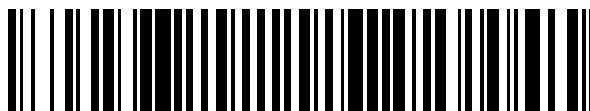


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 401 245**

51 Int. Cl.:

**C08F 10/02** (2006.01)

**C08F 255/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2009 E 09740392 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.12.2012 EP 2307465**

54 Título: **Fabricación de polietileno injertado a partir de materiales renovables, polietileno obtenido y usos de este**

30 Prioridad:

**29.07.2008 FR 0855199**

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

**18.04.2013**

73 Titular/es:

**ARKEMA FRANCE (100.0%)  
420 rue d'Estiennes d'Orves  
92700 Colombes, FR**

72 Inventor/es:

**DEVISME, SAMUEL;  
CHOPINEZ, FABRICE;  
PRADEL, JEAN-LAURENT;  
LE, GUILLAUME y  
ROUSSEL, THOMAS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 401 245 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

Fabricación de polietileno injertado a partir de materias renovables, polietileno obtenido y usos de este

La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polietileno injertado a partir de materias primas renovables.

- 5 En particular, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de polietileno injertado a partir de etileno obtenido mediante la deshidratación de alcoholes procedentes de la fermentación de materias primas renovables de preferencia las materias primas renovables son materias vegetales.

El polietileno es la poliolefina más antigua preparada industrialmente. Existen varios tipos de polietilenos que se clasifican por lo general en función de su densidad.

- 10 El polímero de alta densidad (HDPE por « high density polyethylene ») con una masa en volumen por lo general comprendida entre 0,940 y 0,965 g/cm<sup>3</sup>, este polímero se distingue por un bajo grado de ramificación y como consecuencia por unas fuerzas intermoleculares fuertes y por una fuerza de tensión elevada. La baja ramificación está garantizada por la elección del catalizador y de las condiciones reactivas.

- 15 El polímero de media densidad (MDPE por « medium density polyethylene ») con una masa en volumen por lo general comprendida entre 0,925 y 0,940 g/cm<sup>3</sup>, este polietileno presenta unas buenas propiedades frente a los impactos.

El polímero de baja densidad (LDPE por « low density polyethylene ») con una masa en volumen por lo general comprendida entre 0,915 y 0,935 g/cm<sup>3</sup>, este polímero presenta un alto grado de ramificación de cadenas (cortas y largas). Este polietileno presenta una fuerza de tensión baja y una ductilidad incrementada.

- 20 El polímero lineal de baja densidad (LLDPE por « linear low density polyethylene ») con una masa en volumen por lo general comprendida entre 0,915 y 0,935 g/cm<sup>3</sup>, este polietileno es sustancialmente lineal con una gran cantidad de ramas cortas.

- 25 El polímero de muy baja densidad (VLDPE por « very low density polyethylene ») con una masa en volumen por lo general comprendida entre 0,860 y 0,910 g/cm<sup>3</sup>, este polietileno es sustancialmente lineal con una gran cantidad de ramas cortas.

Existen, además, sub-categorías cuando el polietileno está reticulado o también en función de su peso molecular.

- 30 Por otra parte, el polietileno se utiliza a menudo en asociación con un segundo material distinto del polietileno. Se pueden realizar, por ejemplo, unas películas multicapa que comprenden al menos una capa de polietileno y al menos otra capa de este segundo material. A título de ejemplo de segundo material, se pueden citar los polímeros polares así como los metales, las aleaciones de metales o sus óxidos. Como polímero polar, se pueden citar los polímeros nitrogenados y/u oxigenados como una poliamida, un copolímero saponificado de etileno y de acetato de vinilo o un poliéster. Sin embargo, estos materiales se adhieren poco o no se adhieren al polietileno. Es, por lo tanto, necesario utilizar una capa de « ligante » intermedia que se adhiere a las capas de polietileno y a la segunda capa con el fin de poder asociar estas 2 capas en la película multicapa. Aunque se han descrito unos polietilenos de origen renovable en la técnica anterior, como por ejemplo en el documento US 2007/021952, no existe hoy en día ningún ligante realizado a partir de materias primas renovables que permitan asociar una capa de polietileno a una capa de un segundo material.

- 40 De manera ventajosa e inesperada, los inventores de la presente solicitud han puesto en marcha un proceso de fabricación industrial a partir de materias primas renovables de un polietileno particular, que es un polietileno injertado, útil para la fabricación de ligante.

El procedimiento de acuerdo con la invención permite prescindir al menos en parte de las materias primas de origen fósil y sustituirlas por materias primas renovables.

- 45 Además, el polietileno que se obtiene siguiendo el procedimiento de acuerdo con la invención es de tal calidad que se puede utilizar en todas las aplicaciones en las que es habitual utilizar el polietileno injertado, incluso en las aplicaciones más exigentes.

En particular, permite fabricar un ligante a partir de materias primas renovables que permiten asociar una capa de polietileno con un segundo material seleccionado entre los polímeros polares así como los metales, las aleaciones de metales y sus óxidos.

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de polietileno injertado que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) fermentación de materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre el etanol y las mezclas de alcoholes que comprenden etanol;
- b) deshidratación del alcohol obtenido para producir, en un primer reactor, al menos un alceno seleccionado entre el etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente, purificación del alceno para obtener etileno;
- c) polimerización, en un segundo reactor, del etileno en polietileno;
- 10 d) aislamiento del polietileno obtenido al final de la etapa c);
- e) injertado del polietileno con al menos un monómero de injertado seleccionado entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, los ácidos dicarboxílicos insaturados con entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados, de las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados.

15 La invención también tiene por objeto el polietileno que se puede obtener mediante el procedimiento de acuerdo con la invención, o de manera más general el polietileno injertado con el monómero de injertado anterior, en el cual al menos una parte de los átomos de carbono es de origen renovable, pudiendo determinarse esta parte de origen renovable de conformidad con la norma ASTM D 6866-06.

La invención también tiene por objeto los copolímeros y las composiciones que comprenden dicho polietileno y también los usos de este polietileno.

20 Se mostrarán otros objetos, aspectos y características de la invención con la lectura de la siguiente descripción.

La etapa a) del procedimiento de fabricación de polietileno de acuerdo con la invención comprenden la fermentación de materias primas renovables para producir al menos un alcohol, seleccionándose dicho alcohol entre el etanol y las mezclas de alcoholes que comprenden etanol.

25 Una materia prima renovable es un recurso natural, por ejemplo animal o vegetal, cuyas reservas se pueden reponer en un periodo corto a escala humana. Es necesario, en particular, que estas reservas se puedan renovar tan rápido como se consuman. Por ejemplo, las materias vegetales presentan la ventaja de poder cultivarse sin que su consumo conduzca a una reducción aparente de los recursos naturales.

30 A diferencia de los materiales procedentes de materias fósiles, las materias primas renovables contienen <sup>14</sup>C. Todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos (animales o vegetales) son de hecho una mezcla de 3 isótopos: <sup>12</sup>C (que representa alrededor del 98,892 %), <sup>13</sup>C (alrededor del 1,108 %) y <sup>14</sup>C (trazas: 1,2·10<sup>-10</sup> %). La relación <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C de los tejidos vivos es idéntica a la de la atmósfera. En el medio ambiente, el <sup>14</sup>C existe con dos formas preponderantes: en forma de gas carbónico (CO<sub>2</sub>) y en forma orgánica, es decir de carbono integrado dentro de las moléculas orgánicas.

35 En un organismo vivo, la relación <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C la mantiene constante el metabolismo ya que el carbono se intercambia continuamente con el ambiente exterior. Al ser la proporción de <sup>14</sup>C constante en la atmósfera, lo mismo sucede dentro del organismo, mientras está vivo, puesto que absorbe este <sup>14</sup>C en la misma cantidad que el <sup>12</sup>C ambiente. La relación media de <sup>14</sup>C/<sup>12</sup>C es igual a 1,2x10<sup>-12</sup>.

40 El <sup>12</sup>C es estable, es decir que el número de átomos de <sup>12</sup>C en una muestra dada es constante a lo largo del tiempo. El <sup>14</sup>C es radioactivo, el número de átomos de <sup>14</sup>C en una muestra decrece a lo largo del tiempo (t), siendo su periodo de semivida igual a 5.730 años.

El contenido en <sup>14</sup>C es esencialmente constante desde la extracción de las materias primas renovables hasta la fabricación del polietileno de acuerdo con la invención e incluso hasta el final de la vida del objeto fabricado con dicho polietileno.

45 En consecuencia, la presencia de <sup>14</sup>C en un material, y esto, sea cual sea la cantidad, ofrece una indicación del origen de las moléculas que lo constituyen, esto es que proceden de materias primas renovables y no de materiales fósiles.

La cantidad de <sup>14</sup>C en un material se puede determinar mediante uno de los métodos descritos en la norma ASTM D 6866-06 (*Standard Test Methods for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis*).

50 Esta norma comprende tres métodos de medición del carbono orgánico procedente de materias primas renovables, denominado en lengua inglesa « biobased carbon ». Las proporciones indicadas para el polietileno de la invención

## ES 2 401 245 T3

se miden, de preferencia, de acuerdo con el método por espectrometría de masa o el método por espectrometría de centelleo líquido descrito en esta norma, y de manera más preferente por espectrometría de masa.

Estos métodos de medición evalúan la relación de los isótopos  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  en la muestra y la comparan con una relación de los isótopos  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  en un material de origen biológico que da el 100 % estándar, con el fin de medir el porcentaje de carbono orgánico de la muestra.

5

De preferencia, el polietileno de acuerdo con la invención comprende una cantidad de carbono procedente de materias primas renovables superior al 20 %, de preferencia superior al 50 % en masa con respecto a la masa total de carbono del polietileno.

En otras palabras, el polietileno puede comprender al menos un  $0,24 \cdot 10^{-10}$  % en masa de  $^{14}\text{C}$ , de preferencia al menos un  $0,6 \cdot 10^{-10}$  % en masa de  $^{14}\text{C}$ .

10

De manera ventajosa, la cantidad de carbono procedente de materias primas renovables es superior al 75 %, de preferencia igual al 100 % en masa con respecto a la masa total de carbono del polietileno.

Como materias primas renovables, se podrán utilizar materias vegetales; materias de origen animal o materias de origen vegetal o animal procedentes de materiales recuperados (materiales reciclados).

En el sentido de la invención, las materias de origen vegetal contienen al menos azúcares y/o almidones.

15

Las materias vegetales que contienen azúcares son esencialmente la caña de azúcar y la remolacha azucarera, también se pueden citar el arce, la palmera de dátiles, la palma de azúcar, el sorgo, el agave americana; las materias vegetales que contienen almidones son esencialmente los cereales y las leguminosas como el maíz, el trigo, la cebada, el sorgo, el trigo blando, el arroz, la patata, la mandioca, el boniato, o también las algas.

Entre las materias procedentes de materiales recuperados, se pueden citar en particular los desechos vegetales u orgánicos que comprenden azúcares y/o almidones.

20

De preferencia, las materias primas renovables son materias vegetales.

La fermentación de las materias renovables se lleva a cabo en presencia de uno o de varios microorganismos adecuados, este microorganismo eventualmente se puede haber modificado de forma natural mediante una tensión química o física, o genéticamente, en este caso se habla de mutante. Tradicionalmente, el microorganismo que se utiliza es *Saccharomyces cerevisiae* o uno de sus mutantes.

25

Como materias primas renovables, también se pueden utilizar celulosa o hemicelulosa, e incluso lignina que, en presencia de los microorganismos adecuados, se pueden transformar en materias que comprenden azúcar. Entre estas materias renovables, se incluyen la paja, la madera, el papel, que pueden proceder de manera ventajosa de materiales recuperados.

30

Las listas que se han presentado con anterioridad no son excluyentes.

De preferencia, a la etapa de fermentación le sigue una etapa de purificación destinada a separar el etanol de los demás alcoholes.

En la etapa b) se lleva a cabo la deshidratación del o de los alcoholes obtenidos para producir, en un primer reactor, al menos un alcano seleccionado entre el etileno y las mezclas de alkenos que comprenden etileno, siendo agua el producto secundario de la deshidratación.

35

Por lo general, la deshidratación se lleva a cabo por medio de un catalizador a base de alúmina, de preferencia de gamma-alúmina como el catalizador comercializado por EUROSUPPORT bajo la denominación comercial ESM 110 ® (alúmina trilobada no dopada que contiene poco -alrededor de un 0,04 %- de  $\text{Na}_2\text{O}$  residual).

Las condiciones operativas de la deshidratación forman parte de los conocimientos generales del experto en la materia, a título indicativo, la deshidratación se lleva a cabo por lo general a una temperatura del orden de 400 °C.

40

Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la invención es su ahorro de energía: las etapas de fermentación y deshidratación del procedimiento de acuerdo con la invención se llevan a cabo a unas temperaturas relativamente bajas, inferiores a 500 °C, de preferencia inferiores a 400 °C, en comparación la etapa de craqueo y de craqueo por vapor del petróleo en etileno se lleva a cabo a una temperatura del orden de 800 °C.

45

## ES 2 401 245 T3

Este ahorro de energía se acompaña también de una reducción de la tasa de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera.

De preferencia, se lleva a cabo una etapa de purificación en la etapa a) o en la etapa b).

5 Las eventuales etapas de purificación (purificación del (de los) alcohol(es) obtenidos en la etapa a), purificación del (de los) alceno(s) obtenido(s) en la etapa b)) se realizan de manera ventajosa mediante la absorción en unos filtros clásicos como los tamices moleculares, zeolitas, negro de carbono...).

Si el alcohol obtenido en la etapa a) se ha purificado de modo que se aisle el etanol, el alceno obtenido en la etapa b) es etileno.

Si el alcohol obtenido en la etapa a) no se ha purificado, se obtiene al final de la etapa b) una mezcla de alkenos que comprenden etileno.

10 De manera ventajosa, se lleva a cabo al menos una etapa de purificación en la etapa a) y/o en la etapa b) con el fin de obtener etileno con un grado de pureza suficiente como para llevar a cabo una polimerización. Se preferirá obtener etileno con un grado de pureza superior al 85 % en peso, de preferencia al 95 % en peso, de manera preferente al 99 % en peso y de manera aun más preferente al 99,9 % en peso. De manera especialmente preferente, el alcohol obtenido en la etapa a) se purifica de tal modo que se aisle el etanol, como consecuencia el alceno que se obtiene en la etapa b) es el etileno.

15

Las principales impurezas presentes en el etileno procedente de la deshidratación del etanol son el etanol, el propano y el acetaldehído.

De manera ventajosa, el etileno se deberá purificar, es decir que el etanol, el propano y el acetaldehído se deberán eliminar, para poder polimerizar con facilidad en la etapa c).

20 El etileno, el etanol, el propano y el acetaldehído se pueden separar realizando una o varias destilaciones a baja temperatura.

Las temperaturas de ebullición de estos compuestos son las siguientes:

compuesto	temperatura de ebullición (°C)
etileno	-103,7
propano	-42,1
acetaldehído	20,8
etanol	75,5

El etileno, el etanol, el propano y el acetaldehído se enfrían a alrededor de -105 °C, de preferencia a -103,7 °C y luego se destilan para extraer el etileno.

25 Otra ventaja del procedimiento de acuerdo con la presente invención se refiere a las impurezas. Las impurezas presentes en el etileno procedente de la deshidratación de etanol son totalmente diferentes a las presentes en el etileno procedente del craqueo o craqueo por vapor. En particular, entre las impurezas presentes en el etileno procedentes de craqueo o de craqueo por vapor, se incluyen el dihidrógeno y el metano, y esto sea cual sea la composición de la carga inicial.

30 De manera tradicional, la separación del dihidrógeno y del metano se lleva a cabo tras la compresión a 36 bares y el enfriamiento a alrededor de -120 °C. En estas condiciones, el dihidrógeno y el metano, líquidos, se separan en el desmetanizador; luego el etileno se recupera a 19 bares y -33 °C.

35 El procedimiento de acuerdo con la presente solicitud permite prescindir de la etapa de separación del dihidrógeno y del metano, y también permite enfriar la mezcla a -105 °C a presión atmosférica en lugar de -120 °C a 36 bares. El enfriamiento de esta etapa de separación se puede hacer también a presión para aumentar la temperatura de ebullición de los compuestos que hay que separar (por ejemplo, en torno a 20 bares y -35 °C). Estas diferencias también contribuyen a hacer que el procedimiento de acuerdo con la invención sea más económico (ahorro de material y ahorro de energía que se acompaña también de una reducción de la tasa de CO<sub>2</sub> que se emite a la atmósfera).

40

Otra ventaja es que el etileno obtenido en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención no comprende acetileno al contrario que el etileno obtenido mediante craqueo o craqueo por vapor. Puesto que el acetileno es muy reactivo y provoca unas reacciones secundarias de oligomerización, la obtención de etileno sin acetileno resulta, por lo tanto, especialmente ventajosa.

5 Otra ventaja es que el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a cabo en unas unidades de producción localizadas en el lugar de producción de las materias primas. Además, el tamaño de las unidades de producción del procedimiento de acuerdo con la invención es mucho más pequeño que el tamaño de una refinería: las refinerías son en efecto grandes instalaciones situadas por lo general lejos de los centros de producción de las materias primas y se abastecen mediante oleoductos.

10 La etapa c) de polimerización del etileno se puede realizar de diferentes formas según el tipo de polietileno que se desea sintetizar.

De preferencia, el polietileno sintetizado es el LLDPE.

La síntesis del LLDPE se puede llevar a cabo de acuerdo con dos métodos principales: el método en solución y el método en lecho fluidizado (en fase gaseosa).

15 El método en solución se puede realizar introduciendo el etileno en un reactor autoclave, en incluso en un reactor tubular, en presencia de al menos un disolvente y de al menos un comonómero. El reactor puede funcionar de manera adiabática o estar provisto de un refrigerante exterior.

El comonómero utilizado es una alfa-olefina que comprende entre 3 y 10 átomos de carbono y de manera más particular está seleccionada entre las olefinas que contienen 4, 6 u 8 átomos de carbono, de manera especialmente preferente la alfa olefina se selecciona entre el hex-1-eno, el 2-metilpenteno y el oct-1-eno.

20

El catalizador utilizado puede ser de tipo Ziegler-Natta o metalloceno, e incluso en menor medida de tipo Phillips.

Los catalizadores Ziegler-Natta están tradicionalmente constituidos por un derivado halogenado de un metal de transición de los grupos IV o V de la tabla periódica de los elementos (titanio, vanadio) y por un compuesto alquilado de un metal de los grupos 1 a III.

25 Los catalizadores de metalloceno son unos catalizadores de sitio único constituidos por lo general por un átomo de un metal que puede ser zirconio o titanio y por dos moléculas cíclicas alquilo enlazadas al metal, de manera más específica, los catalizadores de metalloceno están habitualmente compuestos por 2 ciclos ciclopentadiénicos enlazados al metal. Estos catalizadores con frecuencia se utilizan con aluminóxanos como cocatalizadores o activadores, de preferencia el metilaluminóxano (MAO). El hafnio también se puede utilizar como metal al cual se fija el ciclopentadieno. Otros metallocenos pueden incluir los metales de transición de los grupos IVA, VA y VIA. También se pueden utilizar metales lantánidos.

30

Los catalizadores Phillips se obtienen mediante el depósito de óxido de cromo sobre un soporte (sílice o sílice aluminio) con una gran superficie específica, del orden de entre 400 y 600 m<sup>2</sup>/g. A continuación estos catalizadores se reducen y se activan a muy alta temperatura (400-800 °C).

35 La temperatura del reactor está por lo general comprendida entre 150 y 300 °C, y la presión entre 3 y 20 MPa.

A la salida del reactor, el gas enriquecido con monómero se reenvía hacia la entrada del reactor y se trata el flujo líquido que comprende el polietileno para separar el polietileno del disolvente. El polietileno se lleva a continuación a una extrusora.

40 De acuerdo con el método de lecho fluidizado o en fase gaseosa, el medio reactivo está constituido por partículas de catalizador alrededor de las cuales se forma el polietileno, por etileno y por co-monómeros. El polietileno producido se mantiene en la fase sólida, mientras que el etileno y los co-monómeros forman el gas portador del lecho fluidizado. La inyección del etileno y de los co-monómeros también permite evacuar las calorías de la reacción y, por lo tanto, controlar la temperatura de polimerización.

45 El comonómero utilizado es una alfa olefina que comprende entre 3 y 10 átomos de carbono y, de manera más particular, está seleccionada entre las olefinas que contienen entre 4 y 8 átomos de carbono, de manera especialmente preferente la alfa olefina se selecciona entre el but-1-eno y el hex-1-eno, e incluso el 2-metilpenteno.

El catalizador utilizado puede ser de tipo Ziegler-Natta, de metalloceno o Phillips.

## ES 2 401 245 T3

La temperatura del reactor está por lo general comprendida entre 80 y 105 °C, y la presión entre 0,7 y 2 MPa.

Este procedimiento se lleva a cabo en un reactor vertical, el etileno se comprime a la presión requerida y se introduce en la entrada (parte inferior) del reactor. El control de la presión del etileno en la entrada del reactor permite el control de la presión de reacción. El catalizador y el eventual co-catalizador, y el o los comonómeros se introducen con el etileno dentro del reactor.

5

A la salida del reactor, la mezcla gaseosa y el polietileno se extraen del lecho fluidizado y a continuación se reduce la presión con el fin de separar el polietileno de los gases. Los componentes de la mezcla gaseosa (el etileno y los comonómeros) se separan y eventualmente se devuelven al reactor. El polietileno (sólido) se purga para suprimir las eventuales trazas de etileno y se lleva a una extrusora.

10 El polietileno de baja densidad (radicalario) se produce mediante la polimerización radicalaria a alta presión del etileno.

Se utilizan dos tipos de reactores para la síntesis del LDPE: los reactores autoclaves (agitados) y los reactores tubulares.

15 El medio reactivo está constituido por una solución de polímero y de monómero, el polímero obtenido se aísla mediante expansiones sucesivas, se recoge en estado fundido por una extrusora y a continuación se granula.

La síntesis del polietileno de alta densidad (HDPE) se puede llevar a cabo de acuerdo con dos métodos principales: el método de polimerización en suspensión y el método en fase gaseosa.

Estos dos métodos se pueden realizar por medio de un catalizador de tipo Phillips o de un catalizador de tipo Ziegler, e incluso de metaloceno.

20 De este modo, en el método de polimerización en suspensión por medio de un catalizador Phillips, la reacción se lleva a cabo en suspensión en un hidrocarburo líquido, por lo general el isobutano, se habla de procedimiento « particle-form ». La temperatura del medio es del orden de 100 °C y la presión debe ser tal que el medio se mantenga líquido, es decir alrededor de 3 MPa.

25 El método de polimerización en suspensión por medio de un catalizador Ziegler se realiza por medio de un catalizador a base de tetracloruro de titanio asociado a un compuesto organometálico, por ejemplo el cloruro de alquilaluminio, la reacción se lleva a cabo en suspensión en un hidrocarburo de tipo hexano. La temperatura del medio es ligeramente inferior a 100 °C y la presión es de algunos megapascuales.

Por lo general, un comonómero como el but-1-eno y el hex-1-eno se utiliza para controlar la densidad del polietileno y el hidrógeno se utiliza para controlar el peso molecular.

30 El empleo de catalizadores de metaloceno permite la fabricación de polietilenos especialmente preferentes los « polietilenos de metaloceno o m-PE ».

En el caso de los polímeros lineales de baja densidad, son unos polietilenos de distribución molecular muy estrecha, con unas ramificaciones cortas regularmente distribuidas, se denominan por tanto « m-LLDPE ».

35 De preferencia, el polietileno preparado en la etapa c) del procedimiento de acuerdo con la presente solicitud es polietileno lineal de baja densidad de metaloceno « m-LLDPE » preparado de acuerdo con el método en lecho fluidizado, por medio de un catalizador de metaloceno.

El polietileno obtenido en la etapa c) se aísla a continuación (etapa d). A continuación se lleva al polietileno o bien hacia una extrusora, o bien directamente hacia otro reactor en el que experimentará un tratamiento de injertado.

A continuación se injerta el polietileno aislado al final de la etapa d).

40 Tal y como se describe a continuación, el injertado del polietileno se lleva a cabo con al menos un monómero de injertado seleccionado entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, los ácidos dicarboxílicos insaturados con entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados, las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados.

45 El polímero se injerta con un ácido carboxílico insaturado. No se saldrá del marco de la invención si se utiliza un derivado funcional de este ácido.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son aquellos que tienen entre 2 y 20 átomos de carbono como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos comprenden, por ejemplo, los anhídridos, los derivados ésteres, los derivados amidas, los derivados imidas y las sales metálicas (como las sales de metales alcalinos) de los ácidos carboxílicos insaturados.

- 5 Los ácidos dicarboxílicos insaturados con entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, en particular sus anhídridos, son unos monómeros de injertado especialmente preferentes.

Estos monómeros de injertado comprenden, por ejemplo, los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, cyclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metil-ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, x-metilbiciclo(2,2,1)-hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilenociclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,3-dicarboxílico, y x-metilbiciclo(2,2,1)hept-5-eno-2,2-dicarboxílico.

Los ejemplos de otros monómeros de injertado comprenden los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados como el acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, metacrilato de etilo, acrilato de butilo, metacrilato de butilo, acrilato de glicidilo, metacrilato de glicidilo, maleato de mono-etilo, maleato de dietilo, fumarato de monoetilo, fumarato de dimetilo, itaconato de monometilo, e itaconato de dietilo; los derivados amidas de los ácidos carboxílicos insaturados como acrilamida, metacrilamida, monoamida maleico, diamida maleico, N-monoetilamida maleico, N,N-dietilamida maleico, N-monobutilamida maleico, N,N-dibutilamida maleico, monoamida fumárico, diamida fumárico, N-monoetilamida fumárico, N,N-dietilamida fumárico, N-monobutilamida fumárico y N,N-dibutilamida fumárico; los derivados imidas de los ácidos carboxílicos insaturados como maleimida, N-butilmaleimida y N-fenilmaleimida; y las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados como acrilato de sodio, metacrilato de sodio, acrilato de potasio y metacrilato de potasio. Se prefiere el metacrilato de glicidilo. De manera aun más preferente, se prefiere el anhídrido maleico.

De acuerdo con una variante particular, se podrá utilizar el anhídrido maleico que comprende átomos de carbono de origen renovable.

- 25 El anhídrido maleico se puede obtener de acuerdo con el procedimiento que se describe en la solicitud FR 0854896 y la solicitud internacional PCT/FR2009/051426 de la solicitante, que se incluyen por referencia, comprendiendo una de las variantes de fabricación las siguientes etapas:

- a) fermentación de materias primas renovables y, eventualmente, purificación para producir una mezcla que comprende al menos butanol;
- 30 b) oxidación del butanol en anhídrido maleico a una temperatura por lo general comprendida entre 300 y 600 °C, por medio de un catalizador a base de óxidos de vanadio y/o de molibdeno;
- c) aislamiento del anhídrido maleico obtenido al final de la etapa b).

El procedimiento de fabricación del anhídrido maleico que comprende unos átomos de carbono de origen renovable está descrito en detalle desde la página 2, línea 21, hasta la página 8, línea 15, de la solicitud internacional PCT/FR2009/051426, que se incluye por referencia en la presente solicitud.

Una ventaja del uso del anhídrido maleico procedente de recursos renovables es que también se reduce la cantidad de recursos no renovables para fabricar este polímero.

Además, una ventaja de este procedimiento es que la fermentación conduce a un número más reducido de isómeros del butanol que el procedimiento químico de hidroformilación del propileno. El butanol obtenido por fermentación de las materias primas renovables es especialmente adecuado. En particular, el butanol procedente de una fermentación de materias primas renovables presenta un ratio isobutanol/n-butanol inferior al del butanol purificado procedente de materias primas fósiles, y esto antes incluso de la eventual etapa de aislamiento del n-butanol. El isobutanol y el n-butanol presentan una propiedades fisicoquímicas muy similares, de tal modo que una separación de estos productos es cara. La disposición de n-butanol pobre en isobutanol constituye, por lo tanto, una ventaja económica principal para el procedimiento objeto de la invención, ya que permite producir un anhídrido maleico de excelente calidad con un menor coste.

Se pueden utilizar diferentes procedimientos conocidos para injertar un monómero de injertado en el polietileno. La mezcla puede contener los aditivos que se utilizan habitualmente en la aplicación de las poliolefinas en unas proporciones comprendidas entre 10 ppm y un 5 %, como los antioxidantes, por ejemplo, a base de moléculas fenólicas sustituidas, etc., los agentes de protección UV, los agentes de transformación como, por ejemplo, las amidas grasas, el ácido esteárico y sus sales, los polímeros fluorados (habituales como agentes para evitar los defectos de extrusión), los agentes anti-vaho a base de aminas, los agentes antibloqueo como el sílice o el talco, las mezclas madre con colorantes, los agentes de nucleación, etc.



## ES 2 401 245 T3

Esto se puede realizar calentando el polímero a alta temperatura, de unos 100 °C a unos 300 °C, en presencia o en ausencia de un disolvente con o sin generador de radicales.

5 Los disolventes o sus mezclas adecuadas que se pueden utilizar en esta reacción son el benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, cumeno, etc. El dióxido de carbono en su estado líquido y/o supercrítico también se considera como un disolvente o codisolvente en este tipo de procedimiento.

10 Los generadores de radicales adecuados que se pueden utilizar comprenden los peróxidos, de manera preferente, los peroxi ésteres, los peróxidos de dialquil, los hidroperóxidos o los peroxicetales. Estos peróxidos los comercializa ARKEMA bajo la marca Luperox ®. Se pueden citar como ejemplo de peroxi ésteres el t-butil peroxi-2-etilhexanoato (Luperox 26), el t-butil peroxiacetato (Luperox 7), el t-amil peroxiacetato (Luperox 555), el t-butil perbenzoato (Luperox P), el t-amil perbenzoato (Luperox TAP) y el OO-t-butil 1-(2-etilhexil)monoperoxycarbonato (Luperox TBEC).  
15 A título de peróxidos de dialquil, se pueden citar el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano (Luperox 101), el dicumil peróxido (Luperox DC), el alfa-alfa'-bis (t-butilperoxi) diisopropilbenceno (Luperox F40), el di-t-butil-peróxido (Luperox DI), el di-t-amil-peróxido (Luperox DTA) y el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano-3 (Luperox 130). Un ejemplo de hidroperóxido es el t-butil-hidroperóxido (Luperox TBH70). Se pueden utilizar, por ejemplo, como peroxicetal el 1,1-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Luperox 231), el etil-3,3-di-(t-butilperoxibutirato) (Luperox 233) o el etil-3,3-di-(t-amilperoxibutirato) (Luperox 533).

La reacción de injertado se puede realizar entonces de acuerdo con un procedimiento discontinuo en solución o un procedimiento continuo con una herramienta de mezclado en estado fundido.

20 En el caso de un procedimiento discontinuo de injertado en solución, el polietileno disuelto en un disolvente adecuado como el mencionado con anterioridad se lleva a una temperatura de reacción en presencia del monómero y del generador de radicales. Se seleccionan la temperatura y el tiempo de reacción de acuerdo con la cinética de descomposición del generador de radicales, pudiendo introducirse este último de forma continua. De manera preferente, se utiliza una temperatura que va de 50 a 200 °C. Se prefiere utilizar como generador de radicales para el injertado en solución la familia de los peroxi ésteres. El tratamiento del polietileno injertado se realiza mediante la precipitación en un no-disolvente de este.  
25

Por no-disolvente se entiende en este documento un disolvente orgánico o no, o una mezcla de disolventes orgánicos o no, que no permite solubilizar más del 10 % del polímero injertado, a título de ejemplo se pueden citar el agua, las cetonas, los alcoholes, los ésteres y sus mezclas. Tras la precipitación, el polietileno injertado se obtiene en forma de polvo o de aglomerados mediante filtración y secado. Eventualmente, el polietileno injertado puede experimentar una etapa adicional, denominada de lavado, mediante la extracción sólido-líquido entre este mismo y un no-disolvente mencionado con anterioridad.  
30

35 En el caso de un procedimiento de injertado continuo, se utiliza una herramienta de extrusión de las materias plásticas en estado fundido conocido por el experto en la materia. A título de ejemplo, se pueden citar los mezcladores internos, los mezcladores de cilindro, las extrusoras monotornillo, bi-tornillo contra o co-rotativas, las co-amasadoras continuas. La herramienta de injertado puede ser una de las herramientas mencionadas con anterioridad o su asociación, como por ejemplo una co-amasadora asociada a una monotornillo de recuperación, una bi-tornillo co-rotativa asociada a una bomba de engranajes, etc. En el caso de una extrusión, la herramienta está configurada de tal modo que se identifique una zona de fusión del polímero, una zona de mezcla y reacción entre las especies presentes y una zona de expansión/desgasificación para eliminar los compuestos volátiles. Estas diferentes zonas se pueden materializar mediante la configuración del tornillo de la herramienta, la utilización de una zona de restricción, o el acoplamiento de herramientas entre sí. La herramienta también está equipada con un sistema de filtración y/o con un sistema de granulación de cordones o con agua.  
40

45 El polietileno se introduce dentro de la herramienta cuya temperatura del cuerpo está regulada, seleccionándose esta temperatura de acuerdo con la cinética de descomposición del generador de radicales. Se prefiere utilizar como generador de radicales para el injertado continuo las familias de los peróxidos de dialquil, de los hidroperóxidos o de los peroxicetales. De manera preferente, se utiliza una temperatura que va de 100 a 300 °C, de manera más preferente de 180 a 250 °C.

50 El polietileno, el monómero de injertado y el generador de radicales se pueden introducir de forma simultánea o por separado en la herramienta de extrusión. En particular, el monómero y el generador de radicales se pueden introducir de forma simultánea con el polímero en la alimentación principal, o bien por separado en inyección líquida a lo largo de la herramienta, junto con o de forma separada el uno del otro.

En la etapa de inyección, se puede asociar al monómero y/o al generador de radicales una fracción de un disolvente como los que se ha mencionado con anterioridad. Esta fracción de disolvente tiene como objetivo facilitar la mezcla entre las especies reactivas así como la eliminación de los compuestos volátiles en la etapa de desgasificación.

En la etapa de expansión/desgasificación, se aplica un vacío adaptado a la desvolatilización de los compuestos volátiles y al polietileno. El nivel de vacío puede ir desde algunos milibares hasta varios cientos.

Por último, el polietileno injertado se recupera a la salida de la herramienta de extrusión en forma de granulado por medio de una herramienta de granulación.

- 5 En el polímero modificado mediante injertado obtenido de la forma ya mencionada, la cantidad del monómero de injertado se puede seleccionar de una forma adecuada, pero es de preferencia de entre un 0,01 y un 10 %, mejor de entre 600 ppm y 50.000 ppm, con respecto al peso de polímero injertado.

10 De acuerdo con un modo de la invención, se realiza un injertado en una mezcla de polietileno de acuerdo con la invención no injertado y de otro polímero llamado « polímero de coinjertado », la mezcla se introduce dentro de la herramienta de extrusión con un monómero de injertado y un generador de radicales. El polímero de coinjertado es distinto del polietileno de acuerdo con la invención, es decir que no tiene las mismas características.

En particular, el polímero de coinjertado puede ser un polietileno, se trata entonces de un polietileno con una densidad y/o un contenido en <sup>14</sup>C diferente(s) del (de los) del polietileno de acuerdo con la invención.

15 No obstante, se puede utilizar cualquier tipo de polímero como polímero de coinjertado. Como ejemplos de polímero de coinjertado se pueden citar los elastómeros, los homopolímeros y copolímeros de tipo poliamida, poliéster, polivinílico, poliuretano, poliestireno, como los polímeros a base de estireno como los SBR (estireno-butadieno-caucho), los copolímeros en bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS), los copolímeros en bloque de estireno/etileno/butadieno/estireno (SEBS) y los copolímeros en bloque de estireno/isopreno/estireno (SIS). También se pueden citar los homopolímeros y copolímeros de tipo poliolefina, como por ejemplo los homopolímeros del etileno y del propileno o sus copolímeros estadísticos o en bloque como los EPR (etileno propileno caucho, también llamados (EPM)) y los EPDM (etileno propileno dieno), los copolímeros etileno-éster vinílico de ácido carboxílico como el copolímero etileno-acetato de vinilo, los copolímeros etileno-éster de ácido (met)acrílico insaturados o los copolímeros etileno-ácido (met)acrílico insaturados. De preferencia, el polímero de coinjertado es del tipo poliestireno o de tipo poliolefina.

25 La cantidad del monómero injertado se determina mediante la valoración de las funciones succínicas por espectroscopia IRFT. El MFI o índice de fluencia en estado fundido del polímero injertado está comprendido entre 0,1 y 15 g/10 min (ASTM D 1238, 190 °C, 2,16 kg), de manera ventajosa entre 0,1 y 5 g/10 min, de preferencia entre 0,1 y 3 g/10 min.

30 La presente invención se refiere a las composiciones que comprenden polietileno, obtenido a partir de materias de origen renovable, no injertado y a las composiciones que comprenden polietileno obtenido a partir de materias de origen renovable, estando dicho polietileno injertado.

La presente solicitud de patente se refiere en particular a varias familias de composiciones que pueden servir como ligantes, en particular en coextrusión, que comprenden:

- 35 - un polietileno injertado de acuerdo con la invención, eventualmente diluido en un polímero adicional;
- una mezcla coinjertada de al menos un polímero de coinjertado y de polietileno no injertado obtenido siguiendo las etapas a) a d) del procedimiento de acuerdo con la invención, eventualmente diluido en un polímero adicional, estando dicha mezcla coinjertada con al menos uno de los monómeros de injertado seleccionado entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, teniendo los ácidos dicarboxílicos insaturados entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados, las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados.

Estas composiciones que comprenden un polietileno de acuerdo con la invención comprenden, en consecuencia, un polietileno al menos en parte obtenido a partir de materias de origen renovable.

45 El polímero adicional se puede seleccionar entre los polímeros de coinjertado, también se puede seleccionar entre los polietilenos injertados o no injertados de acuerdo con la invención.

No se saldrá del marco de la invención, si el polímero adicional está constituido por una mezcla de polímeros.

50 La presente invención se refiere también a los usos del polietileno injertado obtenido a partir de materias de origen renovable y en particular a los usos como ligante de coextrusión, como modificador de impacto en los polímeros (es decir, como adyuvante en un polímero que permite mejorar la resistencia a los impactos de dicho polímero), como compatibilizador de cargas minerales (es decir, un adyuvante que permite mejorar la compatibilidad con las cargas minerales).

De manera más particular, la presente invención se refiere a un ligante de coextrusión que comprende polietileno obtenido a partir de materias de origen renovable, a su uso para hacer una estructura multicapa que comprende dicho ligante de coextrusión y a la estructura obtenida.

Algunos modos de realización de los ligantes de acuerdo con la invención se describen a continuación.

5 Un primer tipo de composiciones de ligantes comprende:

entre un 5 y un 35 % en peso de polietileno con una densidad comprendida entre 0,860 y 0,960, injertado con al menos uno de los monómeros descritos con anterioridad;  
entre un 5 y un 95 % en peso de polietileno no injertado;  
entre un 0 y un 60 % de al menos un modificador seleccionado entre los copolímeros del etileno con un  
10 monómero seleccionado entre las alfa-olefinas, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados y los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, los polímeros de carácter elastomérico;

obteniéndose el polietileno injertado al menos en parte a partir de materias de origen renovable. De manera ventajosa, el ligante no comprenderá más de un 5 % en peso de monómeros de injertado.

Las alfa-olefinas que se pueden utilizar como monómero son el propileno, el buteno, el hexeno, el octeno.

15 Los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados que se pueden utilizar como monómero son los (met)acrilatos de alquilo cuyo alquilo tiene entre 1 y 24 átomos de carbono, como por ejemplo el metacrilato de metilo, el acrilato de etilo, el acrilato de n-butilo, el acrilato de isobutilo, el acrilato de 2-etilhexilo.

Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados que se pueden utilizar como monómero son el acetato o el propionato de vinilo.

20 Por « polímeros de carácter elastomérico » de acuerdo con la presente solicitud, se entiende los polímeros definidos en la norma ASTM D 412, es decir un material que se puede estirar a temperatura ambiente hasta dos veces su longitud, mantenido de este modo 5 minutos y a continuación volver a menos de aproximadamente un 10 % de su longitud inicial tras haberse relajado. También se entiende por « polímero de carácter elastomérico » un polímero que no tiene exactamente las características anteriores, pero que se puede estirar y volver prácticamente a su  
25 longitud inicial.

A título de ejemplo, se pueden citar:

– los EPR (etileno propileno caucho, también llamados EPM) y los EPDM (etileno propileno dieno);

los elastómeros estirénicos como los SBR (estireno-butadieno-caucho), los copolímeros en bloque de estireno/butadieno/estireno (SBS), los copolímeros en bloque de estireno/etileno/butadieno/estireno (SEBS) y los  
30 copolímeros en bloque de estireno/isopreno/estireno (SIS).

En este primer tipo de composiciones de ligantes, se incluyen aquellas descritas en la solicitud de patente EP 1 136 536 A1, con la diferencia de que los polietilenos utilizados en esta solicitud de patente de la técnica anterior no se han obtenido de materias de origen renovable.

35 De manera más particular, de acuerdo con una primera variante, el primer tipo de ligante de coextrusión comprende las composiciones (tal y como se describen en la patente EP 1 136 536 A1) que contienen:

– entre 5 y 35 partes de un polímero (A) a su vez constituido por una mezcla de entre 80 y 20 partes de un polietileno metaloceno (A1) con una densidad comprendida entre 0,865 y 0,965, de manera ventajosa entre 0,865 y 0,94, y entre 20 y 80 partes de un polietileno LLDPE (A2) no metaloceno, estando la mezcla de (A1) y de (A2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado como monómero de injertado; y

40 – entre 95 y 65 partes de un polietileno (B) seleccionado entre los polietilenos homopolímeros o copolímeros y los elastómeros; siendo la mezcla de (A) y de (B) tal que:

– el contenido en ácido carboxílico insaturado injertado está comprendido entre 30 y 10<sup>5</sup> ppm;

– el MFI o índice de fluencia en estado fundido (norma ASTM D 1238, a 190 °C, con 2,16 kg) está comprendido entre 0,1 y 10 g/10 min;

45 – con la diferencia de que, en las composiciones de acuerdo con la presente solicitud, al menos uno entre el polietileno metaloceno (A1), el polietileno LLDPE (A2) no metaloceno y el polietileno (B) se obtienen al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

De acuerdo con una segunda variante, el primer tipo de ligante de coextrusión comprende las composiciones (como

las descritas en el documento EP 1 136 536 A1) constituidas:

- 5 - por una mezcla de entre 80 y 20 partes de un polietileno metaloceno (A1) con una densidad comprendida entre 0,865 y 0,965, de manera ventajosa entre 0,865 y 0,94, y de entre 20 y 80 partes de un polietileno LLDPE (A2) no metaloceno, estando la mezcla de (A1) y de (A2) coinjertada con un ácido carboxílico insaturado; siendo la mezcla de (A1) y de (A2) tal que:
- el contenido en ácido carboxílico insaturado injertado está comprendido entre 30 y 10<sup>5</sup> ppm;
- el MFI o índice de fluencia en estado fundido (norma ASTM D 1238, a 190 °C, con 2,16 kg) está comprendido entre 0,1 y 10 g/10 min;
- 10 - con la diferencia de que, en las composiciones de acuerdo con la presente solicitud, al menos uno entre el polietileno metaloceno (A1) y el polietileno LLDPE (A2) no metaloceno se obtienen al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

15 La presente solicitud se refiere también a una estructura multicapa que comprende una capa que contiene el ligante de coextrusión de acuerdo con una de las dos variantes anteriores y directamente unida a esta, una capa (E) de una resina polar nitrogenada u oxigenada como una resina poliamida, de policetona alifática, de copolímero saponificado de etileno de vinilo (EVOH) o de poliéster, o de una capa metálica.

La capa (E) también se puede haber obtenido al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

La invención también tiene por objeto un cuerpo hueco rígido constituido por una estructura como la que se ha descrito con anterioridad.

Un segundo tipo de composiciones de ligantes comprende:

- 20 - una mezcla que comprende entre un 50 y un 95 % en peso de al menos un polietileno con una densidad comprendida entre 0,860 y 0,960, de manera ventajosa entre 0,865 y 0,94, y entre un 5 y un 50 % en peso de al menos un polímero distinto de los polietilenos, estando la mezcla injertada con al menos uno de los monómeros de injertado descritos con anterioridad;
- 25 - eventualmente al menos un polietileno con una densidad comprendida entre 0,860 y 0,965 no injertado;
- eventualmente al menos un modificador seleccionado entre los copolímeros del etileno con un monómero seleccionado entre las alfaolefinas, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, los polímeros de carácter elastomérico,

el polietileno injertado y/o el polietileno no injertado se obtienen al menos en parte a partir de materias de origen renovable, de manera ventajosa el ligante no comprenderá más de un 5 % en peso de monómeros de injertado.

30 En este segundo tipo de composiciones de ligantes, se incluyen las descritas en la solicitud de patente EP 0 802 207 A1, con la diferencia de que los polietilenos que se utilizan en esta solicitud de patente de la técnica anterior no se obtienen a partir de materias de origen renovable.

De manera más particular, de acuerdo con esta segunda variante, el segundo tipo de composiciones comprende las composiciones (como se describen en el documento EP 0 802 207 A1) que contienen:

- 35 - al menos (A) un polietileno o un copolímero del etileno;
- al menos (B) seleccionado entre (B1) el polipropileno o un copolímero del propileno, (B2) el poli(1-buteno) homo o copolímero, y (B3) el poliestireno homo o copolímero,

40 estando la mezcla de (A) y (B) injertada con un monómero funcional, estando a su vez esta mezcla injertada eventualmente diluida en al menos una poliolefina (C) o en al menos un polímero (D) de carácter elastomérico o en una mezcla de (C) y (D); obteniéndose el polietileno o copolímero del etileno (A) al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

El polietileno o copolímero del etileno (A) puede ser LDPE, HDPE, LLDPE, VLPDE o mPE.

45 La presente solicitud se refiere también a una estructura multicapa compuesta por una capa que contiene el ligante de coextrusión del segundo tipo descrito con anterioridad y directamente unida a esta, una capa (E) de resina polar nitrogenada u oxigenada como una resina poliamida, de copolímero saponificado de etileno de acetato de vinilo, de una resina poliéster, de un óxido mineral depositado sobre un polímero como el polietileno, el polietileno tereftalato o el EVOH, o bien una capa metálica.

La capa (E) también se puede obtener al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

La invención también tiene por objeto una película protectora constituida por el ligante de coextrusión del segundo tipo.

Un tercer tipo de ligante comprende:

- 5 polietileno con una densidad comprendida entre 0,860 y 0,965, de manera ventajosa entre 0,865 y 0,94, injertado con al menos uno de los monómeros de injertado que se han descrito con anterioridad; y eventualmente polietileno no injertado, el polietileno injertado y/o el polietileno no injertado se obtienen al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

10 En este tercer tipo de composiciones de ligantes, se incluyen las que se describen en la solicitud de patente EP 1 400 566 A1 con la diferencia de que los polietilenos que se utilizan en esta solicitud de patente de la técnica anterior no se obtienen a partir de materias de origen renovable.

De manera más particular, este tercer tipo de ligante de coextrusión comprende:

- 15 - entre un 10 y un 35 % en peso de un polímero (A) a su vez constituido por una mezcla de entre un 80 y un 20 % en peso de un polietileno metaloceno (A1) con una densidad comprendida entre 0,865 y 0,965, de manera ventajosa entre 0,865 y 0,94, y de entre 20 y 80 partes de un polietileno LLDPE (A2) no metaloceno, estando la mezcla de (A1) y de (A2) coinjertada con un monómero de injertado seleccionado entre los ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados, estando comprendido el contenido del monómero de injertado en dicha mezcla entre 30 y 100.000 ppm;
- 20 - entre un 40 y un 60 % en peso de un copolímero en bloque de estireno/butadieno/estireno (B) con entre un 50 y un 90 % en moles de estireno;
- entre un 20 y un 35 % en peso de polietileno (C), haciendo el total un 100 %; siendo la mezcla de (A), (B) y (C) tal que el MFI o índice de fluencia en estado fundido (norma ASTM D 1238, a 190 °C, con 2,16 kg) está comprendido entre 0,1 y 10 g/10 min;
- 25 - obteniéndose al menos uno entre el polietileno metaloceno (A1), el polietileno LLDPE (A2) no metaloceno y el polietileno (C) al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

La presente solicitud también se refiere a una estructura multicapa que comprende un ligante de coextrusión del tercer tipo descrito con anterioridad y una capa (E) directamente unida a una de las 2 caras de dicha capa (L), siendo dicha capa (E) una capa de poliestireno homo o copolímero.

30 De acuerdo con una variante preferente esta estructura multicapa comprende una capa (F) directamente unida a la segunda cara de la capa (L), estando dispuesta la capa (L) entre las capas (E) y (F), siendo dicha capa (F) o bien una capa de polímero seleccionado entre el grupo de las poliamidas, de las policetonas alifáticas, de los copolímeros saponificados de etileno y de acetato de vinilo (EVOH), de los polietilenos, de los poliésteres, de los poliésteres y de los poliestirenos, o bien una capa metálica.

Las capas (E) y/o (F) también se pueden obtener al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

### 35 Ejemplo

Se presenta a continuación un ejemplo de aplicación del procedimiento de polimerización. Esta aplicación se esquematiza en la figura adjunta.

Esta aplicación no constituye en ningún caso una limitación de la etapa de polimerización del procedimiento de acuerdo con la presente invención.

40 Esta aplicación se realiza por medio del siguiente dispositivo que comprende un reactor R y un circuito de reciclaje de los gases que comprende dos separadores de tipo ciclón C1 y C2, dos intercambiadores de calor E1 y E2, un compresor Cp, una bomba P.

El reactor R comprende una placa de distribución (o distribuidor) D que delimita una zona inferior que es una zona de admisión de los gases y líquidos, y una zona superior F en la que está situado el lecho fluidizado.

45 El distribuidor D es una placa en la cual se han realizado unos orificios, este distribuidor está destinado a homogeneizar el flujo de los gases que entran dentro del reactor.

De acuerdo con esta aplicación se introduce una mezcla de etileno y de co-monómero (1-hexeno) por el conducto 1, a continuación por el conducto 2 dentro del reactor en el que se lleva a cabo la polimerización en lecho fluidizado.

## ES 2 401 245 T3

El lecho fluidizado comprende el catalizador y unas partículas de polímeros preformadas, este lecho se mantiene en un estado fluidizado por medio de una corriente de gas ascendente que procede del distribuidor D. El volumen del lecho fluidizado se mantiene constante mediante la extracción del polietileno formado por medio del conducto de descarga 11.

- 5 La polimerización del etileno es una reacción exotérmica, la temperatura en el interior del reactor se mantiene constante controlando la temperatura del gas (reciclado) que se introduce en el reactor por el conducto 10.

10 El gas que comprende las moléculas de etileno y de 1-hexeno que no han reaccionado y un agente de transferencia (hidrógeno) sale del reactor y entra en el circuito de reciclaje por el conducto 3. Este gas se trata en el separador de tipo ciclón C1 para eliminar las eventuales partículas finas de polietileno que habrían podido arrastrarse. El gas tratado se introduce a continuación por el conducto 4 en un primer intercambiador de calor Eu en el que se enfría. El gas sale del intercambiador de calor E1 por el conducto 5, entra en un compresor Cp, el fluido vuelve a salir por el conducto 6. El fluido se enfría en un segundo intercambiador de calor E2 de tal modo que se condensan los monómeros. El conducto 7 lleva el fluido desde el intercambiador E2 al separador de tipo ciclón C2. Los gases se separan de los líquidos en el separador de tipo ciclón C2, los líquidos salen del separador de tipo ciclón C2 por el conducto 10 y se introducen en el reactor R, los gases salen del separador de tipo ciclón C2 por el conducto 8, entran en la bomba P y a continuación se introducen por el conducto 9, luego por el conducto 2 en el reactor.

15 Se ha preparado polietileno a partir del etileno obtenido aplicando las etapas a) y b) de acuerdo con el procedimiento de la presente solicitud.

- 20 Se han realizado 3 ensayos en este dispositivo con 3 fluidos cuya composición en la entrada del reactor es la siguiente:

	Ensayo nº. 1	Ensayo nº. 2	Ensayo nº. 3
Etileno (% en moles)	70,0	69,9	66,1
1-hexeno (% en moles)	1,02	1,01	1,02
Nitrógeno (% en moles)	29,98	29,09	32,88
Hidrógeno (ppm)	500	550	170

La reacción se ha llevado a cabo en las siguientes condiciones operativas:

- 25 presión dentro del reactor: 25 bares;  
temperatura dentro del reactor: 90 °C;  
velocidad del gas: 0,6 m/s;  
altura del lecho fluidizado: 15 m;  
temperatura de los fluidos en la entrada del reactor : 40 °C;  
rendimiento: 125 kg/m<sup>3</sup>/h.

Los polietilenos obtenidos presentan las siguientes propiedades:

	Ensayo nº. 1	Ensayo nº. 2	Ensayo nº. 3
Índice de fluencia (g/10 min)	1,11	3,39	0,11
densidad (g/cm <sup>3</sup> )	0,9162	0,9175	0,9115

- 30 El índice de fluencia se mide de conformidad con la norma ASTM D 1238 (190 °C; 2,16 kg). La densidad se mide de conformidad con la norma ASTM D 1505.

- 35 Los polietilenos obtenidos se injertan a continuación mediante extrusión reactiva: se introduce el polietileno dentro de una extrusora, siendo la temperatura de extrusión de 200 °C. Se inyecta en un punto de la extrusora una mezcla (50 %/50 % en masa) del anhídrido maleico y un peróxido de dialquilo, y se ajustan los flujos en masa de tal modo que el flujo de polietileno es 100 veces más alto que el de la mezcla peróxido-anhídrido. Se recupera el polímero injertado a la salida de la extrusora.

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de fabricación de polímero injertado **caracterizado por que** comprende las siguientes etapas:
- a) fermentación de materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre el etanol y las mezclas de alcoholes que comprenden etanol;
  - 5 b) deshidratación del alcohol obtenido para producir, en un primer reactor, al menos un alceno seleccionado entre el etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente, purificación del alceno para obtener etileno;
  - c) polimerización, en un segundo reactor, del etileno en polietileno;
  - d) aislamiento del polietileno obtenido al final de la etapa c);
  - 10 e) injertado del polietileno con al menos un monómero de injertado seleccionado entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, los ácidos dicarboxílicos insaturados con entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídílicos de los ácidos carboxílicos insaturados, las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados.
2. Procedimiento de fabricación de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** las materias primas renovables son materias vegetales seleccionadas entre la caña de azúcar y la remolacha azucarera, el arce, la palmera de dátiles, la palma de azúcar, el sorgo, el agave americana, el maíz, el trigo, la cebada, el sorgo, el trigo blando, el arroz, la patata, la mandioca, el boniato, las algas.
3. Procedimiento de fabricación de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el cual el monómero de injertado es el anhídrido metálico.
- 20 4. Procedimiento de fabricación de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, en el cual el anhídrido maleico se obtiene a partir de materias primas renovables.
5. Procedimiento de fabricación de polietileno de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** se lleva a cabo una etapa de purificación en la etapa a) o en la etapa b).
- 25 6. Procedimiento de fabricación de polietileno de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** el polietileno preparado en la etapa c) es polietileno lineal de baja densidad de metaloceno « m-LLDPE » preparado de acuerdo con el método en solución por medio de un catalizador de metaloceno.
7. Procedimiento de fabricación de una composición, comprendiendo dicha composición polietileno obtenido siguiendo el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 30 8. Procedimiento de fabricación de un ligante de coextrusión, comprendiendo dicho ligante polietileno obtenido siguiendo el procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
9. Procedimiento de fabricación de un ligante de coextrusión de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende una etapa de dilución en un polímero adicional.
- 35 10. Procedimiento de fabricación de un ligante de coextrusión que comprende una mezcla coinjertada de al menos un polímero de coinjertado y de un polietileno obtenido siguiendo las etapas a) a d) del procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, estando esta mezcla coinjertada con al menos uno de los monómeros de injertado seleccionados entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, teniendo los ácidos dicarboxílicos insaturados entre 4 y 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos en C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados ésteres glicídílicos de los ácidos carboxílicos insaturados, las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados.
- 40 11. Procedimiento de un ligante de coextrusión de acuerdo con la reivindicación 10, que comprende una etapa de dilución en un polímero adicional.
12. Procedimiento de fabricación de una estructura multicapa, **caracterizado por que** comprende un ligante de coextrusión obtenido de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.