

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 394 997**

51 Int. Cl.:

C08L 25/02 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 69/00 (2006.01)
C08L 51/08 (2006.01)
C08F 283/02 (2006.01)
C08F 279/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.07.2009 E 09800064 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **13.04.2011 EP 2307462**

54 Título: **Procedimiento para preparar una composición que comprende un polímero monovinilaromático y un polímero preparado a partir de recursos renovables**

30 Prioridad:

25.07.2008 EP 08161165

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

07.02.2013

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe , BE**

72 Inventor/es:

**DUC, MICHEL y
LODEFIER, PHILIPPE**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 394 997 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento para preparar una composición que comprende un polímero monovinil aromático y un polímero preparado a partir de recursos renovables

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento para preparar una composición que comprende un polímero monovinil aromático y una fase dispersa de un polímero preparado a partir de recursos renovables. La producción de materiales plásticos habituales se basa en reservas fósiles (es decir, no renovables) contribuyendo así al agotamiento de recursos esenciales y cada vez más escasos para la humanidad. Más allá del reciclaje de materiales de plástico utilizados o de la valorización de los residuos plásticos como combustible en las incineradoras para el suministro de calor y electricidad, resulta deseable incorporar en los plásticos convencionales procedentes de la industria petroquímica determinadas partes de los polímeros preparados a partir de recursos renovables. El PLA (ácido poli(láctico)) es probablemente uno de los denominados biopolímeros que presentan el mayor potencial en términos de propiedades físicas y mecánicas, pero también procesabilidad, consideradas muy cercanas a las del poliestireno. Se pueden considerar otros polímeros de origen biológico, y más especialmente poliésteres biodegradables tales como polihidroxialcanoatos (PHA), y policarbonatos preparados a partir de carbonatos cíclicos.

Antecedentes de la invención

- La solicitud de patente japonesa publicada el 29 de septiembre de 2005 bajo el N° JP 2005-264086 describe mezclas de poliestireno (PS) y PLA en las que la parte principal es PLA.
- La solicitud de patente japonesa publicada el 18 de enero de 2000 bajo el N° JP 2000-017038 describe una resina expandible que presenta biodegradabilidad. Esta composición está hecha esencialmente de PLA y comprende un 25 % o menos en peso de PS.
- El documento US 7160948, en el ejemplo 1 describe una composición como se indica a continuación: 26,3 % en peso de ácido poliláctico, 26,3 % en peso de metacrilato de polimetilo, 11,6 % en peso de poliolefina y 35,8 % en peso de un copolímero de bloque de metacrilato de metilo y estireno, comprendiendo dicho copolímero de bloques un 30 % de PS. Esto significa claramente que el poliestireno no es la parte principal de la composición.
- La solicitud de patente japonesa publicada el 8 de diciembre de 2005 bajo el N° JP 2005-336666 describe fibras de ácido láctico que contienen del 3 % al 15 % en peso de poliestireno sindiotáctico.
- El documento WO 92-04413 describe mezclas de PLA y poliestireno de propósito general que comprenden del 10 % al 25 % en peso de PLA. Estas mezclas se preparan combinando PLA y PS.
- 30 El documento WO 2007015448 describe una composición de resina con carga ambiental reducida que presenta una excelente solidez, resistencia al impacto, resistencia al calor y moldeabilidad, y que se puede producir logrando al mismo tiempo una reducción de la cantidad de descarga de CO₂. La composición de resina comprende (A) una resina de estireno, (B) un poliéster alifático, y por lo menos un miembro seleccionado de entre (C) un agente de compatibilización y (D) un anhídrido de ácido dicarboxílico. El agente de compatibilización (C) comprende preferentemente uno o más de los siguientes. (C-1) Un polímero de metacrilato de polimetilo (C-2) Un polímero de vinilo obtenido por copolimerización con una resina epoxi o un anhídrido de ácido (C-3) Un polímero de injerto obtenido mediante polimerización por injerto de metacrilato de metilo con un polímero gomoso (C-4) Un copolímero de bloque que comprende un segmento de ácido poliláctico y un segmento de polímero de vinilo unido al mismo. Dicha composición se prepara por combinación.
- 40 El documento WO 2006097979 describe una composición de resina vegetal que comprende ácido poliláctico, una resina termoplástica, y un agente de compatibilización, en la que el agente de compatibilización es un material polimérico formado a partir de un ingrediente monomérico que comprende por lo menos un metacrilato de alquilo y que tiene un peso molecular medio ponderado de 950.000 a 4.100.000. El metacrilato de alquilo es preferentemente por lo menos un miembro seleccionado de entre metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo, y metacrilato de butilo. Cuando esta composición de resina vegetal se utiliza para formar una resina vegetal moldeada, esta resina vegetal moldeada puede tener resistencia al impacto mejorada y resistencia al calor mejorada. Dicha composición se prepara por combinación.
- 50 El documento JP 200632831 A publicado el 07 de diciembre 2006 proporciona una lámina espumada de una resina termoplástica, con excelentes características de extrusión en la producción de la hoja espumada, que tiene también excelentes características de rigidez, módulo, aislamiento térmico, resistencia al frío, amortiguación y similares, y susceptible de procesamiento secundario en diversos tipos de recipientes o similares; y para proporcionar un procedimiento para producir el recipiente con excelente resistencia al calor. La lámina espumada se obtiene utilizando una composición de resina como materia prima, que se obtiene combinando (D) un compatibilizante de 1 a 20 partes en peso con el total de 100 partes en peso de tres componentes que consisten en (A) un ácido poliláctico del 20 % al 90 % en peso, (B) una resina basada en poliestireno del 5 % al 65 % en peso y (C) una resina basada en polipropileno del 5 % al 40 % en peso, y con una relación de expansión de 1,1 a 5,0 y un espesor de 0,5 a 3,0 mm.

En los documentos WU DX, YF YANG, CHENG XH, y col. : " Mixed molecular brushes with PLLA and PS side chains prepared by AGET ATRP and ring-opening polymerization", MACROMOLECULES, vol. 39, nº 22, 6 de octubre de 2006 (06-10-2006), páginas 7513-7519, XP002505521 Washington, DC, EE.UU.; PHILIPPE ZINCK, CLAIRE-HELENE BRACHAIS, ERIC FINOT, DENISE BARBIER-BAUDRY: "Nanoscale blends between immiscible polymers via simultaneous non-interfering polymerisation" MACROMOLECULAR CHEMISTRY AND PHYSICS, vol. 206, nº 5, 28 de febrero de 2005 (28-02-2005), páginas 553-558, XP002505522 WILEY-VCH Verlag, Weinheim, Alemania, se describen los estudios teóricos sobre mezclas de polímeros. En la página 558 del documento de PHILIPPE Zinck y col., conclusiones, se admite que el poliestireno y la caprolactona son inmiscibles. En ninguna parte del documento de Wu DX y col. ni del de PHILIPPE Zinck y col. se sugieren composiciones a base de un polímero monovinilaromático y una fase dispersa de un polímero preparado a partir recursos renovables.

Se ha descubierto recientemente un procedimiento muy simple para preparar una composición que comprende un polímero monovinilaromático y una o más fases dispersas hechas de uno o más polímeros de origen biológico tales como ácidos poli(hidroxicarboxílicos) y/o carbonatos cíclicos, incorporando posiblemente un epóxido y dióxido de carbono. El monómero monovinilaromático es preferentemente estireno y el polímero de origen biológico es preferentemente ácido láctico o lactida, su dímero cíclico (3,6-dimetil-1,4-dioxano-2,5-diona).

Breve descripción de la invención

La presente invención es un procedimiento para preparar una composición que comprende por lo menos un polímero monovinilaromático y por lo menos una fase dispersa de uno o más polímeros preparados a partir de recursos renovables, que comprende:

a) formar una mezcla polimerizable que comprende:

por lo menos un monómero o un dímero (a1) seleccionado de entre un ácido hidroxicarboxílico, un precursor de dicho ácido hidroxicarboxílico, un componente cíclico polimerizable mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) y una mezcla de un epóxido y dióxido de carbono, disperso en por lo menos (a2) un monómero monovinilaromático, opcionalmente un caucho disuelto en (a2) el monómero monovinilaromático,

b) poner en contacto un catalizador apropiado con la solución polimerizable en condiciones eficaces para producir un polímero A1 que comprende las unidades de repetición (a1) dispersas en el (a2) monómero monovinilaromático,

c) polimerizar por vía radicalaria la solución obtenida en la etapa b) opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena, para obtener una polímero monovinilaromático A2 que comprende una fase dispersa del polímero A1,

d) desgasificar el producto de la etapa c) para separar los comonómeros y monómeros no polimerizados opcionales y recuperar una composición que comprende por lo menos un (A2) polímero monovinilaromático y por lo menos (A1), en el que la proporción en peso $A1/(A2 + A1)$ es de hasta el 50 %.

La presente invención es, en una segunda forma de realización, un procedimiento para preparar una composición que comprende por lo menos un polímero monovinilaromático y por lo menos una fase dispersa de uno o más polímeros preparados a partir de recursos renovables, que comprende:

a) formar una mezcla polimerizable que comprende:

por lo menos un monómero o un dímero (a1) seleccionado de entre un ácido hidroxicarboxílico, un precursor de dicho ácido hidroxicarboxílico, un componente cíclico polimerizable mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) y una mezcla de un epóxido y dióxido de carbono, disperso en por lo menos (a2) un monómero monovinilaromático, opcionalmente un caucho disuelto en (a2) el monómero monovinilaromático,

b) poner en contacto un catalizador apropiado con la solución polimerizable en condiciones eficaces para producir de forma esencialmente simultánea un polímero A1 que comprende las unidades de repetición (a1) y un polímero monovinilaromático A2,

c) desgasificar el producto de la etapa b) para separar los comonómeros y monómeros no polimerizados opcionales y recuperar una composición que comprende por lo menos un (A2) polímero monovinilaromático y por lo menos (A1), en el que la proporción en peso $A1/(A2 + A1)$ es de hasta el 50 %.

En las formas de realización anteriores pueden estar presentes uno o más comonómeros copolimerizables con el monómero monovinilaromático. En la presente descripción y en las reivindicaciones dicho poli(monómero monovinilaromático y uno o más comonómeros) se conoce también como polímero monovinilaromático.

En las dos formas de realización anteriores el ácido hidroxicarboxílico puede ser reemplazado en parte o en su totalidad por un hidroxicarboxilato.

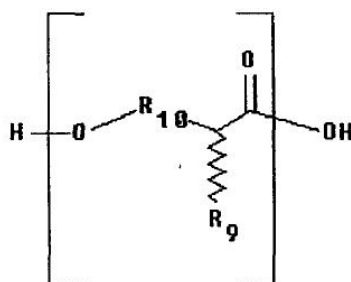
Las partículas de la fase dispersa A1 pueden contener inclusiones de polímero monovinilaromático, lo que significa que cualquier partícula de A1 puede contener en sí misma por lo menos una subpartícula de polímero monovinilaromático.

- 5 En el caso opcional en el que se ha incorporado un caucho en la formulación inicial, las fases de polímero A1 y caucho están presentes como partículas independientes caracterizadas por una forma más o menos esférica y se dispersan dentro de la fase continua de PS. Las partículas de polímero A1 y caucho pueden contener por lo menos una subpartícula de polímero vinilaromático ocluido. Las partículas de polímero A1 y caucho que contienen una sola subpartícula encapsulada de polímero vinilaromático - también denominada "oclusión" - se denominan por lo general partículas capsulares o "núcleo-cubierta", mientras que las que contienen por lo menos 2 partículas ocluidas vinilaromáticas son del tipo de morfología denominada "salami". Se pueden encontrar estos dos tipos de morfologías de la fase dispersa cualquiera que sea la fase dispersa considerada en el producto obtenido de acuerdo con la presente invención. Dependiendo del nivel de injerto del polímero A1 y del caucho opcional, se pueden generar las morfologías núcleo-cubierta, salami u otras (por ejemplo, laberintos, cebollas, varillas, gotitas ...).

Descripción detallada de la invención

- 15 **En lo que respecta al monómero de ácido hidroxicarboxílico**, se obtiene preferentemente a partir de recursos renovables tales como el maíz y la caña de azúcar u otras plantas productoras de almidón o azúcar. El término "poli(ácido hidroxicarboxílico)" incluye los homopolímeros y copolímeros del presente documento y las mezclas de uno o más de tales polímeros.

El ácido hidroxicarboxílico se puede representar como en la Fórmula I:



Fórmula I

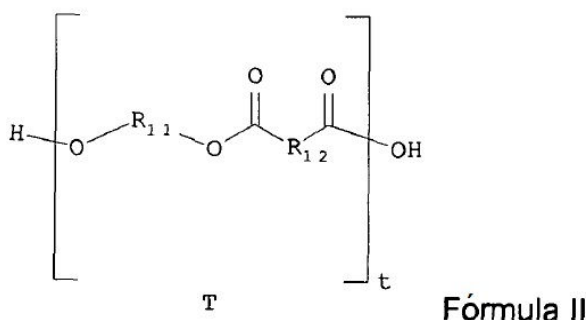
- 20 en la que, R9 es hidrógeno o un alquilo lineal o ramificado que comprende de 1 a 12 átomos de carbono y R10 es opcional y puede ser una cadena de alqueno ramificada, cíclica o lineal que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono.

- 25 La unidad de repetición monomérica no está particularmente limitada, siempre que sea alifática y tenga un resto hidroxilo y un resto carboxilo. Los ejemplos de monómeros posibles incluyen ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-butírico, ácido 4-hidroxi-valérico, ácido 5-hidroxi-valérico y ácido 6-hidroxi-caproico.

- 30 La unidad de repetición monomérica también se puede derivar de un monómero cíclico o de un dímero cíclico del ácido hidroxicarboxílico alifático respectivo. Los ejemplos de estos incluyen lactida, glicolida, β -propiolactona, β -butirolactona, γ -butirolactona, γ -valerolactona, δ -valerolactona, ϵ -caprolactona. El monómero cíclico y el dímero cíclico se conocen también como "precursor" del ácido hidroxicarboxílico.

- 35 En el caso de los átomos de carbono asimétricos dentro de la unidad de ácido hidroxicarboxílico, se pueden utilizar la forma D y la forma L, así como mezclas de ambas. También se pueden utilizar mezclas racémicas. A modo de ejemplo la D,D-lactida es el dímero cíclico formado por dos moléculas de D-ácido láctico, la L,L-lactida es el dímero cíclico formado por dos moléculas de L-ácido láctico, la meso lactida es el dímero formado por una molécula de D-ácido láctico y una molécula de L-ácido láctico. L,D-lactida indica una mezcla racémica de L,L-lactida y D,D-lactida.

- 40 El poli(ácido hidroxicarboxílico) puede comprender opcionalmente uno o más comonómeros. El comonómero puede ser un segundo ácido hidroxicarboxílico diferente como se ha definido anteriormente en la Fórmula I. El porcentaje en peso de cada ácido hidroxicarboxílico no está particularmente limitado. El comonómero puede comprender también ácidos carboxílicos dibásicos y alcoholes dihidricos. Estos reaccionan entre sí para formar ésteres alifáticos, oligoésteres o poliésteres, como se muestra en la Fórmula II que presenta un grupo terminal hidroxilo libre y un grupo terminal de ácido carboxílico libre, susceptible de reacción con ácidos hidroxicarboxílicos, tales como ácido láctico y polímeros de los mismos.



en la que

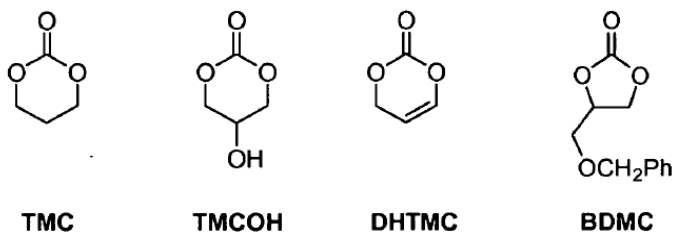
- R11 y R12 son alquilenos lineales o ramificados que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono y pueden ser iguales o diferentes;
- 5 – "t" representa el número de unidades de repetición T y es cualquier número entero de por lo menos 1

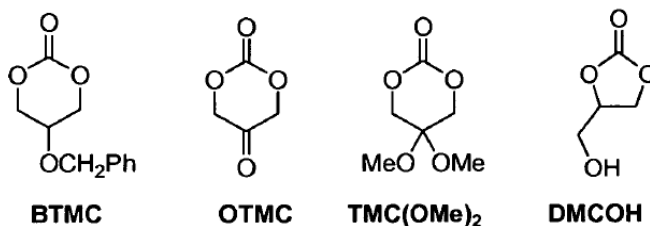
Los porcentajes en peso de cada monómero, es decir, el monómero de ácido hidroxicarboxílico y el comonómero de poliéster, oligoéster o éster alifático de Fórmula II no están particularmente limitados. Preferentemente, el poli(ácido hidroxicarboxílico) comprende por lo menos el 50 % en peso (p/p) de monómeros de ácido hidroxicarboxílico y un máximo del 50 % en peso de comonómeros de poliéster, oligoéster o éster alifático.

- 10 Los alcoholes dihidricos y los ácidos dibásicos que se pueden utilizar en la unidad de poliéster alifático como se muestra en la Fórmula II no están particularmente limitados. Los ejemplos de posibles alcoholes dihidricos incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-octanodiol, 1,9-nonanodiol, neopentilglicol, 1,4-ciclohexanodiol, isosorbida y 1,4-ciclohexanodimetanol y mezclas de los mismos.
- 15 Los ácidos dibásicos alifáticos incluyen ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico; diácido undecanoico, diácido dodecanoico y diácido 3,3-dimetilpentanoico, ácidos dicarboxílicos cíclicos tales como ácido ciclohexanodicarboxílico y mezclas de los mismos. El resto de ácido dibásico en el copolímero de ácido hidroxicarboxílico también se puede derivar de los diésteres o diacilcloruros equivalentes de los ácidos dibásicos alifáticos.
- 20 En el caso de los átomos de carbono asimétricos dentro del alcohol dihidrico o el ácido dibásico, se pueden utilizar la forma D y la forma L, así como mezclas de ambas. Esto incluye la posibilidad de utilizar mezclas racémicas.

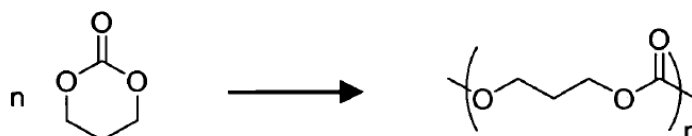
En lo que respecta al componente cíclico polimerizable mediante polimerización por apertura de anillo (ROP), se pueden citar como precursores de los ácidos hidroxicarboxílicos, las lactonas y las lactidas anteriormente descritas.

- 25 Otros componentes cíclicos polimerizables mediante polimerización por apertura de anillo son los carbonatos cíclicos y ventajosamente los carbonatos cíclicos de 5 a 7 miembros. Preferentemente, este procedimiento de polimerización es operativo para carbonatos cíclicos de 5 y 6 miembros. Como ejemplos no limitativos se pueden citar: carbonato de trimetileno (TMC), 2-benciloxi-carbonato de trimetileno (BTMC), 2-hidroxi-carbonato de trimetileno (TMCOH), 4-(benciloximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (BDMC), 4-(hidroximetil)-1,3-dioxolan-2-ona (DMCOH). En concreto, se pueden citar carbonatos cíclicos tales como 2-oxi-carbonato de trimetileno (OTMC), dehidro-carbonato de trimetileno (DHTMC) y 2,2-dimetoxi-carbonato de trimetileno (TMC(OMe)₂).
- 30





La polimerización por apertura de anillo del carbonato de trimetileno es la siguiente:



5 **En lo que respecta a la mezcla de un epóxido y dióxido de carbono**, se pueden citar las mezclas de epóxidos y dióxido de carbono citadas en Angew. Chem. Int. Ed. 2004, 43, 6618-6639 /www.angewandte.org/ _ 2004 Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim.

10 **En lo que respecta al monómero monovinilaromático**, se refiere a cualquier aromático con función vinilo. A modo de ejemplo, se pueden mencionar el estireno, viniltolueno, alfa-metilestireno, alfa-etilestireno, metil-4-estireno, metil-3-estireno, metoxi-4-estireno, hidroximetil-2-estireno, etil-4-estireno, etoxi-4-estireno, dimetil-3,4-estireno, cloro-2-estireno, cloro-3-estireno, cloro-4-metil-3-estireno, terc-butil-3-estireno, dicloro-2,4-estireno, dicloro-2,6-estireno, vinil-1-naftaleno y vinilantraceno. El uso de más de un monómero monovinilaromático no se apartaría del ámbito de la invención. Se puede reemplazar una parte del monómero monovinilaromático por monómeros insaturados copolimerizables con estireno. A modo de ejemplo se pueden mencionar los ésteres de alquilo del ácido acrílico o metacrílico, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. La proporción de comonómero puede ser del 0 % al 50 % en peso para, respectivamente, del 100 % al 50 % del monómero monovinilaromático. En una forma de realización específica el polímero monovinilaromático comprende:

- 15
- i) del 60 % al 100 % en peso de uno o más monómeros monovinilaromáticos C₈₋₁₂, y
 - ii) del 0 % al 40 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en ésteres de alquilo C₁₋₄ del ácido acrílico o metacrílico y acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

20 **En lo que respecta al caucho**, se pueden mencionar el EPR (abreviatura de caucho de etileno-propileno o un elastómero de etileno-propileno), EPDM (la abreviatura de caucho de etileno-propileno-dieno o elastómero de etileno-propileno-dieno), polibutadieno, copolímero de acrilonitrilo-butadieno, poliisopreno, copolímero de isopreno-acrilonitrilo, SBR (caucho de estireno butadieno), copolímeros de bloques de estireno con un bloque intermedio hidrogenado de estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS) o estireno-etileno/propileno-estireno (SEPS), y cualquier copolímero con bloques de estireno. Más concretamente, los copolímeros con bloques de estireno son ventajosamente copolímeros con bloques de estireno y bloques formados por butadieno o isopreno o de una mezcla de butadieno/isopreno. Estos copolímeros de bloque pueden ser copolímeros de bloque lineales o copolímeros en bloque en estrella, hidrogenados y/o funcionalizados. Estos copolímeros se describen en la Enciclopedia Ullmann de Química Industrial, quinta edición (1995) Vol. A26, páginas 655-659. Se venden en Total Petrochemicals con la marca comercial Finaclear®, en BASF con la marca comercial Styrolux®, en Kraton con el nombre comercial de Kraton® D, y con la marca comercial K-Resin® de Chevron Phillips Chemical.

A modo de ejemplo, el caucho se puede seleccionar del grupo que consiste en:

- 35
- a) copolímeros y homopolímeros de diolefinas conjugadas C₄₋₆,
 - b) copolímeros que comprenden del 60 % al 85 % en peso de una o más diolefinas conjugadas C₄₋₆ y del 15 % al 40 % en peso de un monómero seleccionado del grupo que consiste en acrilonitrilo y metacrilonitrilo y
 - c) copolímeros que comprenden del 20 % al 60 %, preferentemente del 40 % al 50 % en peso de uno o más monómeros viniloaromáticos C₈₋₁₂ sustituidos o no sustituidos por un radical alquilo C₁₋₄ y del 60 % al 40 %, preferentemente del 60 % al 50 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que consiste en diolefinas conjugadas C₄₋₆. El caucho se puede preparar mediante una serie de procedimientos, preferentemente mediante polimerización en solución o emulsión. Estos procedimientos son bien conocidos para los expertos en la materia. El uso de más de un caucho no se apartaría del ámbito de la invención.
- 40

En lo que respecta a la etapa b) en la primera forma de realización de la invención, se pone en contacto un catalizador apropiado con la solución polimerizable en condiciones eficaces para producir un polímero A1 que comprende las unidades de repetición (a1) dispersas en el (a2) monómero monovinilaromático.

Es recomendable llevar a cabo la polimerización a temperatura moderada para evitar la polimerización del monómero monovinilaromático. Ventajosamente, dicha temperatura es inferior a 100 °C, preferentemente inferior a 60 °C y más preferentemente a 20-40 °C. Los catalizadores que se pueden utilizar son, por ejemplo, catalizadores orgánicos o catalizadores de metal.

5 Como catalizadores orgánicos, se pueden citar: enzima lipasa, 4-aminopiridinas (por ejemplo, 4-dimetilaminopiridina, 4-pirrolidinpiridina), ácido trifluorometanosulfónico, o catalizadores de tiourea-amina como se describe en D. Bourissou y col., C.R. Chimie 10 (2007), p. 775-794 y en "Organocatalytic Ring-Opening Polymerization", Kamber y col., Chemical Reviews, marzo de 2007.

10 Como catalizadores de metal que se pueden citar: catalizador basado en lantánido (Grupo II, por ejemplo, Y, La, Nd,) como los descritos en el documento WO 2007/057422 o en Feijin y col., Macromolecules, (1996) 29, p. 6132, Carpentier y col., Chem. Ber. Comm. (2004), p. 330 y Chem. Eur. J. (2006) 12, p. 169; catalizadores basados en cinc con ligando diaminofenolato como en Tolman y col., JACS, (2003) 125, p. 11350.

15 **En lo que respecta a la etapa c) en la primera forma de realización de la invención**, en dicha etapa la solución obtenida en la etapa b) se polimeriza, opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena.

20 Se puede llevar a cabo de una manera convencional mediante polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en dispersión acuosa. Ventajosamente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo como un procedimiento de polimerización en masa diluida. Cuando se utiliza la polimerización en masa diluida, la solución de partida puede mezclarse con hasta un veinte por ciento (20 %) en peso, en base al monómero monovinilaromático empleado, de un disolvente inerte a fin de disminuir la viscosidad de la masa de polimerización, para moderar el calor de polimerización y para mejorar los intercambios térmicos y la homogeneidad térmica dentro de la masa. Los diluyentes adecuados incluyen disolventes aromáticos tales como etilbenceno, tolueno, xilenos, ciclohexano, y disolventes de hidrocarburos alifáticos, tales como dodecano, y mezclas de los mismos. El diluyente también puede consistir en una mezcla de los disolventes anteriormente mencionados, o una mezcla de uno de estos disolventes con el monómero vinilaromático utilizado para los fines de la presente invención. En este último caso, el diluyente está hecho, por lo general, de un disolvente reciclado y un monómero vinilaromático sin reaccionar, a menudo denominados "reciclables". Con el procedimiento de la presente invención se puede utilizar cualquier disolvente útil para mejorar la homogeneidad térmica dentro de la masa durante la polimerización, que se puede eliminar después de la polimerización del monómero monovinilaromático, y que no interfiere con la polimerización del monómero monovinilaromático y del comonómero o conmonómeros opcionales.

También se pueden añadir agentes de transferencia de cadena, por ejemplo mercaptanos o dímero de alfametil estireno, para controlar el peso molecular del polímero y el tamaño de las partículas del ácido poli(hidroxicarboxílico) y del caucho de opcional.

35 El polímero A1 (o el polímero A1 y el caucho) se dispersa o "disuelve" en el monómero monovinilaromático. El polímero monovinilaromático se forma inicialmente a partir del monómero monovinilaromático dentro de la solución o dispersión de polímero homogéneo A1 (o polímero A1 y caucho) en monómero monovinilaromático. Al comienzo de la polimerización, la solución de reacción está en un punto anterior al punto de inversión del polímero A1 (o polímero A1 y caucho) / monómero monovinilaromático, es decir, el punto en el que la solución en reacción pasa de partículas de polímero monovinilaromático en una matriz de monómero monovinilaromático / polímero A1 (o polímero A1 y caucho) a partículas de polímero A1 (o polímero A1 y caucho) en una matriz de polímero monovinilaromático. En otras palabras, cuando la fracción de volumen de la fase de polímero monovinilaromático es aproximadamente igual a la fracción de volumen de la fase de polímero A1 (o polímero A1 y caucho), se produce una inversión de fase, por ejemplo, la fase de monómero monovinilaromático / polímero monovinilaromático se hace continua y la fase de polímero A1 (o polímero A1 y caucho) se hace discontinua.

45 Cuando no hay caucho, el monómero monovinilaromático se polimeriza alrededor y dentro de las partículas de polímero A1, lo que conduce a inclusiones de polímero monovinilaromático en las partículas de polímero A1.

50 Una porción del monómero monovinilaromático se polimeriza por injerto en el polímero A1 (o polímero A1 y caucho) debido a la presencia en las macromoléculas de polímero A1 de átomos de hidrógeno lábiles que se pueden extraer fácilmente en presencia de radicales activos (posiblemente procedentes del iniciador). La extracción de los átomos de hidrógeno de las macromoléculas de polímero A1 da como resultado la producción *in situ* de copolímeros monovinilaromáticos injertados en polímero A1 que actúan como emulsionante para la fase de monómero monovinilaromático en polímero A dispersa dentro de la fase continua de monómero monovinilaromático en polímero monovinilaromático. Estos copolímeros monovinilaromáticos injertados en polímero A1 son compatibilizantes del polímero A1 y del polímero monovinilaromático.

55 Este procedimiento conduce a morfologías de fase dispersa del polímero A1 muy similares a las morfologías de fase de caucho que se pueden obtener en procedimientos HIPS (poliestireno de alto impacto) convencionales: dependiendo del nivel de injerto del polímero A1, las morfologías del polímero A1 pueden consistir en partículas capsulares (núcleo-cubierta) o de tipo salami. El nivel de injerto del polímero A1 se puede ajustar fácilmente

introduciendo en la masa de polimerización promotores de injerto o iniciadores adaptados, tales como peróxidos orgánicos (por ejemplo 1,1-di-(t-butilperoxi)ciclohexano; 1,1-di-(t-amilperoxi)ciclohexano); 1,1-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano-; 00-t-amil-0-(2-etilhexil monoperoxi-carbonato); OO-t-butil-O- isopropil monoperoxi-carbonato; OO-t-butil-0-(2-etilhexil) monoperoxi-carbonato; butil 4,4-di(t-butilperoxi)valerato; etil 3,3-di-(t-butilperoxi)butirato; y mezclas de los mismos), hidroperóxidos, oxígeno singlete (1O_2) o boranos complejados con amina posiblemente en combinación con los peróxidos anteriormente mencionados. Las cantidades de promotor de injerto se encuentran por lo general en el intervalo comprendido entre 0 y 1.000 ppm.

Cuando el caucho está presente, la mayor parte del polímero A1 genera una población secundaria de partículas dispersas. Estas partículas dispersas de polímero A1 puede atrapar por lo menos una subpartícula de polímero monovinilaromático ocluido y presentar las morfologías internas de partículas que se encuentran por lo general en el procedimiento HIPS convencional, por ejemplo, morfologías salami, cápsula, laberinto, varilla o gotitas.

En este procedimiento específico, las composiciones de la invención se pueden producir de manera discontinua o continuamente en una serie de reactores de tanque con agitación continua (CSTR) y/o reactores de flujo de pistón; el reactor en el que se produce la inversión de fases se denomina "reactor de inversión". Los reactores aguas abajo del reactor de inversión permiten que siga adelante la polimerización del monómero vinilaromático.

En lo que respecta a la etapa d) en la primera forma de realización de la invención, en dicha etapa d) se realiza la desgasificación del producto de la etapa c) para separar los comonómeros y monómeros no polimerizados opcionales y recuperar una composición que comprende por lo menos un (A2) polímero monovinilaromático y por lo menos (A1).

Los reactores aguas abajo del reactor de inversión en la etapa c) permiten que siga adelante la polimerización del monómero vinilaromático hasta un contenido en sólidos suficientemente alto (por lo general del 60 % al 90 % en peso) para desgasificar la composición de la invención utilizando las tecnologías convencionales de desvolatilización flash o extrusión al vacío. A partir de la misma se obtiene un material de polímero monovinilaromático que contiene el polímero A1.

En lo que respecta a la etapa b) en la segunda forma de realización de la invención, se pone en contacto un catalizador apropiado con la solución polimerizable de la etapa a) en condiciones eficaces para producir de manera prácticamente simultánea un polímero A1 que comprende las unidades de repetición (a1) y un polímero monovinilaromático. Dicha polimerización simultánea se puede realizar en los mismos reactores utilizados en la etapa c) de la primera forma de realización de la presente invención. El reactor o, en el caso de una pluralidad de reactores, el primer reactor (a modo de ejemplo uno de flujo de pistón o un CSTR) se ajusta a una temperatura de por lo menos 120 °C. La polimerización de (a1) es ventajosamente catalizada por cualquier catalizador adecuado para una esterificación.

Se puede utilizar 2-etil-hexanoato de estaño o $Sn(Oct)_2$ para polimerizar (a1), el monómero monovinilaromático se polimeriza con la temperatura. Como activador y agente de transferencia de cadena para la polimerización de (a1) se puede utilizar un alcohol (por ejemplo, 1-butanol). Ventajosamente, la relación molar inicial entre el catalizador y (a1) o precursor del mismo es de 0,001 a 0,01. Ventajosamente, la relación molar inicial entre el alcohol y el catalizador es de 0,01 a 2.

El catalizador de esterificación también puede ser un derivado de un metal (M) elegido del grupo formado por titanio, zirconio y hafnio. Los ejemplos de derivados que se pueden mencionar son tetraalcóxidos correspondientes a la fórmula general $M(OR)_4$, en la que M representa titanio, circonio o hafnio y los radicales R, que pueden ser iguales o diferentes, indican radicales alquilo lineales o ramificados que contienen de 1 a 24 átomos de carbono.

Los radicales alquilo C_1 a C_{24} , de entre los que se eligen los radicales R en los tetraalcóxidos utilizados como catalizadores en el procedimiento de acuerdo con la invención, son, por ejemplo, radicales alquilo tales como metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, etilhexilo, decilo, dodecilo o hexadodecilo. Los catalizadores preferentes son los tetraalcóxidos para los cuales los radicales R, que pueden ser idénticos o diferentes, son radicales alquilo C_1 a C_8 . Ejemplos de tales catalizadores son, en concreto, $Zr(OC_2H_5)_4$, $Zr(O-isoC_3H_7)_4$, $Zr(OC_4H_9)_4$, $Zr(OC_5H_{11})_4$, $Zr(OC_6H_{13})_4$, $Hf(OC_2H_5)_4$, $Hf(OC_4H_9)_4$ y $Hf(O-isoC_3H_7)_4$.

El catalizador puede consistir únicamente en uno o más de los tetraalcóxidos de fórmula $M(OR)_4$ definidos anteriormente. También se puede formar por la combinación de uno o más de estos tetraalcóxidos con uno o más alcóxidos de metales alcalinos o alcóxidos de metales alcalinotérreos de fórmula $(R_1O)_p$ y en la que R_1 indica un resto basado en hidrocarburo, ventajosamente un resto alquilo C_1 a C_{24} y preferentemente C_1 a C_8 , Y representa un metal alcalino o metal alcalinotérreo y p es la valencia de Y. Las cantidades de alcóxido de metal alcalino o metal alcalinotérreo y de tetraalcóxidos de zirconio o hafnio que se combinan para constituir el catalizador mixto pueden variar dentro de un amplio intervalo. Sin embargo, resulta preferente utilizar cantidades de alcóxido y de tetraalcóxidos tales que la proporción molar de alcóxido sea prácticamente igual a la proporción molar de tetraalcóxido.

La proporción en peso de catalizador, es decir, del tetraalcóxido o los tetraalcóxidos cuando el catalizador no contiene ningún alcóxido de metal alcalino o alcóxido de metal alcalinotérreo, o como alternativa de todo el

tetraalcóxido o todos los tetraalcóxidos y el alcóxido o los alcóxidos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo cuando el catalizador está formado por una combinación de estos dos tipos de compuestos, varía ventajosamente entre el 0,01 % y el 5 % con respecto al peso del ácido hidroxicarboxílico o su precursor.

5 Ejemplos de otros derivados que también se pueden mencionar son sales del metal (M), en concreto las sales de (M) y de un ácido orgánico, y las sales complejas entre el óxido de (M) y/o el hidróxido de (M) y un ácido orgánico. El ácido orgánico puede ser ventajosamente ácido fórmico, ácido acético, ácido propiónico, ácido butírico, ácido valérico, ácido caproico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, ácido ciclohexanocarboxílico, ácido fenilacético, ácido benzoico, ácido salicílico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico y ácido crotónico. Resultan especialmente preferentes el ácido acético y el ácido propiónico. M es ventajosamente circonio. Estas sales se pueden denominar sales de circonilo. Sin estar restringido por esta explicación, el solicitante cree que estas sales de circonio y de un ácido orgánico o las sales complejas mencionadas anteriormente liberan ZrO^{++} durante el procedimiento. Se utiliza el producto vendido con el nombre de acetato de circonilo. La cantidad a utilizar es la misma que para los derivados $M(OR)_4$.

15 Cuando (a1) es una lactida, como catalizador de ROP (polimerización por apertura de anillo) de la lactida se utiliza 2-etil-hexanoato de estaño o $Sn(Oct)_2$, el monómero monovinilaromático se polimeriza con la temperatura. Para la ROP de la lactida se utiliza como activador y agente de transferencia de cadena un alcohol (por ejemplo, 1-butanol).

Ventajosamente, la relación molar inicial $(Sn(Oct)_2)/(lactida)$ es de 0,001 a 0,01 y la relación molar inicial $(alcohol)/(Sn(Oct)_2)$ es de 0,01 a 2.

20 La polimerización del monómero monovinilaromático se puede realizar opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres (por ejemplo, un peróxido), opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena.

La polimerización de la etapa b) se puede llevar a cabo de una manera convencional mediante polimerización en masa, polimerización en solución o polimerización en dispersión acuosa de manera similar a la etapa c) de la primera forma de realización de la invención descrita anteriormente. Ventajosamente, el procedimiento de la invención se lleva a cabo como un procedimiento de polimerización en masa diluida. Cuando se utiliza la polimerización en masa diluida, la solución de partida puede mezclarse con hasta un veinte por ciento (20 %) en peso, en base al monómero monovinilaromático empleado, de un disolvente inerte a fin de disminuir la viscosidad en la masa de polimerización, para moderar el calor de polimerización y para mejorar los intercambios térmicos y la homogeneidad térmica dentro de la masa.

30 Cuando no hay caucho, el monómero monovinilaromático se polimeriza alrededor y dentro de las partículas de polímero A1, lo que conduce a inclusiones de polímero monovinilaromático en las partículas de polímero A1.

Una porción del monómero monovinilaromático se polimeriza por injerto en el polímero A1 (o polímero A1 y caucho) debido a la presencia en las macromoléculas de polímero A1 de átomos de hidrógeno lábiles que se pueden extraer fácilmente en presencia de radicales activos (posiblemente procedentes del iniciador). La extracción *in situ* de los átomos de hidrógeno de las macromoléculas de polímero A1 da como resultado la producción *in situ* de copolímeros monovinilaromáticos injertados en polímero A1 que actúan como emulsionante para la fase de monómero monovinilaromático en polímero A dispersa dentro de la fase continua de monómero monovinilaromático en polímero monovinilaromático. Estos copolímeros monovinilaromáticos injertados en polímero A1 son compatibilizantes del polímero A1 y del polímero monovinilaromático.

40 Este procedimiento conduce a morfologías de fase dispersa del polímero A1 muy similares a las morfologías de fase de caucho que se pueden obtener en procedimientos HIPS (poliestireno de alto impacto) convencionales. Dependiendo del nivel de injerto del polímero A1, las morfologías del polímero A1 pueden consistir en partículas capsulares (núcleo-cubierta) o de tipo salami. El nivel de injerto del polímero A1 se puede ajustar fácilmente introduciendo en la masa de polimerización promotores de injerto o iniciadores adaptados, tales como peróxidos orgánicos (ya se han descrito anteriormente en la etapa c) de la primera forma de realización).

45 Cuando el caucho está presente, la mayor parte del polímero A1 genera una población secundaria de partículas dispersas. Estas partículas dispersas de polímero A1 puede atrapar por lo menos una subpartícula de polímero monovinilaromático ocluido y presentar las morfologías internas de partículas que se encuentran por lo general en el procedimiento HIPS convencional, por ejemplo, morfologías de salami, cápsula, laberinto, varilla o gotitas.

50 En este procedimiento específico, las composiciones de la invención se pueden producir de manera discontinua o continuamente en una serie de reactores de tanque con agitación continua (CSTR) y/o reactores de flujo de pistón.

En lo que respecta a la etapa c) en la segunda forma de realización de la invención, en dicha etapa c) se realiza la desgasificación del producto de la etapa b) para separar los comonómeros y monómeros no polimerizados opcionales y recuperar una composición que comprende por lo menos un (A2) polímero monovinilaromático y por lo menos (A1) un polímero A1. La polimerización de la etapa c) se procesa ventajosamente hasta un contenido en sólidos suficientemente alto (por lo general del 60 % al 90 % en peso) para desgasificar la composición de la invención utilizando las tecnologías convencionales de desvolatilización flash o extrusión al vacío. De la misma se

obtiene un material de polímero monovinilaromático que contiene polímero A1.

En lo que respecta a la proporción en peso $A1/(A2 + A1)$, esta es ventajosamente de hasta el 30 %, preferentemente hasta el 20 %.

Ventajosamente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

- 5 del 50 % al 99 % de polímero monovinilaromático,
del 1 % al 50 % de polímero A1,
del 0 % al 35 % de caucho,

con la condición de que las proporciones de polímero A1 + caucho sean del 1 % al 50 % para, respectivamente, del 99 % al 50 % de polímero monovinilaromático.

- 10 Preferentemente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

del 70 % al 99 % de polímero monovinilaromático,
del 1 % al 30 % de polímero A1,
del 0 % al 25 % de caucho,

- 15 con la condición de que las proporciones de polímero A1 + caucho es sean del 1 % al 30 % para, respectivamente, del 99 % al 70 % de polímero monovinilaromático.

Más preferentemente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

del 80/ al 99 % de polímero monovinilaromático,
del 1 % al 20 % de polímero A1,
del 0 % al 15 % de caucho,

- 20 con la condición de que las proporciones de polímero A1 + caucho sean del 1 % al 20 % para, respectivamente, del 99 % al 80 % de polímero monovinilaromático.

Más preferentemente, las proporciones en peso de la composición de polímero monovinilaromático son:

- 25 del 80 % al 95 % de polímero monovinilaromático,
del 5 % al 20 % de polímero A1,
del 0 % al 15 % de caucho,

con la condición de que las proporciones de polímero A1 + caucho sean del 5 % al 20 % para, respectivamente, del 95 % al 80 % de polímero monovinilaromático.

- 30 Además del polímero monovinilaromático, el polímero A1 y el caucho, la composición de polímero monovinilaromático de la invención puede comprender aditivos. Los aditivos ejemplares incluyen cargas tales como agentes de transferencia de cadena, talco o cualquier organoarcilla de carga mineral (arcillas humedecidas por un compatibilizante orgánico), antioxidantes, estabilizadores de UV, lubricantes, aceite mineral, aceite de silicona, aceite vegetal, ceras de PE, PP o PTFE, plastificantes, pigmentos, negro de carbono, retardantes de llama. En la presente invención se puede utilizar cualquier aditivo conocido para los expertos habituales en la técnica por ser útil en los polímeros monovinilaromáticos de tales polímeros.

- 35 Las composiciones de polímero monovinilaromático de la presente invención resultan útiles como sustitutos respetuosos con el medio ambiente de un polímero monovinilaromático de propósito general (a modo de ejemplo, GPPS) o polímero monovinilaromático de alto impacto (a modo de ejemplo, HIPS), en la medida en que incorporen una fracción de material preparado a partir de recursos renovables. Se pueden espumar, extruir y termoformar o inyectar y moldear para formar artículos similares a los preparados comúnmente a partir de GPPS, HIPS o ABS. Más concretamente, se pueden utilizar de modo inteligente para preparar envases para alimentos o artículos desechables que se pueden quemar después de su uso para producir calor o electricidad. En ese caso, el balance de GEI es más favorable en comparación con los polímeros de estireno convencionales ya que parte del material se preparó a partir de recursos de origen vegetal y el CO₂ se capturó de la atmósfera durante su cultivo. Los materiales poliméricos resultantes se pueden utilizar en diversas aplicaciones que incluyen (lista no limitativa) revestimientos para frigoríficos, cubiertas delanteras y traseras de TV, artículos domésticos, aplicaciones eléctricas y electrónicas, envases para preparados lácteos, envases para alimentos, espumas de aislamiento.
- 40
- 45

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una composición que comprende por lo menos un polímero monovinilaromático y por lo menos una fase dispersa de uno o más polímeros preparados a partir de recursos renovables, que comprende:
 - a) formar una mezcla polimerizable que comprende:
 - 5 por lo menos un monómero o un dímero (a1) seleccionado de entre un ácido hidroxicarboxílico, un precursor de dicho ácido hidroxicarboxílico, un componente cíclico polimerizable mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) y una mezcla de un epóxido y dióxido de carbono, disperso en por lo menos (a2) un monómero monovinilaromático, opcionalmente un caucho disuelto en (a2) el monómero monovinilaromático,
 - 10 b) poner en contacto un catalizador apropiado con la solución polimerizable en condiciones eficaces para producir un polímero A1 que comprende las unidades de repetición (a1) dispersas en el (a2) monómero monovinilaromático,
 - c) polimerizar por vía radicalaria la solución obtenida en la etapa b) opcionalmente en presencia de un iniciador de radicales libres, opcionalmente en presencia de agentes de transferencia de cadena, para obtener un
 - 15 polímero monovinilaromático A2 que comprende una fase dispersa del polímero A1,
 - d) desgasificar el producto de la etapa c) para separar los comonómeros y monómeros no polimerizados opcionales y recuperar una composición que comprende por lo menos un (A2) polímero monovinilaromático y por lo menos (A1), en el que la proporción en peso $A1/(A2 + A1)$ es de hasta el 50 %.
2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que la polimerización de (a1) en la etapa b) de la misma se realiza por debajo de 100 °C.
3. Procedimiento según la reivindicación 2 en el que la polimerización de (a1) en la etapa b) se realiza por debajo de 60 °C.
4. Procedimiento según la reivindicación 3 en el que la polimerización de (a1) en la etapa b) se realiza a entre 20 °C y 40 °C.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que los catalizadores que se pueden utilizar en la etapa b) son, por ejemplo, catalizadores orgánicos o catalizadores de metal.
6. Procedimiento para preparar una composición que comprende por lo menos un polímero monovinilaromático y por lo menos una fase dispersa de uno o más polímeros preparados a partir de recursos renovables, que comprende:
 - a) formar una mezcla polimerizable que comprende:
 - 30 por lo menos un monómero o un dímero (a1) seleccionado de entre un ácido hidroxicarboxílico, un precursor de dicho ácido hidroxicarboxílico, un componente cíclico polimerizable mediante polimerización por apertura de anillo (ROP) y una mezcla de un epóxido y dióxido de carbono, disperso en por lo menos (a2) un monómero monovinilaromático, opcionalmente un caucho disuelto en (a2) el monómero monovinilaromático,
 - 35 b) poner en contacto un catalizador apropiado con la solución polimerizable en condiciones eficaces para producir de manera prácticamente simultánea un polímero A1 que comprende las unidades de repetición (a1) y un polímero monovinilaromático A2,
 - c) desgasificar el producto de la etapa b) para separar los comonómeros y monómeros no polimerizados opcionales y recuperar una composición que comprende por lo menos un (A2) polímero monovinilaromático y
 - 40 por lo menos un (A1), en el que la proporción en peso $A1/(A2 + A1)$ es de hasta el 50 %.
7. Procedimiento según la reivindicación 6 en el que el catalizador de la etapa b) es un catalizador de esterificación.
8. Procedimiento según la reivindicación 6 en el que el catalizador de la etapa b) es 2-etil-hexanoato de estaño o $Sn(Oct)_2$.
9. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8 en el que se utiliza un alcohol como activador y agente de transferencia de cadena para la polimerización de (a1).
- 45 10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que (a1) es una lactida.
11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores en el que la proporción en peso $A1/(A1 + A2)$ es de hasta el 30 %, preferentemente hasta el 20 %.
12. Procedimiento según la reivindicación 11 en el que la proporción en peso $A1/(A2 + A1)$ es de hasta el 20 %.