



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

(11) BR 112016020830-7 B1



(22) Data do Depósito: 09/03/2015

(45) Data de Concessão: 17/08/2021

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA HETEROFÁSICA MODIFICADA E MÉTODO DE PREPARAÇÃO

(51) Int.Cl.: C08K 5/32; C08L 23/10.

(30) Prioridade Unionista: 14/03/2014 US 61/953,261.

(73) Titular(es): MILLIKEN & COMPANY.

(72) Inventor(es): JOSEPH J. PETERSON; SCOTT R. TRENOR; JASON D. SPRINKLE.

(86) Pedido PCT: PCT US2015019410 de 09/03/2015

(87) Publicação PCT: WO 2015/138300 de 17/09/2015

(85) Data do Início da Fase Nacional: 09/09/2016

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA HETERO- FÁSICA MODIFICADA. A presente invenção refere-se a um método de criação de uma composição de poliolefina heterofásica modificada, através do qual uma composição de poliolefina com ao menos duas fases é processada com um gerador de radicais livres, tal como um peróxido, e um agente de compatibilização caracterizado por ao menos um radical nitróxido e ao menos uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical. As composições de poliolefina heterofásicas modificadas com taxas de fluidez aumentadas, resistência ao impacto, e claridade, que incorporam o agente de compatibilização, também estão incluídas dentro do escopo da invenção.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para
**"COMPOSIÇÃO DE POLIOLEFINA HETEROFÁSICA MODIFICADA
E MÉTODO DE PREPARAÇÃO".**

Campo Técnico da Invenção

[0001] A presente invenção refere-se a uma composição de poliolefina heterofásica que tem uma taxa de fluidez, bem como alta resistência ao impacto e uma maior claridade. De particular interesse são os copolímeros de polipropileno modificados contra impacto.

Antecedentes da Invenção

[0002] A taxa de fluidez (MFR) de uma resina polimérica é uma função do seu peso molecular. Em geral, aumentar a taxa de fluidez permite que a resina seja processada a temperaturas mais baixas e preencha geometrias complexas. Vários métodos de técnica anterior de aumentar a taxa de fluidez envolvem a mistura por fusão da resina em uma extrusora com um composto capaz de gerar radicais livres, tal como um peróxido. Quando isto é feito, o peso molecular médio ponderal do polímero é reduzido e a MFR é aumentada. Aumentar a taxa de fluidez através da diminuição do peso molecular do polímero de poliolefina, no entanto, revelou em muitos casos, ter um efeito prejudicial sobre a resistência do polímero modificado.

[0003] Mestanza e outros - US 6.020.437 descreve um método para melhorar as propriedades reológicas de polímeros de polipropileno através da mistura por fusão do polipropileno com (a) um composto funcional tendo ao menos 2 grupos acrilato, (b) um composto de sulfeto de tiourama, e (c) um composto capaz de gerar radicais livres.

[0004] Bertin e outros - US 6.620.892 descreve um método de modificar uma resina de copolímero ou homopolímero de polipropileno, para aumentar o fluxo de massa fundida enquanto preserva a resistência da resina polimérica, através da mistura por fusão da

resina, um radical livre estável selecionado a partir de radicais nitroxila compreendendo ao menos um grupo = N-O, e um composto de peróxido (gatilho), na ausência de um monômero funcional.

[0005] Onoi e outros - US 7.019.086, Ashiura e outros - US 7.196.144, e Ashiura e outros - US 7.772.325, todas atribuídas a Yokohama Rubber Co., Ltd., descrevem métodos para modificar um elastômero para melhorar a sua capacidade de ligação, reagindo o elastômero com um composto capaz de formar um radical livre estável, na presença de um iniciador de radical livre, tal como um peróxido. Exemplos de tais compostos de radicais livres estáveis incluem radicais nitróxido, radicais hidrazila, radicais arilóxi e radicais tritila.

[0006] Caronia e outros - Publicação US 2007/0145625 - descrevem um processo para reticular um polímero após ele ter sido formado em um artigo. O polímero reticulável de radical livre é à base de hidrocarbonetos. O agente de reticulação de radical livre pode ser selecionado a partir de (i) radicais livres orgânicos estáveis derivados de amina impedida, (ii) iniferters, (iii) compostos organometálicos, (iv) radicais arila azooxi, e (v) compostos nitrosos, preferencialmente um bis-TEMPO ou 4-hidróxi-TEMPO.

[0007] Horst e outros - US 8.618.224 B2 descreve um processo de quebra de viscosidade para polipropileno, copolímeros de polipropileno e blendas de polipropileno. A quebra de viscosidade do polímero é conduzida, por exemplo, em uma extrusora, na presença de um iniciador (por exemplo, peróxido) e um "agente de transferência de cadeia". Os agentes de transferência de cadeia adequados são tióis, dissulfetos, ésteres de ácido fosforoso, fosfinas, iodetos orgânicos, cloretos orgânicos, ésteres de ácido propiônico, aldeídos e aminas terciárias.

[0008] Pham e outros - EP 1 391 482 B1 - descrevem uma

composição de poliolefina compreendendo um copolímero heterofásico reativamente modificado obtido através da fusão do copolímero heterofásico com um peróxido orgânico e um monômero bifuncionalmente insaturado, tal como butadieno.

Sumário da Invenção

[0009] As composições de poliolefina heterofásicas, tais como copolímeros de impacto de polipropileno, fornecem alta resistência ao impacto, especialmente em temperaturas subambientais. As composições de poliolefina heterofásicas são úteis em uma ampla gama de artigos domésticos e industriais, incluindo peças automotivas, eletrodomésticos, tampas, fechamentos e recipientes. Uma desvantagem das composições de poliolefina heterofásicas, em geral, e copolímeros de impacto de polipropileno, em particular, no entanto, tem sido a sua taxa de fluidez relativamente baixa. Os métodos convencionais de aumentar a MFR dos polímeros, tais como técnicas de quebra de viscosidade iniciada por peróxido, reduzem drasticamente o seu desempenho de impacto.

[00010] Foi descoberto que, em certos sistemas de poliolefina heterofásicos, a incorporação de um agente de compatibilização caracterizado por (i) ao menos um radical nitróxido ou uma porção capaz de produzir ao menos um radical nitróxido enquanto está sendo misturado por fusão com a composição de polímero de poliolefina heterofásica; e (ii) ao menos uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical, pode melhorar o efeito prejudicial na resistência ao impacto e, em alguns casos, até mesmo melhorar a resistência ao impacto de polímeros de poliolefina heterofásicos, quando tais polímeros são submetidos a técnicas de quebra de viscosidade.

[00011] As composições de polímero de interesse tipicamente têm uma MFR inferior a 200 g/10 min. Com a presente invenção é possível

(i) aumentar a MFR, minimizando a redução da resistência ao impacto da composição de polímero que normalmente acompanha o aumento da MFR e/ou (ii) melhorar a resistência ao impacto, enquanto mantendo ou aumentando a MFR. Em certas modalidades da invenção é possível aumentar a MFR e melhorar a resistência ao impacto da composição de polímero. Além disso, os agentes de compatibilização da invenção revelaram aumentar drasticamente a claridade das composições de poliolefina heterofásicas.

Breve Descrição dos Desenhos

[00012] A Figura 1 é um gráfico de barras que mostra a alteração na MFR de um copolímero de impacto de propileno, com 500 ppm de um peróxido orgânico, em diferentes níveis de carregamento do agente de compatibilização.

[00013] A Figura 2 é um gráfico de barras que mostra a alteração na MFR de um copolímero de impacto de propileno, com 1000 ppm de um peróxido orgânico, em diferentes níveis de carregamento do agente de compatibilização.

[00014] A Figura 3 é um gráfico de barras que mostra a alteração na Resistência ao Impacto Izod (23° C) de um copolímero de impacto de propileno, com 500 ppm de um peróxido orgânico, em vários níveis de carregamento do agente de compatibilização.

[00015] A Figura 4 é um gráfico de barras que mostra a alteração na Resistência ao Impacto Izod (23° C) de um copolímero de impacto de propileno, com 1.000 ppm de um peróxido orgânico, em vários níveis de carregamento do agente de compatibilização.

[00016] A Figura 5 é um gráfico de Resistência ao Impacto Izod (23° C) versus a MFR de um copolímero de impacto de propileno, em que tanto os Exemplos 1-6 quanto os Exemplos Comparativos C1-C6 são representados.

[00017] A Figura 6 é um gráfico de curvas de cromatografia de

permeação em gel indicando a distribuição de peso molecular (tempo de retenção aumenta à medida que o peso molecular diminui) para a resina de poliolefina heterofásica não modificada, a resina tratada com apenas peróxido, e as resinas modificadas dos Exemplos 1 e 2.

[00018] A Figura 7 é um gráfico das curvas de cromatografia de permeação em gel indicando a distribuição de peso molecular (tempo de retenção aumenta à medida que o peso molecular diminui) para a resina de poliolefina heterofásica não modificada, a resina tratada com apenas peróxido, e as resinas dos Exemplos Comparativos C1 e C2.

[00019] A Figura 8 é um gráfico de curvas de cromatografia de permeação em gel indicando a distribuição de peso molecular (tempo de retenção aumenta à medida que o peso molecular diminui) para a resina heterofásica modificada do Exemplo 2 e a resina do Exemplo Comparativo 2.

[00020] A Figura 9 é um gráfico de curvas de cromatografia de permeação em gel indicando a distribuição de peso molecular (tempo de retenção aumenta à medida que o peso molecular diminui) para a resina de poliolefina polipropileno (não heterofásico) não modificada, a resina tratada com apenas peróxido, e as resinas dos Exemplos Comparativos C7 e C8.

Descrição Detalhada da Invenção

[00021] Sem limitar o escopo da invenção, as modalidades e características preferenciais são apresentadas a seguir. Todas as patentes dos Estados Unidos, que são citadas na especificação, são aqui incorporadas por referência. A menos que de outra forma indicado, as condições são de 25° C, 1 atmosfera de pressão e 50% de umidade relativa, as concentrações são expressas em peso, o peso molecular é baseado no peso de peso molecular médio ponderal, e os hidrocarbonetos alifáticos e radicais dos mesmos são de um a doze átomos de carbono de comprimento. O termo "polímero", como

utilizado no presente pedido de patente, denota um material que tem um peso molecular médio ponderal (M_w) de ao menos 5.000. O termo "copolímero" é usado no seu sentido mais amplo para incluir polímeros contendo duas ou mais unidades monoméricas diferentes, tais como terpolímeros, e a menos que indicado de outra forma, inclui copolímeros aleatórios, em bloco, e estatísticos. A concentração de etileno ou de propileno em uma fase particular ou na composição heterofásica é baseada no peso de unidades de etileno reagidas ou unidades de propileno em relação ao peso total de polímero de poliolefina na composição de fase ou heterofásica, respectivamente, excluindo quaisquer cargas ou outros aditivos não poliolefina. A concentração de cada fase na composição de polímero heterogênea geral é baseada no peso total de polímeros de poliolefina na composição heterofásica, excluindo quaisquer cargas ou outros aditivos ou polímeros não poliolefina.

Polímeros

[00022] Os polímeros de poliolefina heterofásicos em questão que podem ser vantajosamente modificados de acordo com a presente invenção são caracterizados por ao menos duas fases distintas - uma fase de polímero de propileno compreendendo polímeros de propileno selecionados a partir de homopolímeros de polipropileno e copolímeros de propileno e até 50% em peso de etileno e/ou C_4 - C_{10} α -olefinas e uma fase de polímero de etileno compreendendo polímeros de etileno selecionados a partir de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e C_3 - C_{10} α -olefinas. O teor de etileno da fase de polímero de etileno é ao menos 8% em peso. Quando a fase de etileno é um copolímero de etileno e C_3 - C_{10} α -olefinas, o teor de etileno da fase de etileno pode variar de 8 a 90% em peso. Em uma modalidade da invenção, o teor de etileno da fase de etileno é de ao menos 50% em peso. Tanto a fase de polímero de propileno quanto a

fase de polímero de etileno podem formar a fase contínua e a outra formará a fase discreta ou dispersa. Por exemplo, a fase de polímero de etileno pode ser a fase descontínua e a fase de polímero de polipropileno pode ser a fase contínua. Em uma modalidade da invenção, o teor de propileno da fase de polímero de propileno é maior do que o teor de propileno da fase de polímero de etileno.

[00023] As concentrações relativas da fase de polímero de propileno e da fase de polímero de etileno podem variar dentro de uma ampla gama. A título de exemplo, a fase de polímero de etileno pode compreender de 5 a 80% em peso do total de polímero de propileno e polímero de etileno na composição e a fase de polímero de propileno pode compreender de 20 a 95% em peso do total de polímero de propileno e polímero de etileno na composição.

[00024] Em várias modalidades da invenção, (i) o teor de etileno pode variar de 5 a 75 em peso, ou mesmo 5 a 60 em peso, com base no teor total de polímero de propileno e de polímero de etileno na composição heterofásica, (ii) a fase de polímero de etileno pode ser um elastômero etileno-propileno ou etileno-octeno, e/ou (iii) o teor de propileno da fase de polímero de propileno pode ser de 80% em peso ou maior.

[00025] A presente invenção é particularmente útil na modificação de copolímeros de impacto de polipropileno. O copolímero de impacto pode ser caracterizado por uma fase contínua compreendendo os polímeros de polipropileno selecionados a partir de homopolímeros de polipropileno e copolímeros de propileno e até 50% em peso de etileno e/ou C₄-C₁₀ α -olefinas e uma fase descontínua compreendendo polímeros de etileno elastomérico selecionados a partir de monômeros de etileno/C₃-C₁₀ α -olefina e os polímeros de etileno têm um teor de etileno de 8 a 90% em peso.

[00026] Em várias modalidades da invenção direcionadas a

copolímeros de impacto de propileno, (i) o teor de etileno da fase descontínua pode ser de 8 a 80% em peso, (ii) o teor de etileno da composição heterofásica pode ser de 5 a 30% em peso, com base nos polímeros de propileno e polímeros de etileno totais na composição; (lii) o teor de propileno da fase contínua pode ser de 80% em peso ou mais e/ou (iv) a fase descontínua pode ser de 5 a 35% em peso dos polímeros de propileno e polímeros de etileno totais na composição.

[00027] Exemplos de polímeros de poliolefina heterofásicos que podem ser modificados são copolímeros de impacto caracterizados por uma matriz de homopolímero de polipropileno relativamente rígida (fase contínua) e uma fase finamente dispersa de partículas de borracha de etileno-propileno (EPR). O copolímero de impacto de polipropileno pode ser feito em um processo de dois estágios, onde o homopolímero de polipropileno é polimerizado primeiro e a borracha de etileno-propileno é polimerizada em um segundo estágio. Alternativamente, o copolímero de impacto pode ser feito em três ou mais estágios, como é conhecido na técnica. Os processos adequados podem ser encontrados nas seguintes referências: US 5.639.822 e US 7.649.052 B2. Exemplos de processos adequados para fazer copolímeros de impacto de polipropileno são Spheripol®, Unipol®, processo Mitsui, processo Novolen, Spherizone®, Catalloy®, processo Chisso, Innovene®, Borstar®, e o processo Sinopec. Esses processos poderiam utilizar catalisadores de Ziegler-Natta ou de metalloceno homogêneos ou heterogêneos para realizar a polimerização.

[00028] A composição de polímero de poliolefina heterofásica pode ser formada através da mistura por fusão de duas ou mais composições de polímero, que formam ao menos duas fases distintas no estado sólido. A título de exemplo, a composição de poliolefina heterofásica pode compreender três fases distintas. A composição de polímero de poliolefina heterofásica pode resultar da mistura por fusão

de dois ou mais tipos de composições de poliolefina recicladas. Deste modo, a frase "proporcionando uma composição de polímero de poliolefina heterofásica", como utilizada aqui, inclui empregar uma composição de polímero de poliolefina no processo que já é heterofásico, assim como a mistura por fusão de duas ou mais composições de polímero de poliolefina durante o processo, onde as duas ou mais composições de polímero de poliolefina formam um sistema heterofásico. Por exemplo, o polímero de poliolefina heterofásica pode ser preparado através de mistura por fusão de um homopolímero de polipropileno e um copolímero de etileno/ α -olefina, tal como um elastômero de etileno/buteno. Exemplos de copolímeros apropriados seriam Engage™, Exact®, Vistamaxx®, Versify™, INFUSE™, Nordel™, Vistalon®, Exxelor™, e Affinity™. Além disso, pode-se entender que a miscibilidade dos componentes de polímero de poliolefina que formam o sistema heterofásico pode variar quando a composição é aquecida acima do ponto de fusão da fase contínua no sistema, no entanto, o sistema formará duas ou mais fases quando ele resfria e solidifica. Exemplos de composições de polímero de poliolefina heterofásicas podem ser encontrados em US 8.207.272 B2 e EP 1 391 482 B1.

[00029] Em uma modalidade da invenção, o polímero de poliolefina heterofásica a ser modificado não tem quaisquer constituintes de poliolefina com ligações insaturadas, em particular, tanto os polímeros de propileno na fase de propileno quanto os polímeros de etileno na fase de etileno são livres de ligações insaturadas.

[00030] Em outra modalidade da invenção, em adição aos componentes de polímero de propileno e de polímero de etileno, o sistema heterofásico pode incluir um elastômero, tal como copolímeros de etileno elastoméricos, copolímeros de propileno elastoméricos, copolímeros em bloco de estireno, tais como estireno-butadieno-

estireno (SBS), estireno-etileno-butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno-propileno-estireno (SEPS) e estireno-isopreno-estireno (SIS), plastômeros, terpolímeros de etileno-propileno-dieno, LLDPE, LDPE, VLDPE, polibutadieno, poli-isopreno, borracha natural, e poliolefinas amorfas. As borrachas podem ser virgens ou recicladas.

Método de processamento para formar a composição modificada

[00031] A composição de polímero de poliolefina heterofásica é modificada através da mistura da composição do polímero com um agente de compatibilização na presença de radicais livres, que foram gerados na composição.

[00032] Em uma modalidade da invenção, a composição de polímero de poliolefina heterofásica é modificada através de mistura por fusão da composição de polímero com um agente de compatibilização na presença de radicais livres, que foram gerados na composição. A etapa de mistura por fusão é conduzida sob condições tais que a composição é aquecida acima da temperatura de fusão do componente de poliolefina principal da composição e misturada enquanto no estado fundido. Exemplos de processos de mistura por fusão adequados incluem mistura por fusão, tal como em uma extrusora, moldagem por injeção, e mistura em um misturador de Banbury ou amassador. A título de exemplo, a mistura pode ser misturada por fusão a uma temperatura de 160° C a 300° C. Em particular, copolímeros de impacto de propileno podem ser misturados por fusão a uma temperatura de 180° C a 290° C. A composição de polímero (fase de polímero de propileno e fase de polímero de etileno), o agente de compatibilização e um peróxido orgânico podem ser misturados por fusão em uma extrusora, a uma temperatura acima da temperatura de fusão de todos os polímeros de poliolefina na composição.

[00033] Em outra modalidade da invenção, o polímero pode ser

dissolvido em um solvente e o agente de compatibilização adicionado à solução de polímero, e os radicais gerados na solução. Em outra modalidade da invenção, o agente de compatibilização pode ser combinado com o polímero no estado sólido e radicais livres poderiam ser gerados durante a pulverização de cisalhamento em estado sólido como descrito em *Macromolecules*, "Ester Functionalization of Polypropylene via Controlled Decomposition of Benzoin Peroxide during Solid-State Shear Pulverization" - vol. 46, pág. 7834 a 7844 (2013).

[00034] Equipamento de processamento convencional pode ser usado para misturar os polímeros de propileno, polímeros de etileno e o agente de compatibilização em conjunto em uma única etapa, na presença de radicais livres que ou são adicionados à mistura, tal como um peróxido orgânico, ou gerados no local, tal como por cisalhamento, luz UV, etc. No entanto, é também possível misturar várias combinações de componentes em múltiplas etapas e em várias sequências, e subsequentemente submeter a mistura a condições em que o agente de compatibilização reage com os polímeros de poliolefina, como aqui descrito.

[00035] Por exemplo, o agente de compatibilização e/ou o gerador de radicais livres (quando um composto químico é usado) pode ser adicionado ao polímero na forma uma composição ou composições concentradas. As composições concentradas adequadas podem compreender o agente de compatibilização e/ou o gerador de radicais livres na resina carreadora. O agente de compatibilização e/ou o gerador de radicais livres pode estar presente na composição concentrada em uma quantidade de aproximadamente 1% em peso a aproximadamente 80 % em peso com base no peso total da composição. Qualquer resina carreadora adequada pode ser utilizada nas composições concentradas, tal como qualquer polímero termoplástico adequado. Por exemplo, a resina carreadora para as

composições concentradas pode ser um polímero de poliolefina, tal como um copolímero de impacto de polipropileno, um homopolímero de polietileno, um polímero de polietileno de baixa densidade linear, uma cera de poliolefina, ou misturas de tais polímeros. A resina carreadora pode também ser um polímero de propileno ou um polímero de etileno que é o mesmo ou similar ao polímero de propileno ou polímero de etileno presente na composição de polímero de poliolefina heterofásica. Tal composição concentrada permitiria que o usuário final manipulasse a relação de polímero(s) de propileno a polímero(s) de etileno presente na composição de polímero de poliolefina heterofásica. Isto pode ser preferencial quando o usuário final precisa modificar a relação propileno para etileno de uma resina de grau comercial, a fim de alcançar o conjunto desejado de propriedades (por exemplo, equilíbrio de impacto e rigidez).

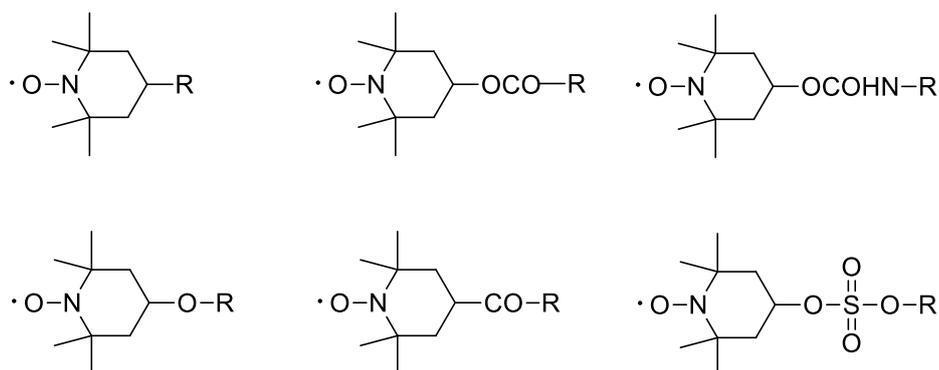
Agentes de compatibilização

[00036] O agente de compatibilização é um composto orgânico caracterizado por: (i) ao menos um radical nitróxido ou uma porção capaz de produzir ao menos um radical nitróxido enquanto está sendo misturado por fusão com a composição de polímero de poliolefina heterofásica; e (ii) ao menos uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical. De particular utilidade são os agentes de compatibilização que têm uma ligação carbono-carbono insaturada, tal como uma ligação dupla.

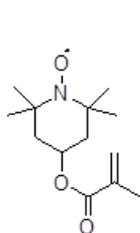
[00037] Acredita-se que na presença de um radical livre, a funcionalidade do radical nitróxido do agente de compatibilização e a funcionalidade de ligação insaturada reagem com e se ligam aos polímeros de propileno e polímeros de etileno presentes na composição. Assim, de acordo com o método da presente invenção, é possível fornecer uma composição modificada compreendendo polímeros de propileno ligados a polímeros de etileno pelo agente de

compatibilização. Em particular, acredita-se que a funcionalidade do radical nitróxido reage preferencialmente com e se liga aos polímeros de propileno na composição, e a funcionalidade de ligação insaturada preferencialmente reage com e se liga aos polímeros de etileno na composição. A modificação é responsável pelos componentes de peso molecular mais alto, isto é, maiores do que a composição não modificada ou a composição de poliolefina heterofásica somente modificada com peróxido, que foram observados quando o agente de compatibilização em questão é fornecido na mistura. A estrutura resultante compensa o deslocamento para baixo no peso molecular médio causado pela quebra de cadeias de polímero, à medida que a MFR é modificada. Adicionalmente, acredita-se que a presença de espécies de peso molecular mais alto na composição, compreendendo polímeros de polipropileno e os polímeros de etileno ligados em conjunto pelo agente de compatibilização, afeta a interface entre as fases da composição heterofásica, melhorando assim drasticamente as propriedades ópticas, como medido pela claridade.

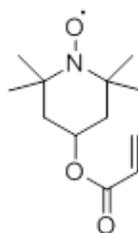
[00038] Exemplos de compostos de nitróxido que podem ser utilizados na presente invenção, já que os compostos são sintetizados ou modificados para conter ao menos uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical, podem ser encontrados em *Synthetic Chemistry of Stable Nitroxides*, L.B. Volodarski e outros, CRC Press, Inc. (1994). O composto de nitróxido pode ser um composto heterocíclico de 5 ou 6 membros, que pode incorporar o nitrogênio na estrutura de anel. Por exemplo, o agente de compatibilização pode ser baseado em 2,2,6,6-tetrametil-1-piperidiniloxi (TEMPO), tal como:



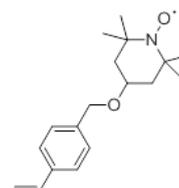
onde R é selecionado a partir de grupos insaturados capazes de passar por adição de radical livre, por exemplo, um grupo alquenila alifática ou grupo aromático alquenila substituída, tal como fenila. Em particular, o grupo alquenila pode ser de C₁ a C₁₀, mais preferencialmente C₁ a C₈, C₁ a C₆, ou C₁ a C₄. Os compostos específicos úteis na presente invenção são 4-metacrilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-óxido, ("TEMPO-Metacrilato"), 4-acrilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-óxido ("TEMPO-acrilato"), 4-((4-vinilbenzil)óxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-óxido ("TEMPO-estireno"), 4,4'-((biciclo[2.2.1] hept-5-eno-2,3-diilbis (óxi))bis (2,2,6,6-tetrametilpiperidín-1-óxido) ("Norborneno"), e N-terc-Butil- α -fenilnitrona ("Nitrona").



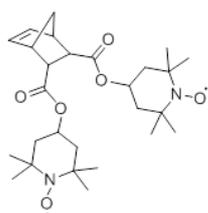
TEMPO-Metacrilato



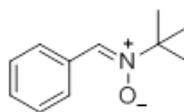
TEMPO-Acrilato



TEMPO-Estireno



Norborneno



Nitrona

[00039] A concentração do agente de compatibilização na composição pode ser variada para satisfazer os objetivos do usuário final. Por exemplo, a concentração pode ser variada de modo a alcançar um aumento desejado na MFR da composição de polímero com uma diminuição mínima (ou, potencialmente, até mesmo um aumento) na resistência do polímero, em particular, na resistência ao impacto. Em uma modalidade preferencial, o agente de compatibilização pode estar presente em uma quantidade de aproximadamente 10 ppm ou mais, aproximadamente 50 ppm ou mais, aproximadamente 100 ppm ou mais, aproximadamente 150 ppm ou mais, ou aproximadamente 200 ppm ou mais, com base no total peso da composição de polímero. Em outra modalidade preferencial, o agente de compatibilização pode estar presente em uma quantidade de aproximadamente 5% em peso (50.000 ppm) ou menos, aproximadamente 4% em peso (40.000 ppm) ou menos, aproximadamente 3% em peso (30.000 ppm) ou menos, aproximadamente 2% em peso (20.000 ppm) ou menos, aproximadamente 1% em peso (10.000 ppm) ou menos, ou aproximadamente 0,5% em peso (5.000 ppm) ou menos, com base no peso total da composição de polímero. Assim, em certas modalidades preferencial, o agente de compatibilização pode estar presente em uma quantidade de aproximadamente 10 a aproximadamente 50.000 ppm, de aproximadamente 100 a aproximadamente 10.000 ppm, ou aproximadamente 200 a aproximadamente 5.000 ppm, com base no peso total da composição de polímero.

[00040] Quando um gerador de radicais livres químico é empregado (como discutido abaixo), a concentração do agente de compatibilização na composição de polímero pode, adicionalmente ou alternativamente, ser expresso em termos de uma relação entre a

quantidade do agente de compatibilização e a quantidade do gerador de radical livre químico. A fim de normalizar esta relação para diferenças no peso molecular dos agentes de compatibilização e o número de ligações de peróxido nos geradores de radicais livres químicos, a relação é geralmente expressa como uma relação do número de moles do agente de compatibilização presente na composição para os equivalentes molares de ligações de peróxido (ligações O-O) presentes a partir da adição do gerador de radicais livres químicos. De preferência, a relação (isto é, a relação de moles de agente de compatibilização para equivalentes molares de ligações de peróxido) é de aproximadamente 1:10 ou mais, aproximadamente 1:5 ou mais, aproximadamente 3:10 ou mais, aproximadamente 2:5 ou mais, aproximadamente 1:2 ou mais, aproximadamente 3:5 ou mais, aproximadamente 7:10 ou mais, aproximadamente 4:5 ou mais, aproximadamente 9:10 ou mais, ou aproximadamente 1:1 ou mais. Em outra modalidade preferencial, a relação é de aproximadamente 10:1 ou menos, aproximadamente 5:1 ou menos, aproximadamente 10:3 ou menos, aproximadamente 5:2 ou menos, aproximadamente 2:1 ou menos, aproximadamente 5:3 ou menos, aproximadamente 10:7 ou menos, aproximadamente 5:4 ou menos, aproximadamente 10:9 ou menos, ou aproximadamente 1:1 ou menos. Assim, em uma série de modalidades preferenciais, o agente de compatibilização pode estar presente na composição em uma relação de moles de agente de compatibilização para equivalentes molares de ligações de peróxido de aproximadamente 1:10 a aproximadamente 10:1, aproximadamente 1:5 a aproximadamente 5:1, aproximadamente 1:4 a aproximadamente 4:1, aproximadamente 3:10 até aproximadamente 10:3, de aproximadamente 2:5 a aproximadamente 5:2, ou aproximadamente 1:2 a aproximadamente 2:1.

Gerador de Radicais Livres

[00041] Um gerador de radicais livres é empregado na presente invenção para provocar a cisão da cadeia de polímero e, assim, afetar positivamente a MFR da composição de polímero de poliolefina heterofásica, enquanto gerando suficientes radicais livres para promover a reação do agente de compatibilização com os polímeros de poliolefinas na composição. O gerador de radicais livres pode ser um composto químico, tal como um peróxido orgânico ou um composto bis-azo, ou os radicais livres podem ser gerados por aplicação de ultrassom, cisalhamento, um feixe de elétrons (por exemplo, raios β), luz (por exemplo, luz UV), calor e radiação (por exemplo, raios γ e raios X), para o sistema de reação, ou combinações dos anteriores.

[00042] Os peróxidos orgânicos que têm uma ou mais funcionalidades O-O são de particular utilidade na presente invenção. Exemplos de tais peróxidos orgânicos incluem: 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butil peróxi)hexano-3,3,6,6,9,9-pentametil-3- (etil acetato)-1,2,4,5- tetraoxi ciclononano, t-butil hidroperóxido, peróxido de hidrogênio, dicumil peróxido, t-butil peróxi isopropil carbonato, di-t-butil peróxido, p-clorobenzoíl peróxido, dibenzoíl diperóxido, t-butil-cumil peróxido; t-butil hidroxietil peróxido, di-t-amil peróxido e 2,5-dimetil-hexeno-2,5-diperisononanoato, acetilciclo-hexanosulfonil peróxido, di-isopropil peroxidicarbonato, terc-amil perneodecanoato, terc-butil-perneodecanoato, terc-butilperpivalato, terc-amilperpivalato, bis(2,4-diclorobenzoil)peróxido, di-isononanoil peróxido, didecanoíl peróxido, dioctanoíl peróxido, dilauroíl peróxido, bis-(2-metilbenzoíl)peróxido, disuccinoil peróxido, diacetil peróxido, dibenzoíl peróxido, terc-butil-per-2-etil-hexanoato, bis(4-clorobenzoíl)peróxido, terc-butil perisobutirato, terc-butil permaleato, 1,1-bis(terc-butilperóxi)-3,5,5-trimetilciclo-hexano, 1,1-bis(terc-butilperóxi)ciclo-hexano, terc-butil peróxi-isopropil carbonato,

terc-butil perisononaoato, 2,5-dimetil-2,5-dibenzoato, terc-butil peracetato, terc-amil perbenzoato, terc-butil-perbenzoato, 2,2-bis(terc-butilperóxi)butano, 2,2-bis(terc-butilperóxi)propano, dicumil peróxido, 2,5-dimetil-2,5-di-terc-butilperóxido, 3 -terc-butilperóxi-3-fenil ftalida, di-terc-amil peróxido, α, α' -bis (terc-butilperóxi-isopropil)benzeno, 3,5-bis(terc-butilperóxi)-3,5-dimetil-1, 2 -dioxolano, di-terc-butil peróxido, 2,5-dimetil-hexino 2,5-di-terc-butil peróxido, 3,3,6,6,9,9-hexametil-1,2,4,5-tetraoxaciclononano, p-mentano hidroperóxido, pinano hidroperóxido, di-isopropilbenzeno mono- α -hidroperóxido, cumeno hidroperóxido ou terc-butil hidroperóxido.

[00043] O peróxido orgânico pode estar presente na composição de polímero em qualquer quantidade adequada. A quantidade adequada de peróxido orgânico dependerá de vários fatores, tais como o polímero particular que é utilizado na composição, a MFR de partida do polímero, e a alteração desejada na MFR do polímero. Em uma modalidade preferencial, o peróxido orgânico pode estar presente na composição de polímero em uma quantidade de aproximadamente 10 ppm ou mais, aproximadamente 50 ppm ou mais, ou aproximadamente 100 ppm ou mais, com base no peso total da composição de polímero. Em outra modalidade preferencial, o peróxido orgânico pode estar presente na composição de polímero em uma quantidade de aproximadamente 2% em peso (20.000 ppm) ou menos, aproximadamente 1% em peso (10.000 ppm) ou menos, aproximadamente 0,5 % em peso (5.000 ppm) ou menos, aproximadamente 0,4% em peso (4000 ppm) ou menos, aproximadamente 0,3% em peso (3.000 ppm) ou menos, aproximadamente 0,2% em peso (2.000 ppm) ou menos, ou aproximadamente 0,1 % em peso (1.000 ppm) ou menos, com base no peso total da composição de polímero. Assim, em uma série de modalidades preferenciais, o peróxido orgânico pode estar presente na

composição de polímero em uma quantidade de aproximadamente 10 a aproximadamente 20.000 ppm, de aproximadamente 50 a aproximadamente 5.000 ppm, de aproximadamente 100 a aproximadamente 2.000 ppm, ou aproximadamente 100 a aproximadamente 1.000 ppm, com base no peso total da composição de polímero. A quantidade de peróxido orgânico pode também ser expressa em termos de uma relação molar do agente de compatibilização e ligação peróxido, como é descrito acima.

[00044] Os compostos bis-azo adequados também podem ser empregados como uma fonte de radicais livres. Tais compostos azo são, por exemplo, 2,2'-azobisisobutironitrilo, 2,2'-azobis(2-metilbutironitrilo), 2,2'-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), 2,2'-azobis (4-metóxi-2,4-dimetilvaleronitrilo), 1,1'-azobis (1-ciclohexanocarbonitrilo), 2,2'-azobis (isobutiramida)di-hidrato, 2-fenilazo-2,4-dimetil-4-metoxivaleronitrilo, 2,2'-dimetil azobisisobutirato, 2-(carbamoilazo)isobutironitrilo, 2,2'-azo-bis- (2,4,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis (2-metil-propano), 2,2'-azobis (N,N' -dimetilenoisobutiramidina) como base livre ou cloridrato, 2,2'-azobis (2-amidinopropano) como base livre ou cloridrato, 2,2'-azobis {2-metil-N- [1,1-bis (hidroximetil) etil] propionamida} ou 2,2'-azobis {2-metil-N- [1,1-bis (hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida}.

[00045] Outros compostos químicos úteis como iniciadores de radicais livres incluem 2,3-dimetil-2,3-difenilbutano e hidroxilamina éster estericamente impedida.

[00046] Os vários geradores de radicais podem ser empregados independentemente ou em combinação.

Aditivos

[00047] A composição de poliolefina heterofásica da presente invenção é compatível com vários tipos de aditivos convencionalmente utilizados em composições termoplásticas, incluindo estabilizadores,

absorvedores de UV, estabilizadores de luz de amina impedida (HALS), antioxidantes, retardadores de chama, neutralizadores de ácidos, agentes de deslizamento, agentes antiblocagem, agentes antiestáticos, agentes antiriscos, auxiliares de processamento, agentes de expansão, corantes, opacificantes, clarificadores, e/ou agentes de nucleação. A título de exemplo adicional, a composição pode compreender agentes de carga, tais como carbonato de cálcio, talco, fibras de vidro, esferas de vidro, cristais inorgânicos tais como Hyperform® HPR-803i disponível a partir de Milliken Chemical, USA, cristais de oxissulfato de magnésio, cristais de sulfato de cálcio, cristais de carbonato de cálcio, mica, volastonita, argilas, tais como montmorilonita, e carga de origem biológica ou natural. Os aditivos podem compreender até 75% em peso dos componentes totais da composição de poliolefina heterofásica modificada.

Exemplos

[00048] Os seguintes exemplos ilustram ainda o assunto descrito acima, mas, é claro, não deveriam ser interpretados como limitantes de forma alguma do seu escopo. Os seguintes métodos, a menos que indicado, foram utilizados para determinar as propriedades descritas nos exemplos seguintes.

[00049] Cada uma das composições foi misturada através da blenda dos componentes em um recipiente fechado durante aproximadamente um minuto. As composições foram então misturadas por fusão em uma extrusora de parafuso duplo, paralela, totalmente entrelaçada co-rotativa Prism TSE-16-TC com um diâmetro de parafuso de 16 mm e uma razão comprimento/diâmetro de 25:1. A temperatura do tambor da extrusora subiu de aproximadamente 195° C para aproximadamente 215° C, e a velocidade do parafuso foi fixada em aproximadamente 500 rpm. O extrudado (na forma de um fio) para cada composição de copolímero de polipropileno foi resfriado em um

banho de água e subseqüentemente peletizado.

[00050] As composições peletizadas foram então utilizadas para formar barras através de moldagem por injeção das composições em um moldador por injeção Nissei HM7 de 7 toneladas tendo um parafuso com 14 mm de diâmetro. A temperatura do tambor do moldador por injeção foi de aproximadamente 215° C a 230° C, e a temperatura do molde foi aproximadamente 25° C. As barras resultantes mediram aproximadamente 80 mm de comprimento, aproximadamente 10 mm de largura e aproximadamente 4,0 mm de espessura.

[00051] A taxa de fluidez (MFR) foi determinada nas composições peletizadas de acordo com (ASTM D1238) a 230° C com uma carga de 2,16 kg para polipropileno.

[00052] A resistência ao impacto Izod com entalhe para as barras foi medida de acordo com o método ISO 180/A. A resistência ao impacto Izod com entalhe foi medida a +23° C em barras que foram condicionadas ou em + 23° C ou -30° C.

[00053] A distribuição de peso molecular (MWD), bem como a média ponderal da dita distribuição, M_w , foi determinada usando cromatografia de permeação em gel (GPC), também chamada de cromatografia por exclusão de tamanho (SEC). Todas as medições foram realizadas através do uso do sistema Agilent PL-GPC 220 GPC/SEC contendo (3) colunas Mixed-B LS 300 x 7,5 mm PLgel 10 μ m, um detector de índice de refração, viscosímetro e detector de espalhamento de luz de 15° e 90° (em 160° C) com triclorobenzeno inibido com 125 ppm de butil-hidroxitolueno como fase móvel, uma temperatura da coluna de 160° C e uma concentração de amostra de aproximadamente 1 mg/ml. Nos exemplos listados a seguir, um detector de espalhamento de luz de 15° é escolhido para medir a concentração. A cromatografia de permeação em gel é uma técnica de

separação em que as moléculas são separadas com base no volume ou tamanho molecular hidrodinâmico. Com calibração de coluna adequada ou através do uso de detetores sensíveis ao peso molecular, tal como espalhamento de luz ou viscosimetria, a distribuição de peso molecular e as médias de peso molecular estatísticas podem ser obtidas. Na cromatografia de permeação em gel, as moléculas passam através de uma coluna via uma combinação de transporte para e através de esferas juntamente com esferas na coluna. O tempo necessário para a passagem de uma molécula através da coluna é diminuído com o aumento do peso molecular. A quantidade de polímero que sai da coluna em um determinado tempo é medida com vários detectores. Mais detalhes em descrição de profundidade da instrumentação e detectores podem ser encontrados no capítulo intitulado "Composition, Molar Mass and Molar Mass Distribution" em *Characterization and Analysis of Polymers* por Ron Clavier (2008).

[00054] Solúveis em xileno foram determinados por um ASTM D5492- 10 modificado e são uma medida da quantidade de borracha presente nos copolímeros de polipropileno heterofásicos. Aproximadamente 0,6 g de polímero foram pesados e colocados em um frasco de fundo redondo juntamente com uma barra de agitação. 50 ml de xileno foram adicionados ao polímero no frasco. A mistura de polímero/xileno foi aquecida à temperatura de refluxo enquanto sob agitação vigorosa. Uma vez que a temperatura de refluxo foi atingida, a solução foi agitada por mais 30 min, em seguida resfriada até a temperatura ambiente. A mistura de polímero/xileno resultante foi suavemente agitada para dispersar qualquer gel de polímero precipitado, em seguida vertida através de um papel de filtro No. 4, tanto o filtrado contendo a fração solúvel quanto o filtrado contendo a fração insolúvel foram coletados. Uma alíquota de 10 mL do filtrado foi obtida com uma pipeta Classe A e transferida para um recipiente

pesado. O recipiente contendo o filtrado foi em seguida colocado sobre uma placa quente de temperatura controlada mantendo uma temperatura de 155° C para evaporar o xileno. Uma vez que a maior parte do xileno foi evaporado, o recipiente foi transferido para um forno a vácuo regulado a uma temperatura de $80 \pm 10^\circ \text{C}$. A pressão foi reduzida para menos de 13,3 kPa e a amostra foi seca durante aproximadamente 2 horas ou até que um peso constante foi alcançado. A massa do recipiente foi então subtraída dando a massa do polímero solúvel residual. A percentagem de polímero solúvel na amostra original foi calculada como segue: $S_s = ((V_{bo}/V_{b1} * (W_2 - W_1))/W_0) * 100$; onde: S_s = fração solúvel da amostra; V_{bo} = volume original de solvente, ml; V_{b1} = volume da alíquota utilizada para determinação solúvel, mL; W_2 = massa do recipiente e solúvel, g; W_1 = massa do recipiente, g; e W_0 = massa da amostra original, g.

EXEMPLOS 1-6

[00055] Os seguintes exemplos demonstram a modificação de uma composição de poliolefina heterofásica e melhoras de desempenho alcançadas, de acordo com o método da presente invenção.

[00056] O agente de compatibilização foi misturado por fusão em lotes a um copolímero de polipropileno heterofásico de acordo com a formulação geral apresentada na Tabela 1.

Tabela 1 - Formulações de copolímero de polipropileno heterofásico

Componente	Carregamento
Copolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax SD375S com aproximadamente 19% de solúveis em xileno)	Equilíbrio
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	500 ppm
Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	1000 ppm
Sequestrante de ácido (estearato de cálcio)	800 ppm
Peróxido (Varox DBPH)	Ver Tabela 2
Aditivo (agente de compatibilização)	Ver Tabela 2

Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

Varox DBPH é um peróxido orgânico disponível a partir de R.T.

Vanderbilt Company

[00057] Cada uma das composições listadas na Tabela 2 foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com o procedimento acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e ao teste de impacto Izod descrito acima, e avaliadas usando o sinal do detector de espalhamento de luz de 15° durante o teste por Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Tabela 2 - Desempenho em copolímero de polipropileno heterofásico de médio impacto.

Amostra	Aditivo	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento (relação molar O-O:Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	MFR (g/10 min)	RT Izod (J/m)
Resina não modificada					17	97
Peróxido somente		500			53	52
Ex. 1	TEMPO-Metacrilato	500	3:1	276	39	86
Ex. 2	TEMPO-Metacrilato	500	2:1	414	33	100
Ex. 3	TEMPO-Metacrilato	500	1:1	827	23	113
Peróxido somente		1000			87	39
Ex. 4	TEMPO-Metacrilato	1000	3:1	552	59	78
Ex. 5	TEMPO-Metacrilato	1000	2:1	827	44	94
Ex. 6	TEMPO-Metacrilato	1000	1:1	1655	28	115

[00058] Com relação à Figura 1, os dados de MFR da Tabela 2 para a resina não modificada, a resina com 500 ppm de peróxido orgânico somente e três níveis de carregamento do agente de compatibilização (Exemplos 1-3) são apresentados no formato de gráfico de barras. Com relação à Figura 2, os dados de MFR da Tabela 2 para a resina não modificada, a resina com 1.000 ppm do peróxido orgânico somente e três níveis de carregamento do agente de compatibilização (Exemplos 4-6) são apresentados no formato de gráfico de barras.

[00059] Com relação à Figura 3, os dados de Resistência ao

Impacto Izod (23° C) da Tabela 2 para a resina não modificada, a resina com 500 ppm do peróxido orgânico apenas e três níveis de carregamento do agente de compatibilização (Exemplos 1-3) são apresentados no formato de gráfico de barras. Com relação à Figura 4, os dados de Resistência ao Impacto Izod (23° C) da Tabela 2 para a resina não modificada, a resina com 1.000 ppm do peróxido orgânico somente e três níveis de carregamento do agente de compatibilização (Exemplos 4-6) são apresentados na formato de gráfico de barras.

EXEMPLOS COMPARATIVOS C1-C6

[00060] Os seguintes exemplos comparativos demonstram a modificação de uma composição de poliolefina heterofásica que emprega um composto de nitróxido, que não tem uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical.

[00061] O nitróxido foi misturado por fusão em lotes de um copolímero de polipropileno heterofásico de acordo com a formulação geral apresentada na Tabela 1, exceto que os equivalentes molares de 4-hidróxi-TEMPO foram substituídos pelo agente de compatibilização, ou seja, TEMPO-metacrilato. Cada uma das composições listadas na Tabela 3 foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com o procedimento acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e ao teste de impacto Izod descrito acima, e avaliadas usando o sinal do detector de espalhamento de luz de 15° durante o teste de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Tabela 3 - Desempenho em copolímero de propileno heterofásico de médio impacto

Amostra	Aditivo	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento (relação molar O-O:Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	MFR (g/10 min)	RT Izod (J/m)
Resina não modificada					17	97
Peróxido somente		500			53	52
Comp. C1	4-Hidróxi-TEMPO	500	3:1	198	38	67

Comp. C2	4-Hidróxi-TEMPO	500	2:1	297	34	69
Comp. C3	4-Hidróxi-TEMPO	500	1:1	593	26	88
Peróxido somente		1000			87	39
Comp. C4	4-Hidróxi-TEMPO	1000	3:1	395	56	51
Comp. C5	4-Hidróxi-TEMPO	1000	2:1	593	47	66
Comp. C6	4-Hidróxi-TEMPO	1000	1:1	1186	27	87

[00062] Os resultados obtidos para os Exemplos 1-6 e Exemplos Comparativos C1-C6 são representados graficamente em conjunto na Figura 5, mostrando a alteração na Resistência ao Impacto Izod (23° C) versus a MFR para cada uma das composições, bem como a resina não modificada e a resina contendo 500 ppm e 1.000 ppm de peróxido somente. Os exemplos comparativos contendo 4-hidróxi-TEMPO e os exemplos da invenção contendo TEMPO-metacrilato têm taxas de fluidez similares, quando adicionado em carregamentos molares iguais. (Ver Ex. 1 vs. Comp. Ex. C1; Ex 2 vs. Comp. C2; Ex. 3 vs. Comp C3; Ex 4 vs. Comp. C4; Ex 5 vs. Comp. C5; Ex. 6 vs. Comp. C6). Quando comparações similares são feitas para a Resistência ao Impacto Izod, no entanto, os exemplos da invenção têm resistência ao impacto surpreendentemente mais alta quando adicionados em carregamentos iguais.

[00063] Como pode ser visto na Figura 5, quando as propriedades combinadas de MFR e Resistência ao Impacto Izod são levadas em conta, o agente de compatibilização da presente invenção permite a produção de resinas de poliolefina heterofásicas modificadas que ocupam uma área distinta no gráfico a partir de compostos de nitróxido que não incluem uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical. Na verdade, como mostrado nas Figuras 3-5, o método da presente invenção torna possível fornecer uma resina de poliolefina heterofásica modificada que tem tanto uma melhor MFR quanto uma melhor resistência ao Impacto Izod, em

relação à resina não modificada.

[00064] A alteração resultante no peso molecular do polímero é mostrada na Figura 6, com base em dados GPC para a resina não modificada, resina misturada com 500 ppm de peróxido orgânico somente e os Exemplos 1 e 2. Quando o peróxido é adicionado ao polipropileno, o peso molecular é reduzido como indicado pelo deslocamento de pico para os tempos de retenção mais longos e há uma diminuição relativa no sinal em tempos de retenção menores do que aproximadamente 16 minutos. As composições da invenção mostram um deslocamento de volta para os tempos de retenção menores (pesos moleculares mais altos) e um pico pronunciado no tempo de retenção de aproximadamente 15 minutos, não observado na resina não modificada ou na resina heterofásica modificada com peróxido. Este pico indica a formação de um polímero modificado com peso molecular mais alto do que ou da resina não modificada ou da resina heterofásica modificada com peróxido. Com relação à Figura 7, os dados GPC para os Exemplos Comparativos C1 e C2 são apresentados, juntamente com os dados para a resina não modificada e a resina com 500 ppm de peróxido orgânico somente. Quando o peróxido é adicionado ao copolímero de polipropileno de impacto heterofásico, o peso molecular é reduzido, como indicado pelo deslocamento para tempos de retenção mais longos. As composições comparativas contendo 4-hidróxi-TEMPO mostram um deslocamento de volta para os tempos de retenção menores (pesos moleculares mais altos) à medida que neutralizam o peróxido, mas não mostram o pico como pode ser visto com os Exemplos 1 e 2.

[00065] A Figura 8 mostra uma comparação direta do Exemplo 2 da invenção (TEMPO-metacrilato) e Exemplo Comparativo C2 (4-hidróxi-TEMPO), que contêm carregamentos iguais de peróxido e carregamentos molares iguais dos derivados de TEMPO. A diferença

na estrutura do polímero resultante para as composições da invenção e composições comparativas é evidente. Este exemplo mostra a necessidade da ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical no agente de compatibilização à base de nitróxido da presente invenção, de modo a obter um aumento no peso molecular em relação ao copolímero de polipropileno heterofásico não modificado ou modificado com peróxido somente.

EXEMPLOS COMPARATIVOS C7-C8

[00066] Os exemplos seguintes demonstram a combinação de um agente de compatibilização que satisfaça as especificações da presente invenção (TEMPO-metacrilato), com uma composição de homopolímero de polipropileno, que é uma composição de poliolefina não heterofásica, e, portanto, fora do escopo da presente invenção.

[00067] Os compostos comparativos foram misturados em lotes de composições de homopolímero de polipropileno de acordo com a formulação geral apresentada na Tabela 4.

Tabela 4 - Composições de homopolímero de polipropileno.

Componente	Carregamento
Homopolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax HP6301)	Equilíbrio
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	500 ppm
Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	1000 ppm
Sequestrante de ácido (estearato de cálcio)	800 ppm
Peróxido (Varox DBPH)	500 ppm
Aditivo (agente de compatibilização)	Ver Tabela 5

Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

Varox DBPH está disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company

[00068] Cada uma das composições de homopolímero de polipropileno mostradas na Tabela 5 foi misturada, extrudada, e peletizada de acordo com o procedimento acima. Os peletes foram então submetidos à taxa de fluidez e avaliados usando o sinal do detector de espalhamento de luz de 15° durante o teste de Cromatografia de Permeação em Gel (GPC).

Tabela 5 - Desempenho no homopolímero de polipropileno.

Amostra	Aditivo	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento (relação molar O-O:Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	MFR (g/10 min)
Resina não modificada					19
Peróxido somente		500			72
Comp. C7	TEMPO-Metacrilato	500	3:1	276	34
Comp. C8	TEMPO-Metacrilato	500	2:1	414	27

[00069] A alteração resultante no peso molecular do polímero é mostrada na Figura 9 para os Exemplos Comparativos C7-C8, juntamente com a resina de homopolímero de polipropileno não heterofásica não modificada e a resina com 500 ppm de peróxido orgânico somente. Quando o peróxido é adicionado ao homopolímero de polipropileno, o peso molecular é reduzido como indicado pelo deslocamento para tempos de retenção mais longos. As composições comparativas contendo TEMPO-metacrilato mostram um deslocamento de volta para os tempos de retenção menores (pesos moleculares mais altos), à medida que o TEMPO-metacrilato neutraliza o peróxido, mas não mostram o pico como pode ser visto com os Exemplos 1 e 2, demonstrando assim a necessidade da natureza heterofásica do polipropileno, para alcançar os objetivos da presente invenção.

EXEMPLOS 7-16 e Exemplos Comparativos C9-C12

[00070] Os seguintes exemplos demonstram a produção de composições e melhoras de desempenho alcançadas através da incorporação de compostos de nitróxido tendo uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical em relação aos compostos de nitróxido que não têm uma ligação insaturada. Os compostos da invenção e compostos comparativos foram misturados por fusão em lotes de composições de copolímeros de polipropileno heterofásicos, de acordo com a formulação geral apresentada na Tabela 6 e os resultados são mostrados na Tabela 7.

Tabela 6 - Formulações de copolímero de polipropileno

Componente	Carregamento
Copolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax SD375S com aproximadamente 19% de solúveis em xileno)	Equilíbrio
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	500 ppm
Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	1000 ppm
Sequestrante de ácido (estearato de cálcio)	800 ppm
Peróxido (Varox DBPH)	Ver Tabela 7
Aditivo (agente de compatibilização)	Ver Tabela 7

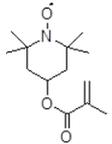
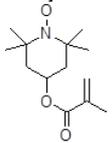
Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

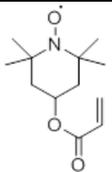
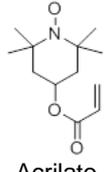
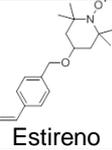
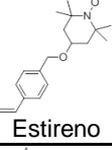
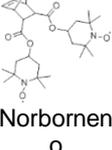
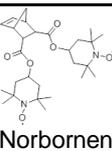
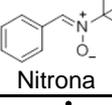
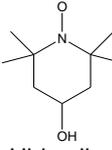
Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

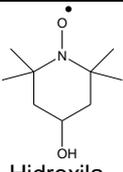
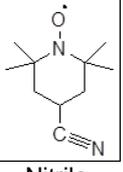
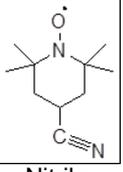
Varox DBPH está disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company

[00071] Cada uma das composições de copolímero de polipropileno heterofásico foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com o procedimento acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e teste de impacto Izod descrito acima. Os dados para os exemplos da invenção e exemplos comparativos são apresentados na Tabela 7.

Tabela 7 - Desempenho da Invenção e Comparativo

Amostra	Estrutura	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (relação molar de ligações O-O : Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	Alteração na taxa de fluidez (%)	Alteração no impacto Izod em 23°C (%)	Alteração no impacto Izod em 30°C (%)
Resina não modificada	-	0	-	-	0	0	0
Peróxido somente	-	500	-	-	211	-38	-14
Peróxido somente	-	1000	-	-	414	-47	-15
Ex. 7	 Metacrilato	1000	2:1	820	225	-1	9
Ex. 8	 Metacrilato	1000	1:1	1660	72	28	11

Amostra	Estrutura	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (relação molar de ligações O-O :Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	Alteração na taxa de fluidez (%)	Alteração no impacto Izod em 23°C (%)	Alteração no impacto Izod em -30°C (%)
Ex. 9	 Acrilato	500	2:1	390	88	12	-3
Ex. 10	 Acrilato	500	1:1	750	47	24	-2
Ex. 11	 Estireno	1000	2:1	992	157	10	-6
Ex. 12	 Estireno	1000	1:1	1984	69	Sem quebra	5
Ex. 13	 Norborneno	1000	2:1	1688	158	-3	7
Ex. 14	 Norborneno	1000	1:1	3380	48	49	18
Ex. 15	 Nitrona	1000	2:1	612	391	-33	-32
Ex. 16	 Nitrona	1000	1:1	1220	313	-17	-19
Comp. C9	 Hidroxila	1000	2:1	593	182,3	-30,4	-29,0

Amostra	Estrutura	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (relação molar de ligações O-O :Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	Alteração na taxa de fluidez (%)	Alteração no impacto Izod em 23°C (%)	Alteração no impacto Izod em -30°C (%)
Comp. C10	 Hidroxiila	1000	1:1	1186	61,1	-8,4	-4,6
Comp. C11	 Nitrilo	500	2:1	320	114	-20	10
Comp. C12	 Nitrilo	500	1:1	620	28	-5	-4

EXEMPLOS COMPARATIVOS C13-C24

[00072] Os seguintes exemplos comparativos demonstram a modificação de uma resina de copolímero de etileno/propileno não heterofásico com (a) compostos de nitroxídeo tendo uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical (agentes de compatibilização da presente invenção); ou (b) compostos de nitroxídeo que não têm uma ligação insaturada.

[00073] Um copolímero aleatório de etileno/propileno com taxa de fluidez de 11 dg/min tendo um teor de etileno de aproximadamente 4,0% e comercializado sob o nome Pro-Fax SA849S de LyondellBasell Industries foi usado como a resina de base na formulação, como descrito na Tabela 8, a seguir. A composição de poliolefina não é heterofásica.

Tabela 8

Componente	Carregamento
Copolímero aleatório de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax SA849S)	Equilíbrio
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	500 ppm

Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	1000 ppm
Sequestrante de ácido (estearato de cálcio)	800 ppm
Peróxido (Varox DBPH)	500 ppm
Aditivo (agente de compatibilização)	Ver Tabela 9

Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

Varox DBPH está disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company

[00074] Cada uma das composições de copolímero de polipropileno foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com o procedimento acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e teste de impacto Izod descrito acima. As alterações resultantes na taxa de fluidez e impacto Izod a 23° C estão listadas na Tabela 9, e mostram claramente que na ausência de um sistema de polipropileno heterofásico, não há nenhuma vantagem do agente de compatibilização da invenção (Exemplos Comparativos C13-C18) sobre os outros compostos de nitróxido que não têm uma ligação insaturada (Exemplos Comparativos C19-C24) neste tipo de resina não heterofásica, apesar do teor de etileno da resina.

Tabela 9 - Agente de compatibilização e nitróxidos com uma ligação saturada em uma poliolefina não heterofásica

Amostra	Estrutura	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (relação molar O-O: Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	Alteração na taxa de fluidez (%)	Alteração no impacto Izod em 23°C (%)
Resina não modificada		0		0	0,0	0,0
Peróxido somente		500		0	315,1	-16,8
Comp. C13	TEMPO-MA	500	3:1	276	114,0	-5,5
Comp. C14	TEMPO-MA	500	2:1	414	81,3	-5,5
Comp. C15	TEMPO-MA	500	1:1	827	12,5	1,7
Peróxido somente		1000		0	645,1	-20,9
Comp. C16	TEMPO-MA	1000	3:1	552	279,0	-10,3
Comp. C17	TEMPO-MA	1000	2:1	827	183,2	-12,9
Comp. C18	TEMPO-MA	1000	1:1	1655	39,9	2,4
Comp. C19	4HOTEMPO	500	3:1	198	143,6	-8,0
Comp. C20	4HOTEMPO	500	2:1	297	128,2	-1,8
Comp. C21	4HOTEMPO	500	1:1	593	40,5	-5,4

Amostra	Estrutura	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (relação molar O-O: Aditivo)	Carregamento de aditivo (ppm)	Alteração na taxa de fluidez (%)	Alteração no impacto Izod em 23°C (%)
Comp. C22	4HOTEMPO	1000	3:1	395	316,2	-23,0
Comp. C23	4HOTEMPO	1000	2:1	593	163,2	0,0
Comp. C24	4HOTEMPO	1000	1:1	1186	31,7	6,7

EXEMPLO 17

[00075] Os seguintes exemplos demonstram a produção de uma composição de poliolefina heterofásica modificada, criada através da mistura por fusão de um homopolímero de polipropileno, um elastômero de poliolefina, um peróxido orgânico e o agente de compatibilização da presente invenção. Em particular, um homopolímero de polipropileno de 2 dg/min (Total Petrochemicals 3276), 20% em peso de um elastômero de poliolefina (Engage™ 7467 por The Dow Chemical Company), um peróxido orgânico (Varox DBPH disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company) e TEMPO-metacrilato (Sigma-Aldrich) foram misturados por fusão e testados. Os resultados foram comparados com a composição de poliolefina heterofásica criada quando o peróxido somente estava presente e quando nem o peróxido nem o agente de compatibilização estavam presentes.

[00076] Os carregamentos do iniciador e TEMPO-metacrilato estão listados na Tabela 10. Cada uma das composições de blenda de polímero foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com o procedimento acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e teste de impacto Izod descrito acima.

Tabela 10 - Composição de poliolefina heterofásica formada durante a mistura por fusão

Amostra	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de TEMPO-metacrilato (Relação molar O-O : TEMPO-metacrilato)	Carregamento de TEMPO-metacrilato (ppm)	Taxa de fluidez (dg/min)	Impacto em 23°C (J/m)	Impacto Izod em -30°C (J/m)
	ppm	Molar ratio O-O : TEMPO-methacrylate	ppm	dg/min	J/m	J/m
Resina não modificada	0		0	2,2	NB	22
Peróxido simente	1000		0	25	83	37
Ex. 17	1500	3:1	828	21	NB	62

[00077] A blenda do homopolímero de polipropileno e elastômero de poliolefina sem ou o peróxido ou o agente de compatibilização, exibe comportamento de impacto Izod em 23° C sem quebras, mas tem uma taxa de fluidez indesejavelmente baixa. Quando o peróxido é adicionado à blenda, a taxa de fluidez aumenta substancialmente, mas a resistência ao Impacto Izod em 23° C é indesejavelmente reduzida a partir de sem quebra a 83 J/m. Surpreendentemente, quando TEMPO-metacrilato é adicionado a uma carregamento de 828 ppm, tal como demonstrado no Exemplo 17, a taxa de fluidez permanece alta, a resistência ao Impacto Izod em 23° C exibe um comportamento sem quebra e o Impacto Izod em -30° C aumenta significativamente. O Exemplo 17 da invenção alcança um equilíbrio desejável de alta taxa de fluidez e alto desempenho de resistência ao Impacto Izod.

EXEMPLO 18

[00078] Os seguintes exemplos demonstram a produção de composições de acordo com a invenção e melhoras no desempenho alcançado através da incorporação de TEMPO-metacrilato (Sigma-Aldrich) em certas blendas de polímeros. As blendas de polímeros consistia de um homopolímero de polipropileno de 12 dg/min (LyondellBasell Pro-Fax

6301), 20% em peso de um copolímero em bloco de olefina (INFUSE™ 9817 por The Dow Chemical Company), e opcionalmente um peróxido (Varox DBPH) e/ou TEMPO-metacrilato. Os carregamentos do peróxido e TEMPO-metacrilato estão listados na Tabela 11 com o equilíbrio da blenda sendo o homopolímero de polipropileno a 12 dg/min.

Tabela 11 - Formulações de blenda de polímeros

Componente	Carregamento
Homopolímero de polipropileno	500 g - Σ componentes restantes
Copolímero em bloco de olefina	100,0 g
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	0,25 g
Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	0,5 g
DHT-4A	0,2 g
Varox DBPH	Ver Tabela 12
TEMPO-Metacrilato	Ver Tabela 12

Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

DHT-4A está disponível a partir de Kyowa Chemical Industry Co., Ltd

Varox DBPH está disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company

[00079] Cada uma das composições de blenda de polímeros foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com o procedimento acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e teste de impacto Izod descrito acima. Os resultados são relatados na Tabela 12 abaixo.

Tabela 12 – Blendas de polímeros usando copolímeros em bloco de olefina

Amostra	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de TEMPO-metacrilato (Relação molar O-O : TEMPO-metacrilato)	Carregamento de TEMPO-metacrilato (ppm)	Taxa de fluidez (dg/min)	Impacto em 23°C (J/m)	Impacto Izod em -30°C (J/m)
	ppm	Relação molar O-O:TEMPO-metacrilato	ppm	dg/min	J/m	J/m
Resina não modificada	0		0	16	77	24
Peróxido somente	500		0	49	57	17
Ex. 18	1000	2:1	828	40	74	26

[00080] A blenda não modificada do homopolímero de polipropileno

e copolímero em bloco de olefina sem aditivos tem um alto desempenho ao impacto Izod a 23° C, mas uma taxa de fluidez indesejavelmente baixa. A adição de peróxido à blenda de polímeros aumenta a taxa de fluidez a um nível desejável, mas os impactos Izod a 23° C e -30° C diminuem significativamente. O Exemplo 18 da invenção demonstra que, quando 828 ppm de TEMPO-metacrilato são adicionados à composição com 1000 ppm de peróxido, a taxa de fluidez permanece em um nível elevado e o impacto Izod a 23° C e -30° C aumenta substancialmente.

EXEMPLOS 19-24

[00081] Os seguintes exemplos demonstram a produção de composições e melhoras de desempenho alcançadas através da incorporação de TEMPO-metacrilato em um copolímero de polipropileno heterofásico de alto impacto de acordo com a invenção. A resina utilizada para estas amostras foi um copolímero de polipropileno heterofásico de alto impacto de 18 MFR, Pro-Fax SG702 (LyondellBasell Industries), que tinha aproximadamente 25% de solúveis em xileno. As composições consistiam dos ingredientes listados na Tabela 13.

Tabela 13 - Copolímero de polipropileno heterofásico de alto impacto

Componente	Carregamento
LyondellBasell Pro-Fax SG702	Equilíbrio
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	500 ppm
Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	1000 ppm
Estearato de cálcio	400 ppm
Varox DBPH	Ver Tabela 14
TEMPO-Metacrilato	Ver Tabela 14

Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

Varox DBPH está disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company

[00082] Cada uma das composições foi misturada através da blenda dos componentes em um recipiente fechado durante aproximadamente um minuto. As composições foram depois derreter

misturadas por fusão em uma extrusora de parafuso duplo Prism TSE-16-TC co-rotativa, totalmente entrelaçada, paralela com um diâmetro de parafuso de 16 mm e uma relação comprimento/diâmetro de 25:1. A temperatura do tambor da extrusora subiu de aproximadamente 195° C para aproximadamente 215° C, e a velocidade do parafuso foi fixada em aproximadamente 500 rpm. O extrudado (na forma de um fio) para cada composição de copolímero de polipropileno foi resfriado em um banho de água e, subsequentemente, peletizado.

[00083] As composições peletizadas foram então utilizadas para formar barras através da moldagem por injeção das composições em um moldador por injeção Arburg de 40 ton tendo um parafuso de 25,4 milímetros de diâmetro. A temperatura do tambor do moldador por injeção foi de aproximadamente 200° C a 220° C, e a temperatura do molde foi aproximadamente 25° C. As barras resultantes mediram aproximadamente 127 mm de comprimento, aproximadamente 12,7 mm de largura, e aproximadamente 3,2 mm de espessura. As barras foram então submetidas aos testes de impacto descritos abaixo.

[00084] A resistência ao impacto Charpy com entalhe para as barras foi medida de acordo com o método ASTM D6110-10. A resistência ao impacto Charpy com entalhe foi medida em +23° C em barras que foram condicionadas ou em + 23° C ou em -30° C. A taxa de fluidez (MFR) foi determinada de acordo com (ASTM D1238) a 230° C com uma carga de 2,16 kg para polipropileno. A alteração resultante na taxa de fluidez e de impacto Charpy em 23° C e em -30° C é listada na Tabela 14.

Tabela 14 - Desempenho de copolímero de polipropileno heterofásica de alto impacto

Exemplo	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (Relação molar O-O:TEMPO metacrilato)	Carregamento de aditivo (ppm)	Alteração na taxa de fluidez (%)	Alteração no impacto Charpy em 23° C (%)	Alteração no impacto Charpy em -30° C (%)
Resina não modificada	0			0	0	0
Peróxido somente	500			235	-55	-49
Peróxido somente	1000			490	-84	-61
Ex. 19	500	3:1	276	116	-7	13
Ex. 20	500	2:1	414	72	-2	26
Ex. 21	500	1:1	827	26	4	19
Ex. 22	1000	3:1	552	170	4	14
Ex. 23	1000	2:1	827	100	25	44
Ex. 24	1000	1:1	1655	18	18	30

[00085] As composições resultantes da adição de 500 e 1.000 ppm de peróxido orgânico somente (sem agente de compatibilização) demonstram que à medida que o peróxido é adicionado ao copolímero de polipropileno de alto impacto, a taxa de fluidez aumenta significativamente, mas o impacto Charpy em 23° C e -30° C diminui indesejavelmente. A adição de TEMPO-metacrilato com 500 ppm de peróxido demonstrado nos Exemplos 19 - 21 da invenção mostra como a taxa de fluidez pode ser aumentada com diminuições mínimas no desempenho de impacto Charpy em 23° C e um melhor desempenho de impacto Charpy em -30° C. O uso do TEMPO-metacrilato com 1.000 ppm de peróxido mostrado nos exemplos 22 - 24 da invenção demonstram aumentos adicionais na taxa de fluidez, enquanto o desempenho de impacto Charpy em 23° C e -30° C também é aumentado.

EXEMPLOS 25-26

[00086] Os seguintes exemplos demonstram a produção de composições e melhoras de desempenho alcançadas, de acordo com a invenção, através da incorporação de TEMPO-metacrilato em uma

blenda de polímeros onde o homopolímero de polipropileno é um componente minoritário, isto é, a fase discreta na composição heterofásica. As blendas de polímeros da presente invenção consistiram de 75% em peso de um elastômero de poliolefina (Engage™ 8842 a partir de The Dow Chemical Company), 2 dg/min de homopolímero de polipropileno (Total Petrochemicals 3276), 1.000 ppm de um peróxido orgânico (Varox DBPH disponível a partir de RT Vanderbilt Company) e TEMPO-metacrilato. Os carregamentos de peróxido e TEMPO-metacrilato são listados na Tabela 15, com o equilíbrio da blenda sendo o elastômero de poliolefina e homopolímero de polipropileno. Os resultados foram comparados com a composição de poliolefina heterofásica criada quando o peróxido somente estava presente e quando nem o peróxido nem o agente de compatibilização estavam presentes.

[00087] Cada uma das composições foi misturada através da blenda dos componentes em um recipiente fechado durante aproximadamente um minuto. As composições foram então misturadas por fusão em uma extrusora de parafuso duplo Prism TSE-16-TC co-rotativa, totalmente entrelaçada, paralela com um diâmetro de parafuso de 16 mm e uma relação comprimento/diâmetro de 25:1. A temperatura do tambor da extrusora subiu de aproximadamente 195° C para aproximadamente 215° C, e a velocidade do parafuso foi fixada em aproximadamente 500 rpm. O extrudado (na forma de um fio) para cada composição de blenda de poliolefinas foi resfriado em um banho de água e subsequentemente peletizado. As composições peletizadas foram então moldadas por compressão em um Carver Press de 12 ton em uma temperatura de placa de 230° C e uma pressão de retenção de aproximadamente 6 toneladas durante aproximadamente 4 minutos em uma folha que tinha aproximadamente 15,24 cm (6") de largura, 15,24 cm (6") de comprimento e 0,119 cm (0,047") de espessura.

Espécimes de osso de cão ASTM Tipo IV foram então cortados a partir dessas folhas moldadas por compressão. As propriedades de tensão para os ossos de cão ASTM Tipo IV foram medidas de acordo com o método ASTM D638 usando um MTS Q-Test-5 com uma velocidade de 0,846 cm/s (20,0 in/min).

Tabela 15 - Desempenho de blendas de poliolefinas

Exemplo	Carregamento de peróxido (ppm)	Carregamento de aditivo (relação molar O-O:TEMPO-Metacrilato)	Carregamento de aditivo (ppm)	Resistência à tração no rendimento (MPa)	Módulo de tração (MPa)
Resina não modificada	-	-	-	3,7	12,3
Peróxido somente	1000	-	-	3,7	19,7
Ex. 25	1000	3:1	552	4,6	26,5
Ex. 26	1000	1:1	1654	5,5	18,5

[00088] A composição compreendendo peróxido somente (sem agente de compatibilização) demonstra que, quando o peróxido é adicionado a uma blenda de poliolefinas contendo 75% em peso de elastômero de poliolefina e o homopolímero de polipropileno em equilíbrio, a resistência à tração resultante permanece inalterada e um módulo de tração aumenta. Quando TEMPO-metacrilato é adicionado a esta blenda, como mostrado nos Exemplos 25 e 26 da invenção, a resistência à tração em rendimento aumenta significativamente. O módulo de tração pode também ser aumentado significativamente quando 552 ppm de TEMPO-metacrilato são combinados com 1000 ppm de peróxido na blenda que continha 75% de elastômero de poliolefina, como demonstrado no Exemplo 25.

EXEMPLO 27-30 e exemplos comparativos C25-C28

[00089] Os seguintes exemplos demonstram melhoras inesperadas nas propriedades ópticas dos copolímeros de impacto heterofásicos obtidos através da incorporação dos agentes de compatibilização da presente invenção. Os compostos da invenção e comparativos foram misturados em lotes de composições de copolímero de polipropileno

de acordo com a formulação geral apresentada na Tabela 16.

Tabela 16 - Formulações de copolímero de polipropileno heterofásicas

Componente	Carregamento
Copolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax SD375S com aproximadamente 19% de solúveis em xileno)	Equilíbrio
Antioxidante primário (Irganox® 1010)	500 ppm
Antioxidante secundário (Irgafos® 168)	1000 ppm
Sequestrante de ácido (estearato de cálcio)	800 ppm
Peróxido (Varox DBPH)	Ver Tabela 17
Aditivo	Ver Tabela 17

Irganox® 1010 está disponível a partir de BASF

Irgafos® 168 está disponível a partir de BASF

Varox DBPH está disponível a partir de R.T. Vanderbilt Company

[00090] Cada uma das composições de copolímero de polipropileno heterofásicas foi misturada e extrudada de acordo com o procedimento acima. As composições peletizadas foram então utilizadas para formar discos através de moldagem por injeção das composições em um moldador por injeção Nissei HM7 de 7 toneladas tendo um parafuso de 14 mm de diâmetro. A temperatura do tambor do moldador por injeção foi de aproximadamente 215° C a 230° C, e a temperatura do molde foi aproximadamente 25° C. Os discos resultantes mediram aproximadamente 37 mm de diâmetro e 1,3 mm de espessura (50 mil). As medições de claridade para as amostras aqui analisadas foram fornecidas de acordo com ASTM D1003 utilizando um medidor de embaçamento, tais como BYK-Gardner Haze-Gard Plus nos discos moldados por injeção.

Tabela 17 - Desempenho de Claridade

Exemplo	Aditivo	Carregamento de peróxido (ppm)	Relação molar ligações O-O : Aditivo	Claridade
Resina não modificada	-	0	-	11,40

Exemplo	Aditivo	Carregamento de peróxido (ppm)	Relação molar ligações O-O : Aditivo	Clareza
Peróxido somente	-	500	-	6,16
Peróxido somente	-	1000	-	5,18
Comp. C25	4-hidróxi-TEMPO	500	3 a 1	6,52
Comp. C26	4-hidróxi-TEMPO	500	2 a 1	6,50
Comp. C27	4-hidróxi-TEMPO	1000	3 a 1	4,58
Comp. C28	4-hidróxi-TEMPO	1000	2 a 1	5,28
Ex. 27	TEMPO-metacrilato	1000	3 a 1	24,20
Ex. 28	TEMPO-metacrilato	1000	2 a 1	23,60
Ex. 29	TEMPO-estireno	1000	3 a 1	34,40
Ex. 30	TEMPO-estireno	1000	2 a 1	41,40

[00091] Os exemplos anteriores demonstram as alterações nas propriedades ópticas de um copolímero de impacto heterofásico modificado com os compostos de nitróxido da invenção tendo uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical, em relação a um composto de nitróxido sem uma ligação insaturada. A clareza do copolímero de impacto não modificado foi de 11,4 e a modificação com peróxido somente causou uma diminuição na clareza. Os Exemplos Comparativos C25-C28 mostram que a modificação do copolímero de polipropileno heterofásico com um nitróxido que não tem a funcionalidade insaturada diminui ainda mais a clareza. Os Exemplos 27-30 mostram que os nitróxidos com a funcionalidade insaturada aumentam a clareza significativamente.

[00092] Sem estar limitado a uma teoria particular, acredita-se que o agente de compatibilização, que tem tanto uma funcionalidade de nitróxido quanto de uma ligação insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical, é capaz de reagir com as moléculas em ambas as fases de uma poliolefina heterofásica, modificando assim a interface entre as fases distintas. A modificação resulta em um

aumento drástico e inesperado na claridade da composição de poliolefina heterofásica.

EXEMPLO 31

[00093] O seguinte exemplo demonstra a modificação de uma composição concentrada e melhoras de desempenho obtidas em uma composição de poliolefina heterofásica contendo a composição concentrada, de acordo com o método da presente invenção.

[00094] Três composições concentradas modificadas foram produzidas. A Amostra Comparativa 31-MB (C.S. 31-MB) foi feita através de mistura por fusão de um copolímero de polipropileno com um peróxido como agente de quebra de viscosidade. As amostras 31A-MB e 31B-MB foram feitas através de mistura por fusão do mesmo copolímero de polipropileno com um peróxido como agente de quebra de viscosidade e 4-metacrilóilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidina-1-oxila (TEMPO-Metacrilato) como um agente de compatibilização. A formulação geral para estas amostras é apresentada na Tabelas 18 e 19.

Tabela 18 - Formulações concentradas modificadas.

Componente	Carregamento
Copolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax SD375S com aproximadamente 19% de solúveis em xileno)	Equilíbrio
Peróxido (Varox DBPH)	Ver Tabela 19
Agente de compatibilização (TEMPO-Metacrilato)	Ver Tabela 19

[00095] Cada uma das composições listadas na Tabela 18 foi misturada e extrudada de acordo com o procedimento acima.

Tabela 19 - Composições concentradas modificadas

	Amostra		
	C.S. 31-MB	31A-MB	31B-MB
Carregamento de peróxido (ppm)	1.500	5.000	10.000
Carregamento de aditivo (Relação molar Aditivo:O-O)	--	1:1	1:1
Carregamento de aditivo (ppm)	--	8.300	16.500

[00096] Três composições poliméricas heterofásicas foram produzidas adicionando as composições concentradas modificadas descritas acima para um copolímero de polipropileno. A Amostra Comparativo 31A (C. S. 31A) foi o copolímero de polipropileno não modificado. A Amostra Comparativa 31B (C.S. 31B) foi feita através da mistura do copolímero de polipropileno não modificado com a Amostra Comparativa 31-MB (C.S. 31-MB) A Amostra 31A foi feita através da mistura do mesmo copolímero de polipropileno não modificado com a Amostra 31A-MB, e a Amostra 31B foi feita através da mistura do mesmo copolímero de polipropileno não modificado com a Amostra 31B-MB. A formulação geral para estas amostras é apresentada nas Tabelas 20 e 21.

Tabela 20 - Formulações de copolímero de polipropileno heterofásico com composições concentradas modificadas

Componente	Carregamento
Copolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax SD375S com aproximadamente 19% de solúveis em xileno)	Equilíbrio
C.S. 31-MB	Ver Tabela 21
31A-MB	Ver Tabela 21
31B-MB	Ver Tabela 21

[00097] Cada uma das composições listadas na Tabela 20 foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com os procedimentos descritos acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e teste de impacto Izod tal como descrito acima.

Tabela 21. Desempenho em copolímero de polipropileno heterofásico de médio impacto

	Amostra			
	C.S. 31A	C.S. 31B	31A	31B
C.S. 31-MB (%)	--	10	--	--
31A-MB (%)	--	--	10	--

31B-MB (%)	--	--	--	10
Taxa de fluidez (g/10 min)	20,7	22,9	23,2	22,6
Impacto Izod em 23° C (J/m)	80,4	80,7	86,7	90,4

[00098] Os dados apresentados na Tabela 21 demonstram que uma composição concentrada modificada de acordo com a invenção (por exemplo, uma composição concentrada modificada obtida através da mistura por fusão de um polímero heterofásico com um agente de quebra de viscosidade e um agente de compatibilização) pode ser misturada por fusão em um polímero heterofásico não modificado, melhorando assim significativamente a resistência ao impacto do polímero heterofásico. Por exemplo, os dados para C. S. 3 1B mostram que a mistura por fusão da composição concentrada com quebra de viscosidade C.S. 31-MB no polímero heterofásico não modificado não afeta sensivelmente a resistência ao impacto do polímero. Ao contrário, os dados para as Amostras 31A e 31B mostram que a mistura por fusão do polímero heterofásico não modificado com as composições concentradas modificadas Amostra 31A-MB e Amostra 31B-MB aumenta a resistência ao impacto do polímero por no máximo 12%. Isto é particularmente valioso porque demonstra que as composições de polímero heterofásico melhoradas podem ser produzidas sem adicionar diretamente o agente de quebra de viscosidade e/ou o agente de compatibilização ao polímero heterofásico alvo. A adição direta desses aditivos pode ser difícil em certos cenários, tais como instalações de misturação e instalações de moldagem por injeção. No entanto, essas instalações utilizam rotineiramente composições concentradas. Portanto, essas instalações podem facilmente alcançar as melhoras de propriedades físicas aqui descritas através da utilização de uma composição concentrada modificada como descrito acima.

EXEMPLO 32

[00099] O seguinte exemplo demonstra a modificação de um concentrado e melhoras de desempenho obtidas em uma composição de poliolefina heterofásica contendo o concentrado, de acordo com o método da presente invenção.

[000100] Três composições concentradas modificadas foram produzidas. A Amostra Comparativa 32-MB (C.S. 32-MB) foi feita através de mistura por fusão de um homopolímero de polipropileno, um elastômero de etileno/octeno, e um peróxido como um agente de quebra de viscosidade. As Amostras 32A-MB e 32B-MB foram feitas através de mistura por fusão do mesmo homopolímero de polipropileno e elastômero de etileno/octeno com um peróxido como um agente de quebra de viscosidade e 4-metacrilóilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila (TEMPO-Metacrilato) como um agente de compatibilização. A formulação geral para estas amostras é apresentada na Tabela 22.

Tabela 22 - Formulações concentradas modificadas

Componente	Carregamento
Homopolímero de polipropileno (LyondellBasell Pro-Fax 6301)	Ver Tabela 23
Elastômero de etileno/octeno (Dow Engage 8200)	Ver Tabela 23
Peróxido (Varox DBPH)	Ver Tabela 23
Agente de compatibilização (TEMPO-Metacrilato)	Ver Tabela 23

[000101] Cada uma das composições listadas na Tabela 22 foi misturado e extrudada de acordo com os procedimentos descritos acima.

Tabela 23 - Composições concentradas modificadas

	Amostra		
	C.S. 32-MB	32A-MB	32B-MB
Carregamento de peróxido (ppm)	3.000	9.741	18.991
Carregamento de aditivo (Relação molar Aditivo:O-O)	--	1:1	1:1

Carregamento de aditivo (ppm)	--	16.121	31.431
Carregamento de Homopolímero de polipropileno (% em peso)	49,9%	48,7%	47,5%
Carregamento de Elastômero de etileno/octeno (% em peso)	49,9%	48,7%	47,5%

[000102] Três composições poliméricas heterofásicas foram produzidas através da adição das composições concentradas modificadas descritas acima a um copolímero de polipropileno. A Amostra Comparativa 32A (C.S. 32A) foi o copolímero de polipropileno modificado. A Amostra Comparativa 32B (C.S. 32B) foi feita através da mistura do copolímero de polipropileno não modificado com a Amostra Comparativa 32-MB (C.S. 32-MB). A Amostra 32A foi feita através da mistura do mesmo copolímero de polipropileno não modificado com a Amostra 32A-MB, e a Amostra 32B foi feita através da mistura do mesmo copolímero de polipropileno não modificado com a Amostra 32B-MB. A formulação geral para estas amostras é apresentada na Tabelas 24 e 25.

Tabela 24 - Formulações de copolímero de polipropileno heterofásico com concentrados modificados

Componente	Carregamento
Copolímero de polipropileno (ExxonMobil PP7414)	Equilíbrio
C.S. 32-MB	Ver Tabela 25
32A-MB	Ver Tabela 25
32B-MB	Ver Tabela 25

[000103] Cada uma das composições listadas na Tabela 24 foi misturada, extrudada e moldada por injeção de acordo com os procedimentos descritos acima. As barras foram então submetidas à taxa de fluidez e ao teste de impacto Izod como descrito acima.

Tabela 25 - Desempenho em copolímero de polipropileno heterofásico de médio impacto

	Amostra			
	C.S. 32A	C.S. 32B	32A	32B
C.S. 32-MB (%)	--	5	--	--
32A-MB (%)	--	--	5	--
32B-MB (%)	--	--	--	5
Taxa de fluidez (g/10 min)	21,2	21,2	19,4	19,5
Impacto Izod impact em 23° C (J/m)	90,5	112,54	Quebra parcial	Quebra parcial

[000104] Os dados apresentados na Tabela 25 demonstram que um concentrado modificado de acordo com a invenção (por exemplo, um concentrado modificado obtido através da mistura por fusão de um polímero heterofásico com um agente de quebra de viscosidade e um agente de compatibilização) pode ser misturado por fusão em um polímero heterofásico não modificado, melhorando assim significativamente a resistência ao impacto do polímero heterofásico. Por exemplo, os dados para C.S. 32B mostram que a mistura por fusão do concentrado de viscosidade quebrada C.S. 32-MB no polímero heterofásico não modificado não afeta sensivelmente a resistência ao impacto do polímero. Ao contrário, os dados para as Amostras 32A e 32B mostram que a mistura por fusão do polímero heterofásico não modificado com as composições concentradas modificadas Amostra 32A-MB e Amostra 32B-MB aumenta significativamente a resistência ao impacto do polímero. De fato, a resistência ao impacto do polímero foi aumentada até o ponto em que a parte não fratura completamente durante o teste de impacto Izod e, por conseguinte, um valor para a resistência ao impacto não poderia ser medido. Tal resultado é particularmente valioso porque demonstra que as composições de polímero heterofásicas melhoradas podem ser produzidas adicionando-se diretamente o agente de quebra de viscosidade e/ou o agente de compatibilização ao polímero heterofásico alvo. A adição direta desses aditivos pode ser difícil em

certos cenários, tais como instalações de misturação e instalações de moldagem por injeção. No entanto, essas instalações utilizam rotineiramente composições concentradas. Portanto, essas instalações podem alcançar facilmente as melhoras das propriedades físicas aqui descritas através da utilização de uma composição concentrada modificada como descrito acima.

Aplicações

[000105] A composição de poliolefina heterofásica da presente invenção pode ser utilizada em aplicações de processamento de polímeros convencionais, incluindo, mas não limitadas à moldagem por injeção, moldagem por injeção de parede fina, misturação de único parafuso, misturação de parafuso duplo, misturação Banbury, mistura de co-amassador, moagem de dois rolos, extrusão de folha, extrusão de fibras, extrusão de filme, extrusão de tubos, extrusão de perfil, revestimento por extrusão, moldagem por sopro e extrusão, moldagem por sopro e injeção, moldagem por sopro e injeção com estiramento, moldagem por compressão, moldagem por compressão e extrusão, formação de sopro e compressão, formação por sopro e compressão com estiramento, termoformação, e rotomoldagem. Os artigos de polímero termoplástico feitos usando a composição de polímero termoplástico da presente invenção podem ser compostos de múltiplas camadas, com uma ou qualquer número adequado de múltiplas camadas contendo uma composição de polímero termoplástico da presente invenção. A título de exemplo, produtos típicos de uso final incluem recipientes, embalagens, peças automotivas, frascos, artigos expandidos ou de espuma, peças de eletrodomésticos, fechos, copos, móveis, utilidades domésticas, caixas de baterias, engradados, paletes, filmes, folhas, fibras, tubos e partes rotacionalmente moldadas.

[000106] Todas as referências, incluindo as publicações, pedidos de

patentes e patentes aqui citadas são aqui incorporadas por referência na mesma extensão como se cada referência fosse individual e especificamente indicada como sendo incorporada por referência e foram apresentadas em sua totalidade aqui.

[000107] O uso dos termos "um", "uma" e "o", "a" e referentes similares no contexto da descrição do assunto deste pedido (especialmente no contexto das seguintes reivindicações) deve ser entendido como cobrindo tanto o singular quanto o plural, a menos que aqui indicado de outra forma ou contradito pelo contexto claramente. Os termos "compreendendo", "tendo", "incluindo" e "contendo" são para ser interpretados como termos abertos (isto é, sentido "incluindo, mas não limitado a"), a menos que indicado de outra maneira. A citação de gamas de valores citados aqui destinam-se meramente a servir como um método de abreviação de referir individualmente a cada valor separado que cai dentro da gama, a menos que aqui indicado de outra forma, e cada valor separado é incorporado na especificação como se fosse aqui individualmente citado. Todos os métodos aqui descritos podem ser realizados em qualquer ordem adequada, a menos que aqui indicado de outro modo ou de outro modo claramente contradito pelo contexto. O uso de qualquer e todos os exemplos, ou linguagem exemplificativa (por exemplo, "tal como") aqui fornecida, pretende apenas iluminar melhor o assunto do pedido e não constitui uma limitação ao escopo do assunto, a menos reivindicado em contrário. Nenhuma linguagem na especificação deveria ser entendida como indicando qualquer elemento não reivindicado como essencial para a prática do assunto aqui descrito.

[000108] As modalidades preferenciais do assunto deste pedido são aqui descritas, incluindo o melhor modo conhecido pelos inventores para a executar o assunto reivindicado. Variações destas modalidades preferenciais podem tornar-se evidentes para os versados na técnica

mediante a leitura da descrição anterior. Os inventores esperam que os especialistas empreguem tais variações conforme o caso, e os inventores pretendem que o assunto aqui descrito seja praticado de outra forma que não a especificamente descrita aqui. Assim, esta descrição inclui todas as modificações e equivalentes do assunto citado nas reivindicações em anexo, conforme permitido pela lei aplicável. Além disso, qualquer combinação dos elementos descritos acima em todas as variações possíveis dos mesmos está englobada pela presente descrição, a menos que aqui indicado de outro modo ou, de outro modo, claramente contradito pelo contexto.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de polímero heterofásica, caracterizada pelo fato de compreender:

(1) uma fase de polímero de propileno (a) compreendendo polímeros de propileno selecionados a partir do grupo que consiste de homopolímero de polipropilenos e copolímeros de propileno e $\leq 50\%$ em peso de etileno e/ou monômeros de C₄-C₁₀ α -olefinas, e

(2) uma fase de polímero de etileno (b) compreendendo polímeros de etileno selecionados a partir do grupo que consiste de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e monômeros de C₃-C₁₀ α -olefina, tendo teor de etileno $\geq 8\%$ em peso,

Em que o teor de propileno da fase (a) é maior do que o teor de propileno da fase (b), e

(3) polímeros de propileno ligados a polímeros de etileno por um agente de compatibilização selecionado a partir compostos orgânicos que

(i) tem ao menos um radical nitróxido ou são capazes de produzir ao menos um radical nitróxido ao serem misturados por fusão com os polímeros de propileno e polímeros de etileno; e

(ii) tem ao menos uma ligação insaturada carbono-carbono capaz de passar por uma reação de adição de radical.

2. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que os polímeros de etileno são selecionados a partir do grupo que consiste de elastômeros de etileno-propileno, elastômeros de etileno-buteno, elastômeros de etileno-hexeno, elastômeros de etileno-octeno e misturas dos mesmos.

3. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o polímero de etileno compreende de 5 a 80% em peso, com base no peso total de polímeros de propileno e polímeros de etileno na composição.

4. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o teor de etileno é de 5 a 60% em peso, com base no peso total de polímeros de propileno e polímeros de etileno na composição.

5. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que:

o radical nitróxido do agente de compatibilização reagiu com, e é ligado a um polímero de propileno, e

a ligação insaturada carbono-carbono do agente de compatibilização reagiu com, e é ligado a um polímero de etileno, e a reação é conduzida na presença de um gerador de radicais livres, e preferencialmente o gerador de radicais livres é um peróxido orgânico.

6. Composição de polímero heterofásica caracterizada pelo fato de compreendendo

(1) uma fase contínua (a) compreendendo polímeros de polipropileno selecionados a partir e de homopolímero de polipropilenos e copolímeros de propileno e $\leq 80\%$ em peso de etileno e/ou C₄-C₁₀ α -olefinas e

(2) uma fase descontínua (b) compreendendo copolímeros de etileno elastomérico selecionados a partir do grupo que consiste de copolímeros de etileno/C₃-C₁₀ α -olefina tendo um etileno de 8 a 90% em peso, em que o teor de propileno da fase de polímero de propileno (a) é maior do que a fase (b) e

(3) polímeros de propileno ligados a polímeros de etileno por um agente de compatibilização selecionado de compostos orgânicos que

(i) tem ao menos um radical nitróxido ou são capazes de produzir ao menos um nitróxido radical enquanto são misturados por fusão com os polímeros de propileno e polímeros de etileno; e

(ii) ao menos uma ligação carbono-carbono insaturada

capaz de passar por uma reação de adição de radical.

7. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que a fase descontínua (b) compreende de 5 a 35% em peso, com base no peso de polímeros de propileno e copolímeros de etileno na composição.

8. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o copolímero de etileno compreendendo a fase descontínua tem um teor de etileno de 8 a 80% em peso.

9. Composição, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que compreende de 5 a 30% em peso de etileno, com base no peso total de polímeros de propileno e copolímeros de etileno na composição.

10. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizada pelo fato de que o teor de propileno da fase (a) é de \geq 80% em peso.

11. Composição, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que o teor de propileno da fase (a) é de \geq 80% em peso e a fase (b) é uma fase descontínua.

12. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizada pelo fato de que a ligação insaturada carbono-carbono do agente de compatibilização é uma ligação dupla.

13. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizada pelo fato de que o agente de compatibilização é selecionado a partir do grupo que consiste de

4-metacrilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila;

4-acrilóxi-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila;

4-((4-vinilbenzil)óxi)-2,2,6,6-tetrametilpiperidin-1-oxila;

4,4'-((biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-di-ilbis(óxi))bis (2,2,6,6-

tetrametilpiperidin-1-oxila); e N-terc-Butil- α -fenilnitrona.

14. Composição, de acordo com a reivindicação 1 ou 6, caracterizada pelo fato de que o agente de compatibilização está presente em uma concentração de 10 ppm a 5% em peso, com base no peso total da composição.

15. Composição, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o agente de compatibilização está presente em uma concentração de 10 ppm a 5% em peso, com base no peso total da composição,

o radical nítróxido do agente de compatibilização reagiu com, e é ligado a um polímero de propileno e

a ligação insaturada carbono-carbono do agente de compatibilização reagiu com, e é ligado a um polímero de etileno, e a reação é conduzida na presença de um gerador de radicais livres selecionado a partir do grupo que consiste de peróxidos orgânicos incorporando uma ou mais ligações O-O,

e o agente de compatibilização está presente em uma relação molar para as ligações O-O de 1:10 a 10: 1.

16. Método para preparar uma composição de polímero de poliolefina heterofásica obtida pelo processo caracterizado pelo fato de que compreende as etapas de:

(1) fornecer

- uma fase (a) de polímero de propileno compreendendo polímeros de propileno selecionados a partir do grupo que consiste de homopolímero de polipropilenos e copolímeros de propileno $\leq 50\%$ em peso de etileno e/ou monómeros C₄-C₁₀ α -olefinas, e

- uma fase (b) de polímero de etileno compreendendo polímeros de etileno selecionados a partir do grupo que consiste de homopolímeros de etileno e copolímeros de etileno e monómeros de C₃-C₁₀ α -olefinas, tendo teor de etileno de $\geq 8\%$ em peso,

(2) fornecer um agente de compatibilização de compostos orgânicos em que

- tem ao menos um radical nitróxido ou são capazes de produzir ao menos um radical nitróxido enquanto sendo misturados por fusão com a composição de polímeros de propileno e polímeros de etileno; e

- tem ao menos uma ligação carbono-carbono insaturada capaz de passar por uma reação de adição de radical; e

(3) misturar a fase (a), fase (b) e o agente de compatibilização na presença de radicais livres de carbono, onde os polímeros de propileno são ligados aos polímeros de etileno pelo agente de compatibilização, e onde a fase de polímero de propileno e a fase de polímero de etileno formam uma composição heterofásica.

17. Método, de acordo com a reivindicação 16, caracterizado pelo fato de que a fase (a), a fase (b) e o agente de compatibilização são misturados na presença de radicais livres de carbono por meio de mistura por fusão, e a composição é heterofásica a 25° C.

18. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a fase (a) é a fase contínua e tem um teor de propileno de $\geq 80\%$ em peso, e a fase (b) é a fase descontínua e os polímeros de etileno são copolímeros de etileno e C₃-C₁₀ α -olefinas tendo um teor de etileno de 8 a 80% em peso.

19. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que a fase (a) e a fase (b) são fornecidas à mistura como um copolímero de impacto heterofásico obtido operando em ao menos dois estágios de polimerização.

20. Método, de acordo com a reivindicação 17, caracterizado pelo fato de que

- o agente de compatibilização está presente na

composição de polímero de poliolefina heterofásica em uma concentração de 10 ppm a 5% em peso, com base no peso total da composição, onde

- a reação entre a ligação carbono-carbono insaturada do agente de compatibilização e do polímero de etileno é conduzida na presença de um gerador de radicais livres selecionado a partir do grupo que consiste de peróxidos orgânicos incorporando uma ou mais ligações O-O, e

- o agente de compatibilização e o peróxido orgânico estão presentes em uma relação molar para as ligações O-O de 1:10 a 10:1.

21. Composição de polímero heterofásico caracterizada pelo fato de que é obténível pelo método de acordo com qualquer uma das reivindicações 16-20.

FIG. 1

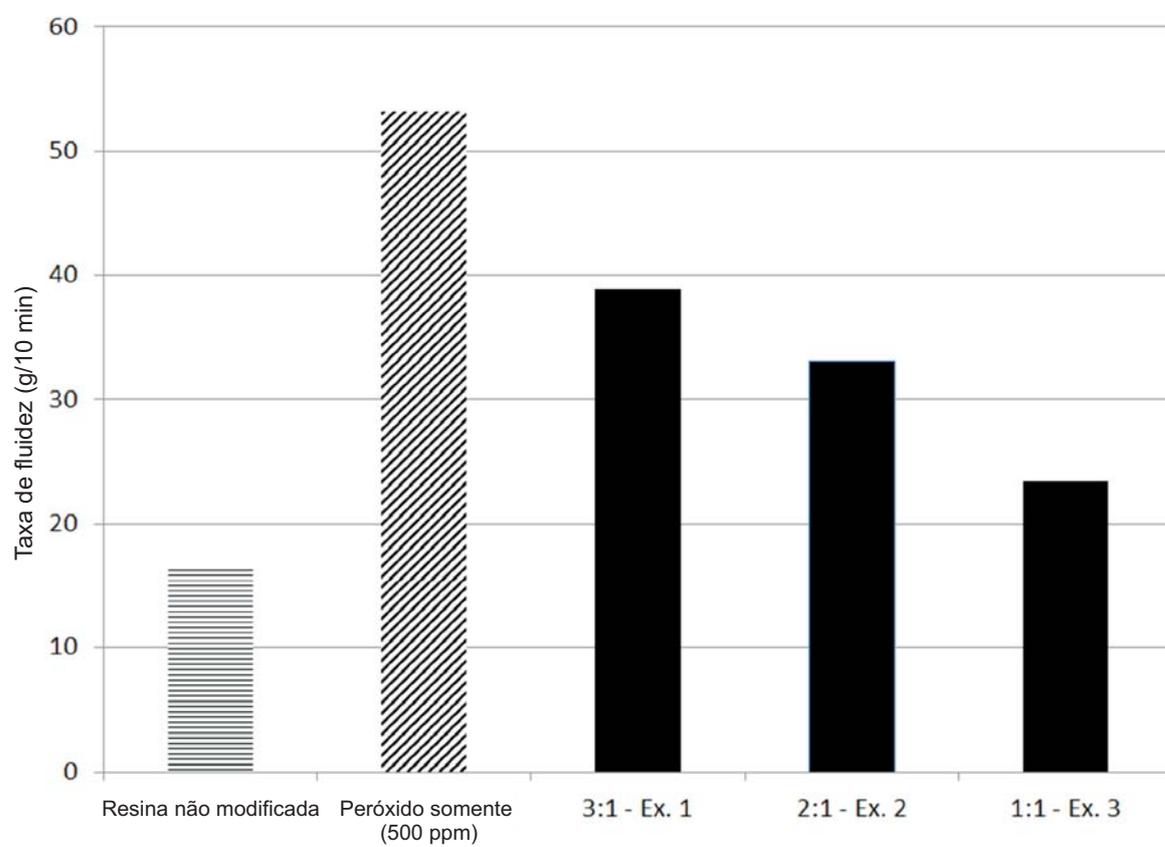


FIG. 2

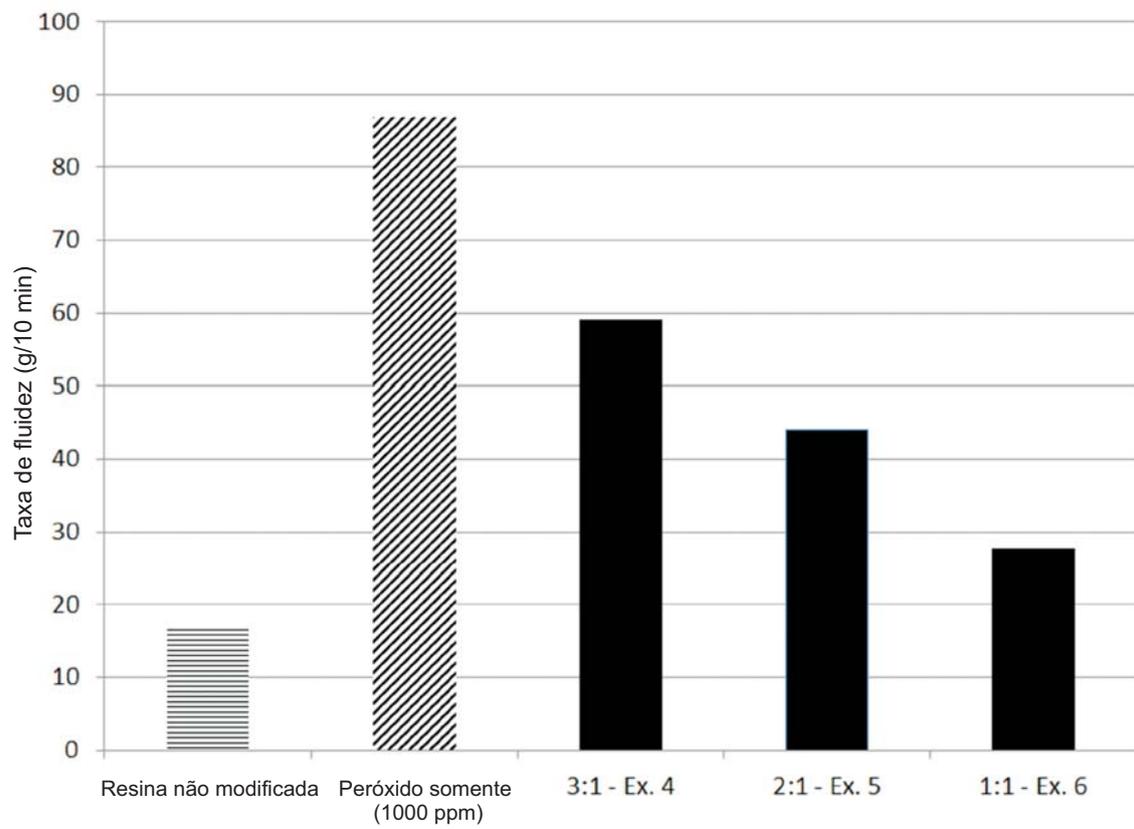


FIG. 3

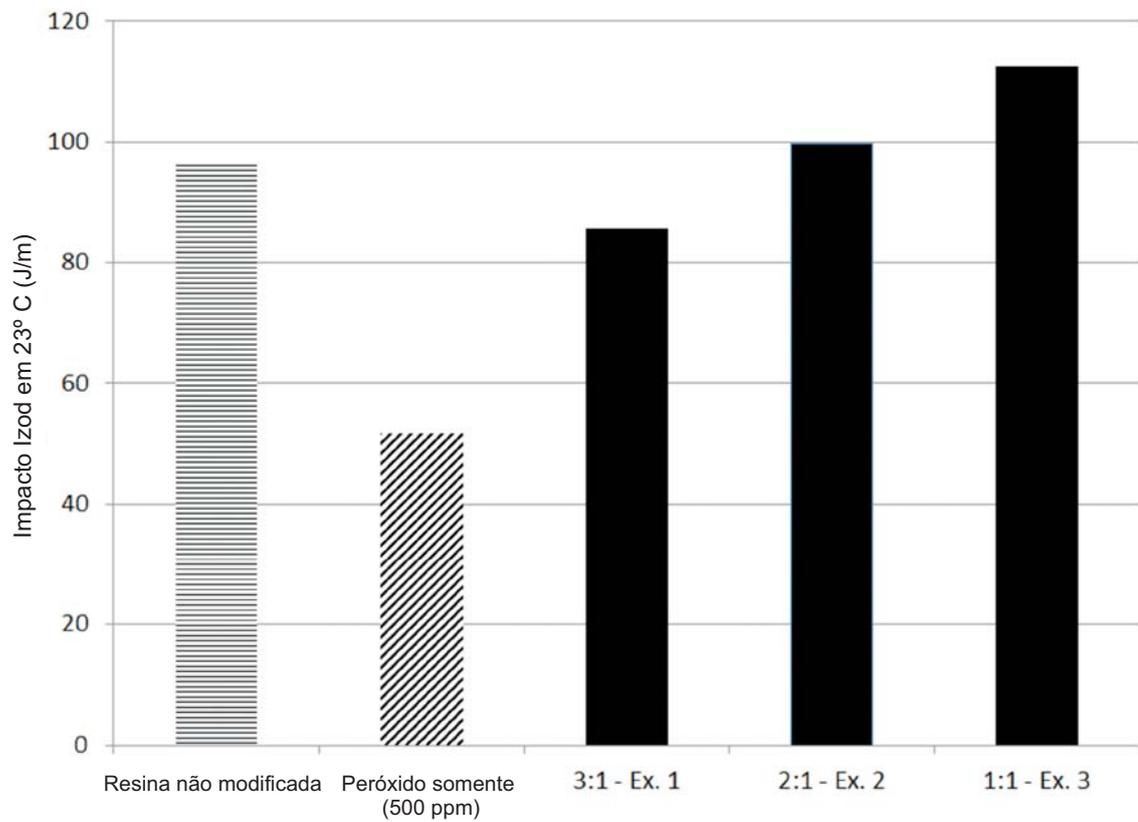


FIG. 4

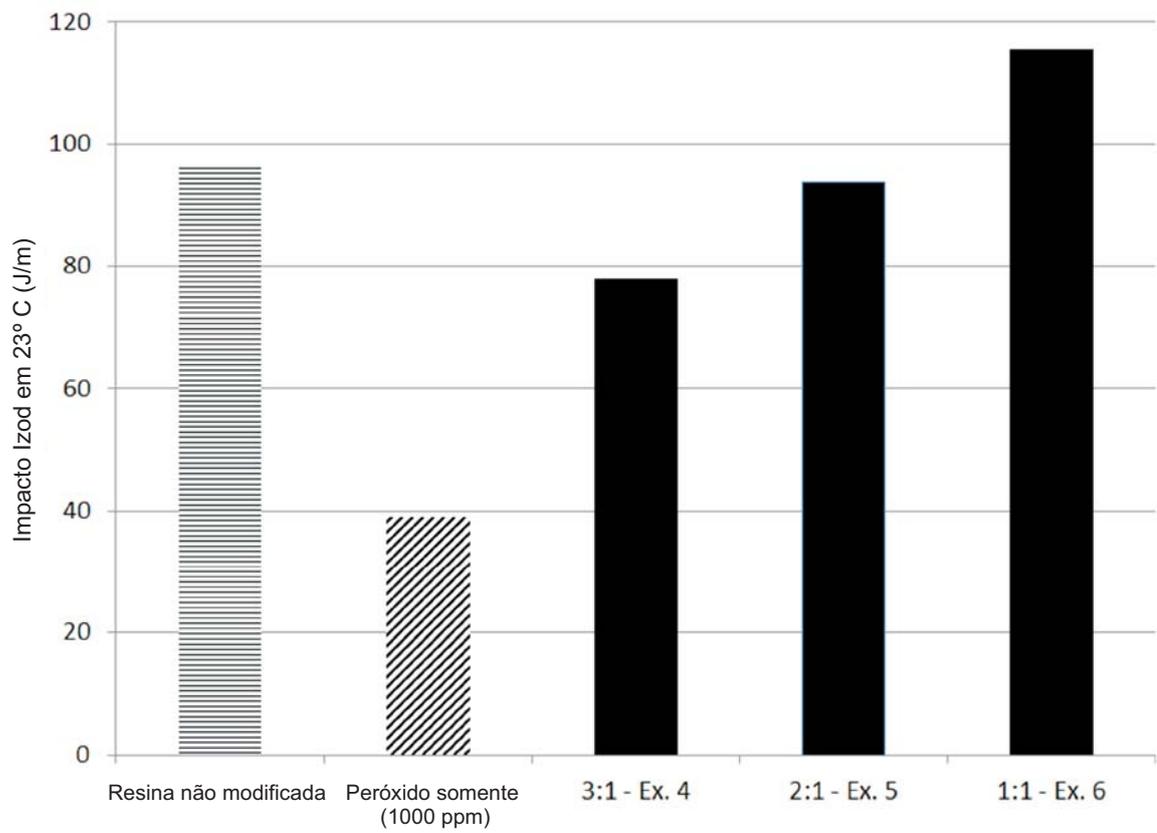


FIG. 5

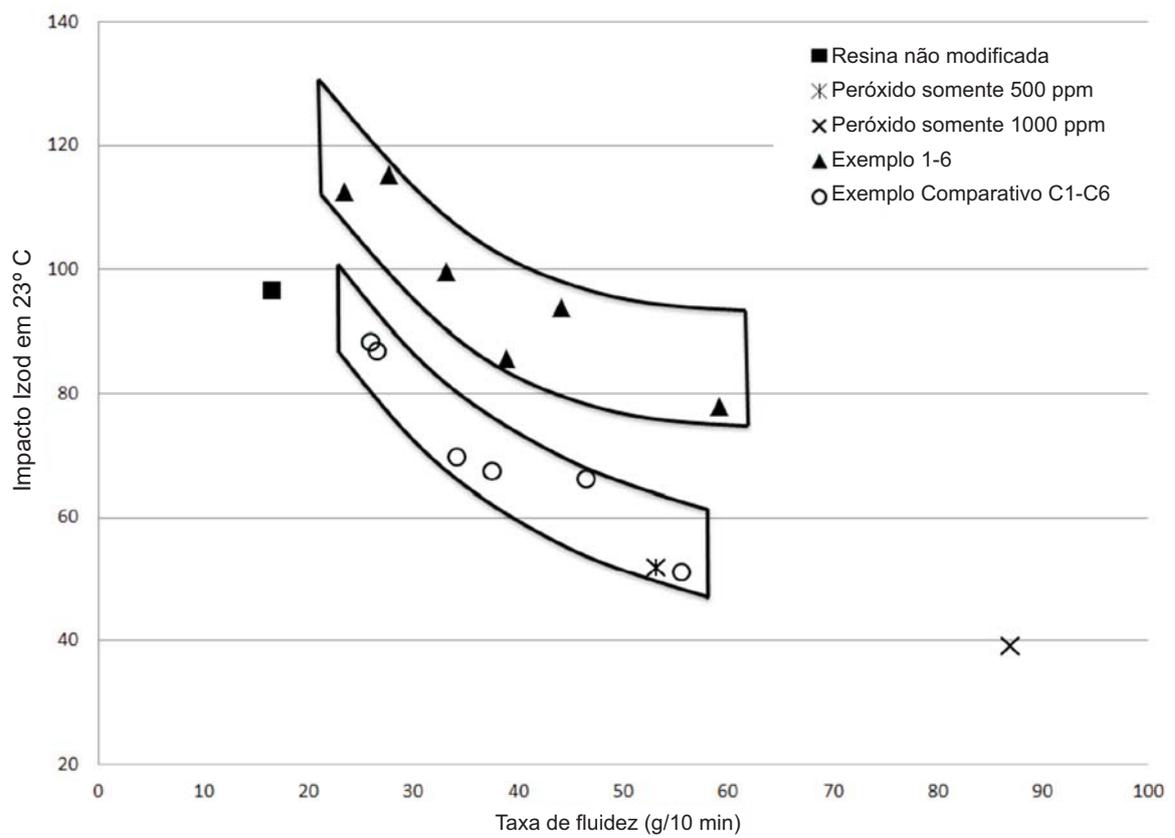


FIG. 6

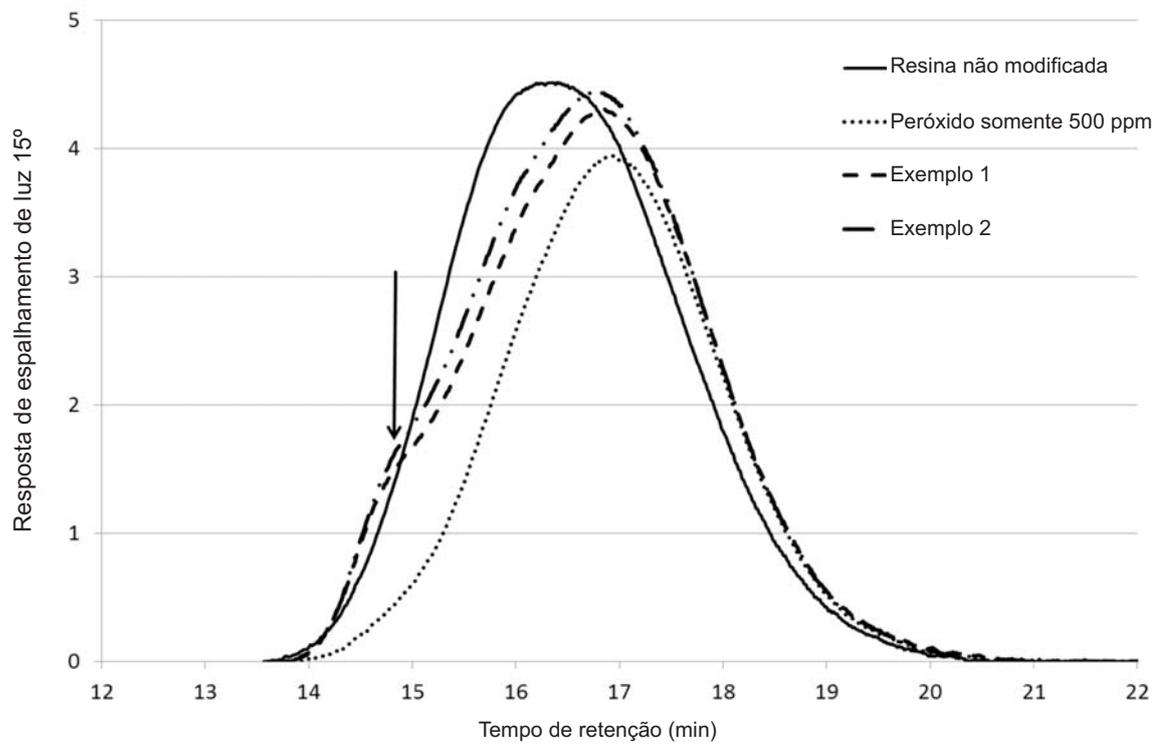


FIG. 7

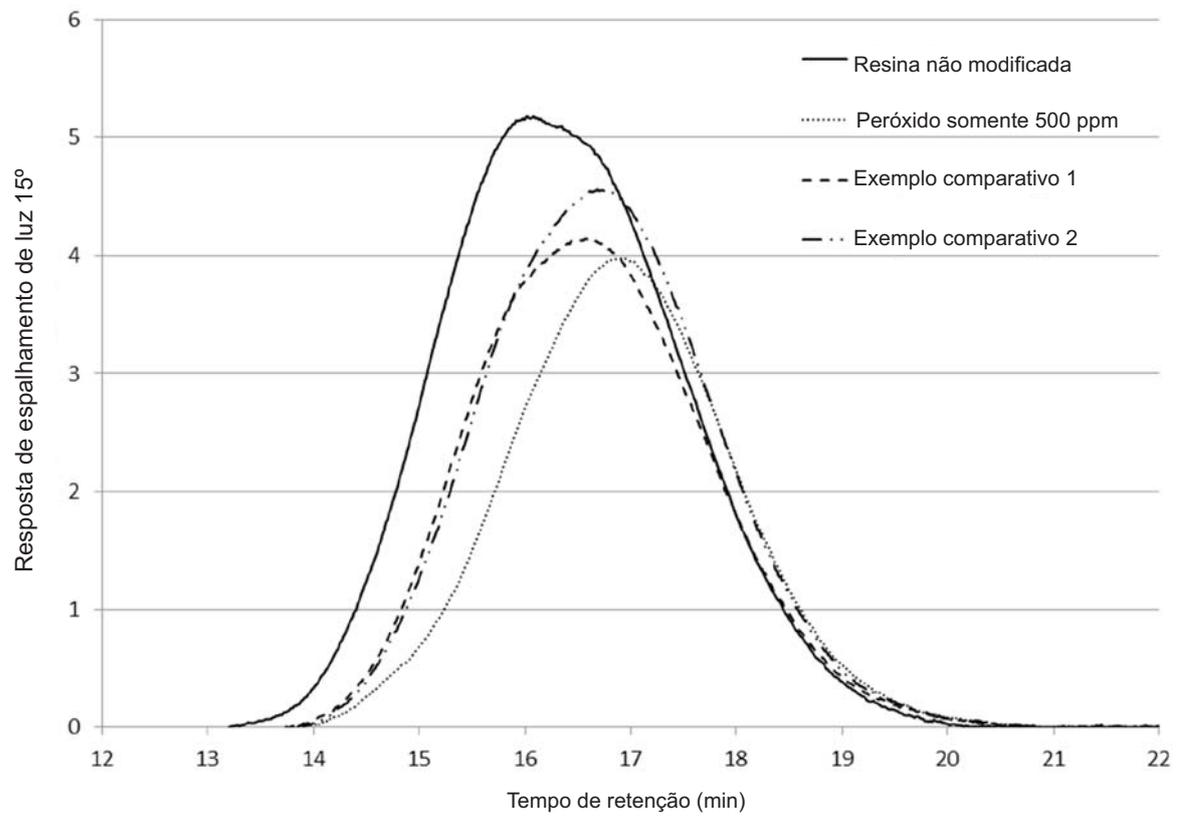


FIG. 8

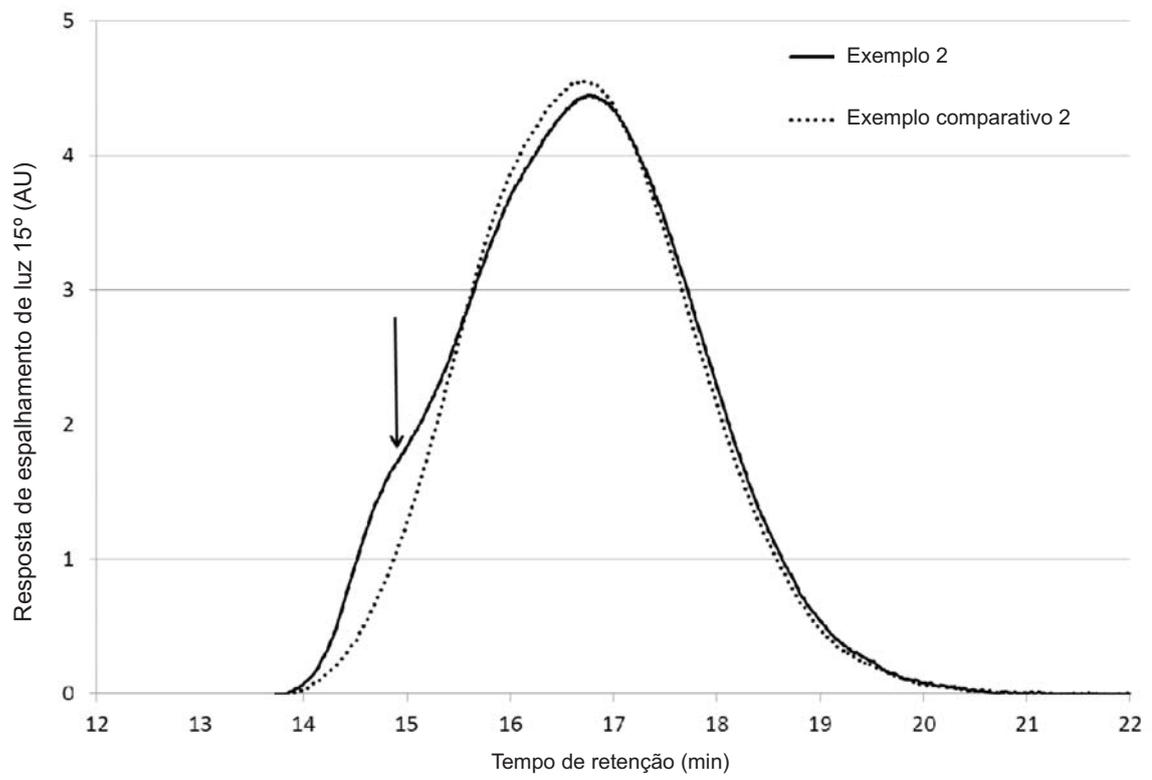


FIG. 9

