado quando aquecido a uma temperatura de pelo menos 120°C, porém não superior a 300°C;
- 5 d) de 0 a 20%, com base no peso da composição, de um acelerador para o agente de expansão;
- e) de 0 a 25%, com base no peso da composição, de um copolímero de etileno e de pelo menos um comonômero contendo oxigênio; e
- 10 f) de 0 a 20%, com base no peso da composição, de pelo menos um antioxidante.
2. Método, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de a etapa de expansão térmica ser conduzida aquecendo-se a composição poliolefínica a uma temperatura
- 15 de 140 a 220°C.
3. Método, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de na etapa 2) a composição expandir-se até pelo menos 1000% de seu volume inicial.
4. Método, de acordo com a reivindicação 3, caracterizado
- 20 pelo fato de a composição conter de 0,5 a 7% do componente b).
5. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de na etapa 2) a composição expandir-se até pelo menos 1500% de seu volume inicial.
- 25 6. Método, de acordo com a reivindicação 4, caracterizado pelo fato de o agente de expansão decompor-se quando ativado para liberar nitrogênio, dióxido de carbono ou gás de amônia.
7. Método, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado
- 30 pelo fato de o componente a) ser LDPE.
8. Método, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente a) ser de 0,05 a 50g/10 minutos, quando medido de acordo com ASTM D 1238, sob condições de 190°C/2,16 kg de carga.
- 35 9. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o índice de fusão do componente a) ser de 0,2 a 50g/10 minutos, quando medido de acordo com ASTM D

1238, sob condições de 190°C/2,16 kg de carga.

10. Método, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de o agente reticulador ser um composto de peróxido, peroxiéster ou peroxicarbonato.

5 11. Método, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de o agente reticulador ser peróxido de dicumila.

10 12. Método, de acordo com a reivindicação 11, caracterizado pelo fato de o agente de expansão ser azodicarbonamida.

13. Método, de acordo com a reivindicação 12, caracterizado pelo fato de o acelerador ser óxido de zinco ou uma mistura de óxido de zinco e pelo menos um carboxilato de zinco.

15 14. Método, de acordo com a reivindicação 13, caracterizado pelo fato de conter de 2 a 7%, com base no peso da composição, do componente e), e o comonômero contendo oxigênio ser um acrilato de alquila, um metacrilato de alquila, um acrilato de hidroxialquila, um
20 metacrilato de hidroxialquila, acetato de vinila, um acrilato de glicidila, ou um metacrilato de glicidila.

15. Método, de acordo com a reivindicação 14, caracterizado pelo fato de conter ainda pelo menos um antioxidante.

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

30 17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto ser revestida/o com um revestimento curável por cozimento, e a etapa de termoexpansão ser conduzida à medida que o revestimento curável por cozimento é curado.

35 18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto incluir um tubo de reforço, um canal de reforço, um painel lateral inferior, uma cavidade para

coluna, ou uma longarina de carga dianteira.

19. Composição poliolefínica termicamente expansível, caracterizado pelo fato de compreender:

- 1) inserir uma composição poliolefínica sólida, termicamente expansível numa cavidade e
- 2) executar uma etapa de termoexpansão aquecendo a composição poliolefínica termicamente expansível na cavidade a uma temperatura suficiente para expandir a composição poliolefínica e formar uma espuma que preencha pelo menos uma porção da cavidade, sendo que as etapas 2) e 3) são conduzidas de forma tal que a composição poliolefínica termicamente expansível não seja mantida sob pressão superatmosférica ou outra restrição física em pelo menos um sentido, à medida que é trazida para uma temperatura suficiente para iniciar a reticulação e ativar o agente de expansão, e a reticulação ocorre simultaneamente com a expansão, sendo que a composição poliolefínica termicamente expansível é um sólido a 22°C e que compreende:
 - a) de 40 a 80,75%, com base no peso da composição, de uma resina de LDPE tendo um índice de fusão de 0,1 a 50g/10 minutos quando medido de acordo com ASTM D 1238 sob condições de 190°C, 2,16 kg de carga,
 - b) de 8 a 25%, com base no peso da composição, de azodicarbonamida;
 - c) de 0,2 a 5% em peso, com base no peso da composição, de um peróxido orgânico que se decompõe a uma temperatura de 120°C a 300°C;
 - d) de 8 a 20%, com base no peso da composição, em peso de óxido de zinco ou uma mistura de óxido de zinco e de pelo menos um carboxilato de zinco;
 - e) de 2 a 7%, com base no peso da composição, de um copolímero de etileno e pelo menos um comonômero contendo oxigênio; e
 - f) de 0,25 a 3 partes, com base no peso da composição, de pelo menos um antioxidante.

20. Composição, de acordo com a reivindicação 19,

caracterizada pelo fato de a cavidade estar contida numa peça, conjunto ou subconjunto de um veículo automotivo.

21. Composição, de acordo com a reivindicação 20, caracterizada pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto ser revestida/o com um revestimento curável por cozimento, e a etapa de termoexpansão ser conduzida à medida que o revestimento curável por cozimento é curado.

22. Composição, de acordo com a reivindicação 21, caracterizada pelo fato de a peça, conjunto ou subconjunto incluir um tubo de reforço, um canal de reforço, um painel lateral inferior, uma cavidade para coluna, ou uma longarina de carga dianteira.

1/2

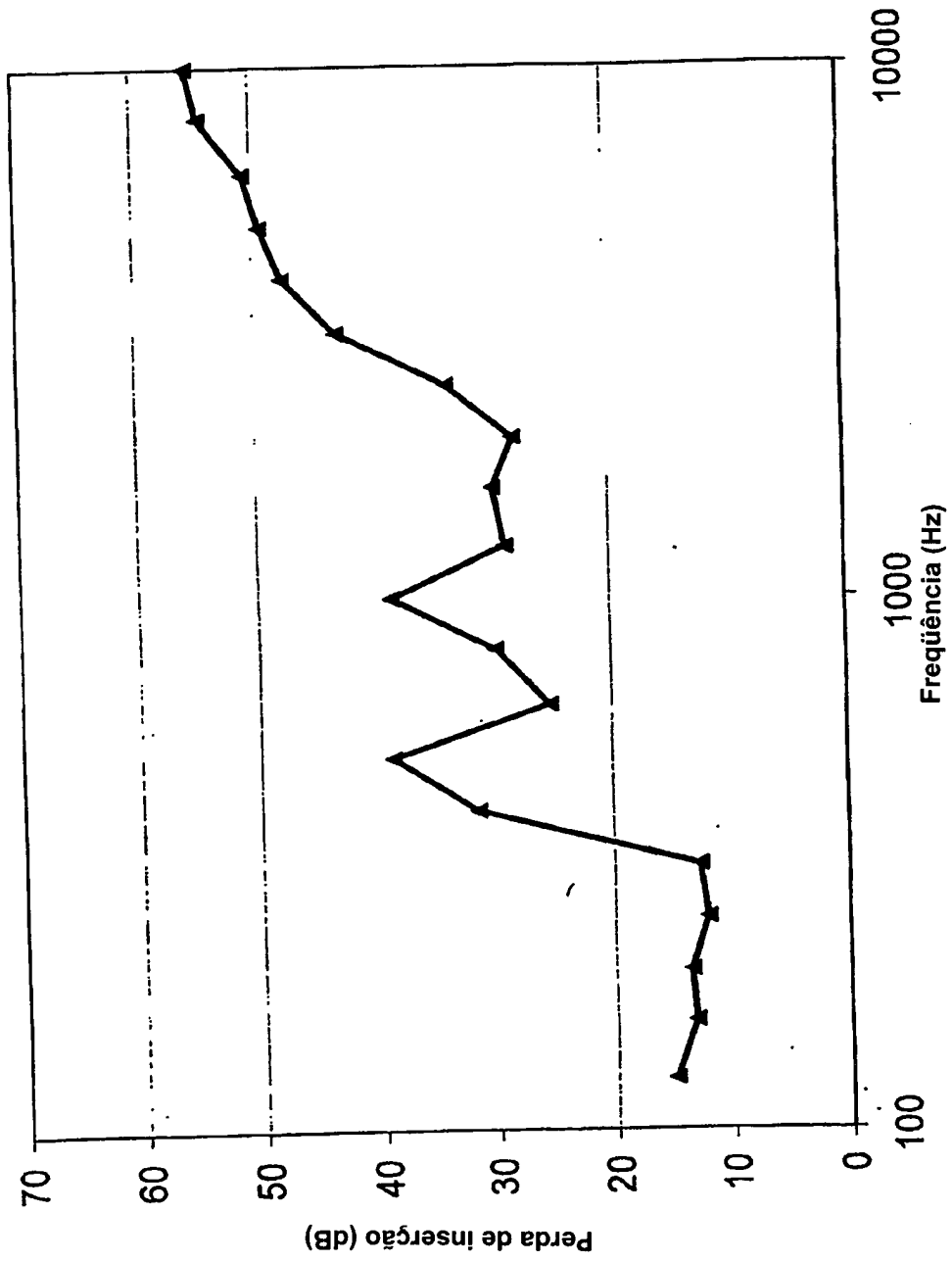


FIG.1

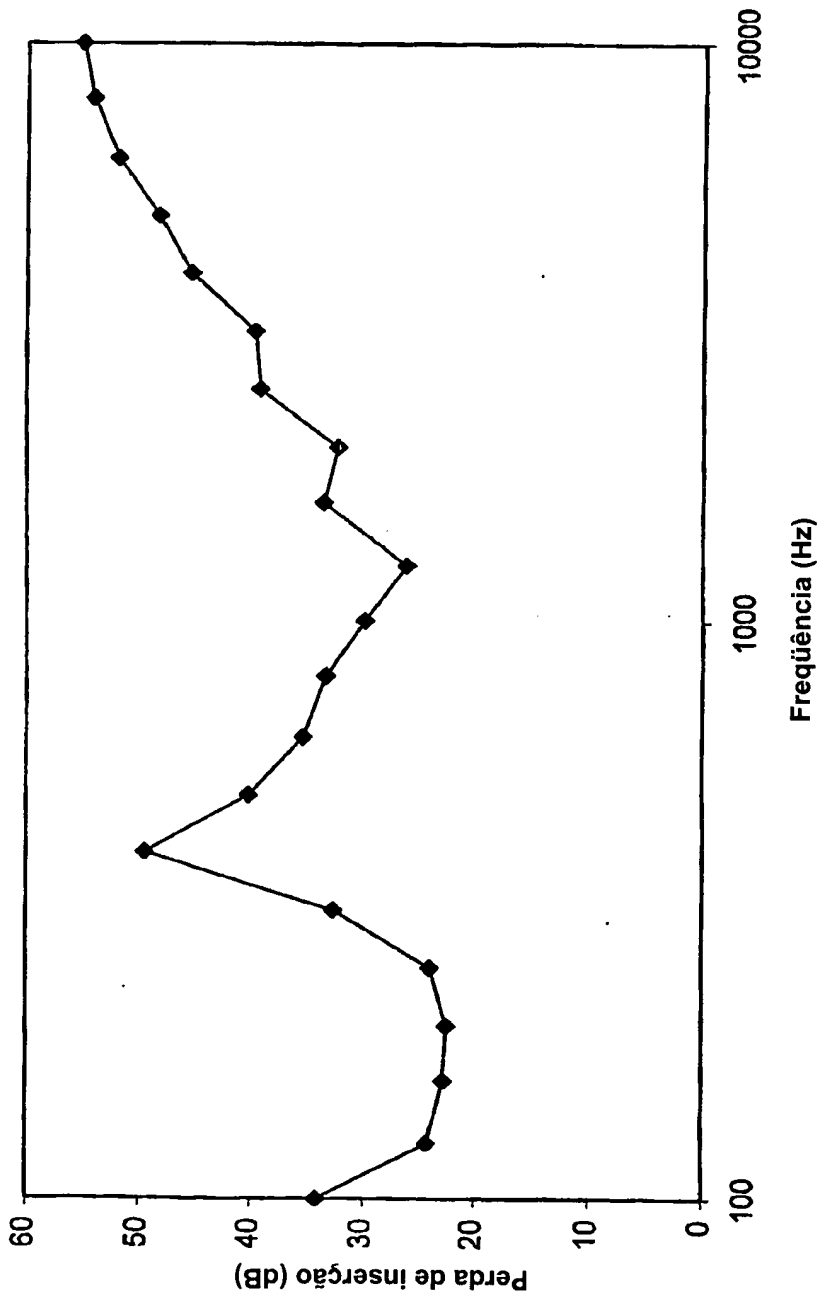


FIG.2

RESUMO

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

5 São descritas composições poliolefínicas que se expandem livremente para formar espumas estáveis. As composições incluem pelo menos um agente de expansão termoativado e tipicamente incluem pelo menos um reticulador termoexpandido. As composições são eficazes como selantes
10 e para isolamento acústico/de vibração em aplicações automotivas.