

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 429 313**

51 Int. Cl.:

**C08F 210/02** (2006.01)  
**C08F 218/00** (2006.01)  
**C08L 23/08** (2006.01)  
**C08L 35/00** (2006.01)  
**C09J 123/08** (2006.01)  
**C09J 135/00** (2006.01)  
**C08J 5/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2009 E 09768173 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2346911**

54 Título: **Fabricación de copolímeros de etileno/éster vinílico de ácido carboxílico a partir de materias renovables, copolímeros obtenidos y usos de los mismos**

30 Prioridad:

**13.11.2008 FR 0857686**

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

**14.11.2013**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**DEVISME, SAMUEL;  
CHOPINEZ, FABRICE;  
LAURICHESSE, CHRISTIAN;  
ROUSSEL, THOMAS y  
DUBOIS, JEAN-LUC**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 429 313 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 copolímeros de etileno/éster vinílico de ácido carboxílico a partir de materias renovables, copolímeros obtenidos y usos de los mismos.

Campo de la invención

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de copolímeros de etileno y al menos un éster vinílico en los que el etileno se obtiene al menos en parte a partir de materias primas renovables.

Estado de la técnica

- 10 Uno de los problemas suscitados por los copolímeros que comprenden etileno de la técnica anterior es que se fabrican a partir de materias primas de origen fósil (petróleo) no renovable. Sin embargo, los recursos petroleros son limitados, la extracción de petróleo requiere perforar cada vez más profundamente y en condiciones técnicas cada vez más difíciles, que necesitan equipos sofisticados y la puesta en marcha de procedimientos que requieren cada vez más energía. Estos esfuerzos tienen una consecuencia directa sobre el coste de fabricación del etileno y, por tanto, de los copolímeros basados en etileno.

- 15 De forma ventajosa y sorprendente, los inventores de la presente solicitud han puesto en marcha un procedimiento de fabricación industrial de copolímero a base de etileno a partir de materias primas renovables.

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

- 20 Además, los copolímeros a base de etileno obtenidos según el procedimiento de polimerización de la invención son de calidad tal que se pueden utilizar en todas las aplicaciones en las que es sabido utilizar estos copolímeros, incluidas las aplicaciones más exigentes.

Resumen de la invención

La invención tiene por objeto un procedimiento de fabricación de copolímeros de etileno y al menos un éster vinílico de ácido carboxílico en los que el etileno se obtiene al menos en parte a partir de materias primas renovables.

- 25 En la presente solicitud, se hace referencia a compuestos que comprenden átomos de carbono «obtenidos a partir de materias primas renovables», de este modo, en el sentido de la presente solicitud, se entenderá que estos compuestos comprenden átomos de carbono  $^{14}\text{C}$  que se pueden determinar según la norma ASTM D 6866-06. Por ejemplo, el copolímero puede contener al menos  $0,24 \cdot 10^{-10} \%$  en masa de  $^{14}\text{C}$ .

- 30 En el sentido de la presente solicitud, se entenderá por «copolímeros de etileno y al menos un éster vinílico» tanto los copolímeros constituidos por dos monómeros como los terpolímeros que comprenden etileno y al menos un éster vinílico.

Ventajosamente, los ésteres vinílicos utilizados en los copolímeros de acuerdo con la presente invención son ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $\text{C}_2\text{-C}_8$ , preferentemente seleccionados entre ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $\text{C}_2\text{-C}_4$ , y de manera aún más preferida se seleccionan entre acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Según una variante concreta, al menos una parte de los átomos de carbono del éster vinílico es de origen renovable.

- 35 Los copolímeros obtenidos de acuerdo con la presente invención pueden igualmente ser terpolímeros de etileno, de al menos un éster vinílico y al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado en los que el etileno se ha obtenido al menos en parte a partir de materias primas renovables, y de manera opcional al menos una parte de los átomos de carbono del éster vinílico y/o al menos una parte de los átomos de carbono del anhídrido de ácido carboxílico insaturado son de origen renovable.

- 40 De este modo, según una primera variante particular de estos terpolímeros, al menos una parte de los átomos de carbono del éster vinílico es de origen renovable.

Según una segunda variante particular de estos terpolímeros, al menos una parte de los átomos de carbono del anhídrido de ácido carboxílico insaturado son de origen renovable.

- 45 Según una tercera variante particular de estos terpolímeros, al menos una parte de los átomos de carbono del éster vinílico son de origen renovable y al menos una parte de los átomos de carbono del anhídrido de ácido carboxílico

insaturado son de origen renovable.

Preferentemente, el éster vinílico se selecciona entre acetato de vinilo y propionato de vinilo.

Preferentemente, el anhídrido de ácido carboxílico insaturado es anhídrido maleico.

5 De este modo, según una primera variante concreta de estos terpolímeros, al menos una parte de los átomos de carbono del éster vinílico es de origen renovable.

Según una segunda variante particular de estos terpolímeros, al menos una parte de los átomos de carbono del anhídrido de ácido carboxílico insaturado son de origen renovable.

10 Los copolímeros obtenidos de acuerdo con la presente invención pueden igualmente ser terpolímeros de etileno, de al menos un éster vinílico tal como acetato de vinilo y al menos un éster de ácido carboxílico insaturado tal como un éster acrílico o metacrílico de ácido carboxílico en los que el etileno se ha obtenido al menos en parte a partir de materias primas renovables, y de manera opcional al menos una parte de los átomos de carbono del éster vinílico y/o al menos una parte de los átomos de carbono del éster de ácido carboxílico insaturado son de origen renovable.

La presente solicitud también se refiere a las mezclas de copolímeros de acuerdo con la invención, a las composiciones que comprenden estos copolímeros y a los usos de estos copolímeros.

15 Los copolímeros de etileno y de al menos un éster vinílico obtenidos de acuerdo con la presente solicitud se pueden obtener según el procedimiento de fabricación que comprende las etapas siguientes:

a) fermentación de las materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre etanol y mezclas de alcoholes que comprenden etanol;

20 b) deshidratación del alcohol obtenido para producir al menos un alqueno seleccionado entre etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente purificación del alqueno para obtener etileno,

c) copolimerización del etileno con al menos un comonomero seleccionado entre los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos,

d) aislamiento del copolímero obtenido.

25 Los terpolímeros de etileno, con al menos un éster vinílico y al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado de acuerdo con la presente solicitud se pueden obtener según el procedimiento de fabricación descrito a continuación en el que la etapa c) es una etapa de copolimerización del etileno con al menos un éster vinílico y al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado.

Otros objetos, aspectos, características de la invención aparecerán con la lectura de la descripción siguiente.

Descripción detallada de la invención

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

35 Una materia prima renovable es un recurso natural, por ejemplo animal o vegetal, cuyo depósito se puede reponer en un plazo corto a escala humana. En particular, es necesario que dicho depósito se pueda renovar a la misma velocidad a la que se consume. Por ejemplo, las materias vegetales tienen la ventaja de poderse cultivar sin que su consumo conduzca a una disminución aparente de los recursos naturales.

40 A diferencia de las materias procedentes de materiales fósiles, las materias primas renovables contienen  $^{14}\text{C}$ . Todas las muestras de carbono obtenidas de organismos vivos (animales o vegetales) son, de hecho, una mezcla de tres isótopos:  $^{12}\text{C}$  (que representa aproximadamente 98,892 %),  $^{13}\text{C}$  (aproximadamente 1,108 % %) y  $^{14}\text{C}$  (trazas: 1,2.10.<sub>10</sub> %). El cociente  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  de los tejidos vivos es idéntico al de la atmósfera. En el medio ambiente, el  $^{14}\text{C}$  existe en dos formas principales: en forma de gas carbónico ( $\text{CO}_2$ ), y en forma orgánica, es decir, carbono integrado en las moléculas orgánicas.

45 En un organismo vivo, el cociente  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  se mantiene constante gracias al metabolismo, ya que el carbono se intercambia continuamente con el exterior. Puesto que la proporción de  $^{14}\text{C}$  es constante en la atmósfera, sucede análogamente en el organismo, mientras está vivo, ya que absorbe este  $^{14}\text{C}$  en la misma medida que el  $^{12}\text{C}$

ambiental. El cociente promedio de  $^{12}\text{C}/^{14}\text{C}$  es igual a  $1,2 \times 10^{-12}$ .

El  $^{12}\text{C}$  es estable, es decir, que el número de átomos de  $^{12}\text{C}$  en una muestra dada es constante en el tiempo. El  $^{14}\text{C}$  es radioactivo, el número de átomos de  $^{14}\text{C}$  en una muestra disminuye a lo largo del tiempo (t), su semivida es igual a 5730 años.

- 5 El contenido en  $^{14}\text{C}$  es bastante constante desde la extracción de las materias primas renovables, hasta la fabricación del copolímero de acuerdo con la invención, e incluso hasta finalizar la vida útil del objeto fabricado con dicho copolímero.

10 En consecuencia, la presencia de  $^{14}\text{C}$  en un material, y esto, independientemente de su cantidad, proporciona un indicio sobre el origen de las moléculas que lo constituyen, es decir, que proceden de materias primas renovables y no de materiales fósiles.

La cantidad de  $^{14}\text{C}$  en un material se puede determinar mediante uno de los procedimientos descritos en la norma ASTM D6866-06 (Standard Test Method for Determining the Biobased Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis).

- 15 Esta norma contiene tres procedimientos de medida del carbono orgánico procedente de materias primas renovables, lo que se denomina en inglés «biomasse carbon». Las proporciones indicadas para el copolímero de la invención se miden preferentemente de acuerdo con el método de espectrometría de masas o bien el método de centelleo en medio líquido descrito en dicha norma, y siempre preferentemente mediante espectrometría de masas.

20 Estos métodos de medida evalúan el cociente entre los isótopos  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  en la muestra y lo comparan con un informe de los isótopos  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  de un material de origen biológico que constituye un patrón 100 %, para medir el porcentaje de carbono orgánico de la muestra.

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

- 25 En otras palabras, el copolímero puede contener al menos  $0,24 \cdot 10^{-10}$  % en masa de  $^{14}\text{C}$ , y preferentemente al menos  $0,6 \cdot 10^{-10}$  % en masa de  $^{14}\text{C}$ .

Ventajosamente, la cantidad de carbono procedente de materias primas renovables es mayor del 75%, preferentemente igual al 100% en masa con respecto a la masa total de carbono del copolímero.

Puesto que se trata de 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).

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

Las materias vegetales que contienen azúcares son esencialmente la caña de azúcar y la remolacha azucarera, también se pueden citar el arce real, la palmera datilera, la palma de azúcar, el sorgo, el agave americano; las materias vegetales que contienen almidones son básicamente los cereales y las leguminosas como el maíz, el trigo, la avena, el sorgo, el trigo candeal, el arroz, la patata, la mandioca, la batata, e incluso las algas.

- 35 Entre las materias primas procedentes de materiales recuperados, se pueden citar especialmente los residuos vegetales u orgánicos que comprenden azúcares y/o almidones.

Preferentemente, las materias primas renovables son materias vegetales.

- 40 La fermentación de las materias renovables se lleva a cabo en presencia de uno o varios microorganismos adecuados, este microorganismo puede eventualmente haber sido modificado de forma natural por un esfuerzo químico o físico, o bien genéticamente, en cuyo caso se habla de mutante. De forma clásica, el microorganismo utilizado es *Saccharomyces cerevisiae* o uno de sus mutantes.

45 Puesto que se trata de materias primas renovables, se pueden utilizar igualmente materiales que comprenden celulosa o hemicelulosa, por ejemplo lignina que, en presencia de los microorganismos adecuados, se puede transformar en materias que contienen azúcar. Entre las materias renovables, se encuentra la paja, la madera, el papel. Estos materiales pueden proceder ventajosamente de materiales recuperados.

Las listas citadas anteriormente no constituyen una limitación.

Preferentemente, la etapa de fermentación va seguida de una etapa de purificación destinada a separar el etanol del resto de alcoholes.

5 En la etapa b) se pone en marcha la deshidratación del o de los alcoholes obtenidos para producir, en un primer reactor, al menos un alqueno seleccionado entre etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno, siendo agua el producto secundario de la deshidratación.

En general, la deshidratación del alcohol se lleva a cabo mediante un catalizador a base de alfa-alúmina comercializado por EUROSUPPORT con la denominación comercial ESM 110 ® (alúmina trilobulada no dopada que contiene poco – aproximadamente 0,04% - de Na<sub>2</sub>O residual).

10 Las condiciones operativas de la deshidratación forman parte de los conocimientos generales del experto en la técnica, a título indicativo, la deshidratación se realiza por lo general a una temperatura de aproximadamente 400 °C.

15 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 temperaturas relativamente bajas, inferiores a 500°C, preferentemente inferiores a 400°C, en comparación, la etapa de craqueo y de craqueo al vapor del petróleo para obtener etileno se lleva a cabo a una temperatura de aproximadamente 800°C.

Esta economía energética va acompañada, también, de una disminución de la tasa de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera.

Preferentemente, se lleva a cabo una etapa de purificación durante la etapa a) o durante la etapa b).

20 Las posibles etapas de purificación (purificación del alcohol o alcoholes obtenido(s) en la etapa a), purificación del alqueno o alquenos obtenido(s) en la etapa b)), se llevan a cabo ventajosamente mediante absorción por filtros clásicos tales como tamices moleculares, zeolitas, negro de carbono...

Si el alcohol obtenido en la etapa a) fue purificado para aislar el etanol, el alqueno obtenido en la etapa b) es etileno.

Si el alcohol obtenido en la etapa a) no fue purificado, como resultado de la etapa b) se obtiene una mezcla de alquenos que comprenden etileno.

25 De forma ventajosa, se lleva a cabo al menos una etapa de purificación durante la etapa a) y/o la etapa b) con el fin de obtener etileno con un grado de pureza suficiente para llevar a cabo una copolimerización.

De forma especialmente preferida, el alcohol obtenido en la etapa a) se purificado para aislar el etanol, en consecuencia, el alqueno obtenido en la etapa b) es etileno.

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

30 De forma ventajosa, el etileno se deberá purificar, es decir, que el etanol, el propano y el acetaldehído se deberán eliminar, para que se pueda realizar fácilmente la polimerización de la etapa c).

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 dichos compuestos son las siguientes:

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

35 El etileno, el etanol, el propano y el acetaldehído se enfrían a aproximadamente -105°C, preferentemente a -103,7°C y después se destilan para extraer el etileno.

5 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 del etanol son completamente diferentes de las presentes en el etileno procedente del craqueo por vapor. En particular, entre las impurezas presentes en el etileno procedente del craqueo por vapor, se encuentran el dihidrógeno y el metano y esto con independencia de la composición de la carga inicial.

De forma clásica, la separación del dihidrógeno y el metano se lleva a cabo tras una compresión a 36 bares (3600 kPa) a aproximadamente -120°C. En estas condiciones, el dihidrógeno y el metano, líquidos, se separan en el desmetanizador; posteriormente, el etileno se recupera a 19 bares (1900 kPa) y -33°C.

10 El procedimiento según la presente solicitud permite evitar la etapa de separación del dihidrógeno y el metano, y permite igualmente enfriar la mezcla a -105°C a presión atmosférica en lugar de -120°C a 36 bares (3600 kPa). El enfriamiento de esta etapa de separación también se puede realizar bajo presión para aumentar la temperatura de ebullición de los compuestos a separar (por ejemplo, de aproximadamente 20 bares (2000 kPa) y -35°C). Estas diferencias contribuyen igualmente a que el procedimiento de acuerdo con la invención sea más económico (economía de material y economía de la energía que va acompañado también de una disminución de la tasa de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera).

Otra ventaja es que el etileno obtenido en la etapa b) del procedimiento de acuerdo con la invención no contiene acetileno, a diferencia del etileno obtenido por craqueo o craqueo al vapor. Como el acetileno es muy reactivo y provoca reacciones secundarias de oligomerización, la obtención de etileno sin acetileno es por tanto particularmente ventajosa.

20 Otra ventaja es que el procedimiento de acuerdo con la invención se puede llevar a la práctica en unidades de producción situadas en el punto 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; ciertamente, las refinerías son grandes instalaciones situadas por lo general lejos de los centros de producción de las materias primas y están alimentadas por oleoductos.

25 En la etapa c) la copolimerización de los monómeros que comprenden etileno, éster vinílico y eventualmente otro comonómero, y un iniciador de la polimerización se lleva a cabo mediante polimerización en disolución acuosa o mediante polimerización a alta presión en un reactor de tipo autoclave o flujo en pistón.

30 La copolimerización radicalaria a alta presión se lleva a cabo por lo general introduciendo etileno, los comonómeros (ésteres vinílicos de ácido carboxílico) y un iniciador de la polimerización a presión elevada en un reactor de tipo autoclave o flujo en pistón a una temperatura comprendida entre 80°C y 325°C para el reactor de tipo flujo en pistón y de 150 a 290°C para el reactor de tipo autoclave. La cantidad de comonómeros introducidos puede ser de hasta el 60 % en peso con respecto a la cantidad total de monómeros (etileno y comonómero) introducidos en el reactor, lo que permite obtener un copolímero que comprende hasta un 60% en peso de comonómero por ejemplo de ésteres vinílicos de ácido carboxílico.

35 La presión se regula mediante una válvula de expansión situada a la salida del reactor. A la salida del reactor se recuperan el polímero formado y el monómero sin reaccionar, que preferentemente se recircula al principio del reactor. La presión en el interior del reactor está comprendida ventajosamente entre 500 y 3000 bares ( $5 \times 10^4$  kPa y  $3 \times 10^5$  kPa), preferentemente entre 1000 y 2500 bares ( $1 \times 10^5$  kPa y  $2,5 \times 10^5$  kPa).

40 Junto con los comonómeros y el iniciador, también se puede utilizar un agente de transferencia, este agente de transferencia puede ser por ejemplo uno o varios alcanos tales como butano, pentano, uno o varios alquenos tales como propileno, buteno, uno o varios aldehídos tales como propionaldehído, acetaldehído o una o varias cetonas tales como acetona, metil etil cetona. Si se añade este agente de transferencia se puede limitar el peso molecular del polímero fabricado.

45 Como iniciador de la polimerización, se pueden utilizar todos los compuestos orgánicos e inorgánicos que liberen radicales libres en las condiciones de la reacción, preferentemente se utilizan compuestos o mezclas de compuestos que comprendan un grupo peróxido, por ejemplo los compuestos siguientes terc-butilperoxineodecanoato, terc-butilperoxipivalato, terc-amilperoxipivalato, peróxido de di (3,5,5 trimetilhexanoil), peróxido de didecanoilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-amilo, peroxi-2-etilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-butilo, peroxi-3,5,5-trimetilhexanoato de terc-amilo, peroxibenzoato de terc-butilo, terc-butilperoxiacetato o peróxido de diterc-amilo.

50 En general, la cantidad de iniciador de la polimerización está comprendida entre 1 y 1000 ppm con respecto a la cantidad total de mezcla introducida.

Si se utiliza un reactor de tipo flujo en pistón, la introducción de la mezcla de etileno y los comonómeros se lleva a cabo preferentemente en cabeza del reactor de tipo flujo en pistón. El iniciador o mezcla de iniciadores se inyecta mediante una bomba a alta presión situada en cabeza del reactor, pasado el punto de introducción de la mezcla de etileno y los comonómeros.

5 La mezcla de etileno y los comonómeros se puede inyectar en al menos otro punto del reactor, esta inyección también va seguida de una nueva inyección de iniciador o mezcla de iniciadores, en este caso se habla de la técnica de inyección multipunto. Si se utiliza la técnica de inyección multipunto, la mezcla se inyecta preferentemente de forma que la relación ponderal entre la mezcla inyectada a la entrada del reactor y la totalidad de mezcla inyectada está comprendida entre 10 y 90%.

10 Se pueden utilizar otros procedimientos de copolimerización a alta presión mediante flujo en pistón tales como los que se han descrito en el documento US2006/0149004 A1 o en el documento US2007/0032614 A1.

Igualmente, se puede utilizar un reactor de tipo autoclave para llevar a cabo la polimerización radicalaria a alta presión.

15 Un reactor de tipo autoclave está compuesto, por lo general, de un reactor de forma cilíndrica en el que se ha instalado un agitador. El reactor puede estar compartimentado en diferentes zonas, unidas en serie entre sí. De forma ventajosa, el tiempo de residencia en el reactor está comprendido entre 30 y 120 segundos. Preferentemente, la relación entre la longitud y el diámetro del reactor está comprendida entre 3 y 25. El etileno solo y el o los comonómeros se inyectan en la primera zona del reactor a una temperatura comprendida entre 20 y 120°C, preferentemente entre 50 y 80°C. Análogamente, se inyecta un iniciador en esta primera zona de reacción. Si el reactor es un reactor multizona, al flujo de etileno y de los comonómeros que no hayan reaccionado, así como el polímero formado, pasan a continuación a las siguientes zonas de reacción. En cada zona de reacción se pueden inyectar el etileno, comonómeros e iniciadores. La temperatura de las zonas está comprendida entre 150°C y 290°C y preferentemente entre 160°C y 280°C. La presión del reactor está comprendida entre 500 y 3000 bares ( $5 \times 10^4$  kPa y  $3 \times 10^5$  kPa), preferentemente entre 1200 y 2200 bares ( $1,2 \times 10^5$  kPa y  $2,2 \times 10^5$  kPa).

25 Otros procedimientos de copolimerización que se pueden utilizar son, por ejemplo, los descritos en las solicitudes de patente FR2660660, FR2498609, FR2569411 y FR2569412.

30 La polimerización en emulsión fabrica copolímeros que comprenden un porcentaje en masa de comonómeros comprendido entre 40 y 99%. Estos copolímeros pueden copolimerizarse a baja presión, es decir, una presión inferior a 50 bares ( $5 \times 10^3$  kPa), estando los monómeros emulsionados en agua. Se pueden utilizar por ejemplo, los procedimientos descritos en las patentes US 7189461, US 5143966 o US 6319978.

En la única figura anexa se encuentra un dispositivo que permite llevar a la práctica del procedimiento de copolimerización de acuerdo con la invención que sigue una técnica de inyección de los reactivos en varios puntos.

35 Este dispositivo comprende un reactor de tipo flujo en pistón R que comprende cinco zonas Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5, un separador de media presión S1 que constituye la entrada en un circuito de recirculación a media presión y un separador a baja presión S2 que constituye la entrada en un circuito de recirculación a baja presión.

El circuito de recirculación a media presión comprende el separador de media presión S1, el conducto 9 provisto de la válvula V4, el intercambiador de calor E7, el conducto 10, el separador S3 y el conducto 5, provisto de la válvula V6.

40 El circuito de recirculación a baja presión comprende el separador de baja presión S2, el conducto 14, el intercambiador de calor E8, el conducto 15, el separador S4, el conducto 17, el compresor C, el conducto 2.

45 El reactor de tipo flujo en pistón R es un tubo de doble camisa por la que circula agua destinada a aportar o retirar calorías con el fin de calentar o enfriar el fluido que circula por el interior del reactor. El reactor de tipo flujo en pistón R comprende cinco zonas Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 a las que corresponden cinco partes de la doble camisa: E1 es la parte de la doble camisa situada alrededor de la zona Z1, E2 es la parte de la doble camisa situada alrededor de la zona Z2, E3 es la parte de la doble camisa situada alrededor de la zona Z3, E4 es la parte de la doble camisa situada alrededor de la zona Z4, E5 es la parte de la doble camisa situada alrededor de la zona Z5; el caudal y la temperatura del agua que circula en cada una de las partes E1, E2, E3, E4 y E5 pueden ser diferentes.

Según este dispositivo, el etileno reciente que circula por el conducto 1 (a una presión de 60 bares (6000 kPa)) penetra en el conducto 2 del dispositivo. El conducto 1 está provisto de una válvula de expansión V1.

50 En el conducto 2, este etileno fresco se mezcla con un flujo gaseoso (recirculación de etileno y del o de los comonómeros del circuito de recirculación de baja presión) que procede del recompresor C.

## ES 2 429 313 T3

El conducto 2 conduce la mezcla al precompresor Pc (donde la mezcla se comprime de 60 bares (6000 kPa) a 200 bares ( $2 \times 10^4$  kPa), después, la mezcla sale del precompresor Pc por el conducto 4. Se introduce más comonomero en el conducto 4 mediante el conducto 3. Corriente abajo del conducto 3, el conducto 5 introduce en el conducto 4 la mezcla de fluidos recirculados procedentes del circuito de recirculación de media presión.

- 5 La mezcla que circula por el conducto 4 se introduce en el hipercompresor Hc (donde la mezcla se comprime de 200 bares ( $2 \times 10^4$  kPa) a una presión comprendida entre 1200 bares ( $1,2 \times 10^5$  kPa), y 2500 bares ( $2,5 \times 10^5$  kPa), que es la presión en el reactor), a continuación la mezcla sale del hipercompresor Hc por el conducto 6.

La presión en el interior del reactor está regulada por la válvula de expansión V2.

Según necesidad, la válvula V7 permite regular la presión de la mezcla en el conducto 6.

- 10 El reactor utilizado comprende 5 zonas: la mezcla que comprende etileno y el o los comonomeros y un agente de transferencia entra en la zona Z1 del reactor (a la entrada del reactor) mediante el conducto 6.

En la zona Z1, la mezcla se calienta hasta la temperatura de inicio de la reacción de polimerización (entre 90 y 170°C).

- 15 A la entrada de la zona Z2, se puede introducir una mezcla de etileno y de comonomeros mediante el conducto M2 y e puede introducir un iniciador de la polimerización (por lo general al menos un peróxido y/u oxígeno molecular) mediante el conducto 12.

A continuación, en las zonas Z3, Z4 y Z5, los conductos M3, M4 y M5 respectivamente permiten la introducción de adiciones de mezclas de etileno y de los comonomeros, y los conductos 13, 14 y 15 respectivamente permiten introducir adiciones de iniciador de la polimerización.

- 20 La reacción de polimerización es muy exotérmica, la temperatura de la mezcla aumenta progresivamente a medida que avanza por el reactor de tipo flujo en pistón.

Una parte de las calorías generadas por la reacción de copolimerización en las zonas Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5 se recupera mediante el agua que circula por la parte de la doble camisa correspondiente respectivamente a E1, E2, E3, E4 y E5.

- 25 Cuando se realizan adiciones mediante los conductos M2 a M5 y 12 a 15, en cada zona Z1, Z2, Z3, Z4 y Z5, se obtiene un perfil de temperatura idéntico con una subida de la temperatura hasta un máximo comprendido entre 180°C y 325°C (el inicio de la subida de la temperatura se debe a la inyección del iniciador de polimerización y de la mezcla) posteriormente una disminución de la temperatura (que corresponde al final de la reacción de polimerización y al enfriamiento del flujo por la doble camisa).

- 30 Antes de salir del reactor, la mezcla que comprende el polímero se enfría a una temperatura comprendida entre 140°C y 240°C.

La mezcla que comprende el polímero sale del reactor por el conducto 7 provisto de una válvula V3 que permite expandir la mezcla a aproximadamente 260 bares  $2,6 \times 10^4$  kPa. A continuación, la mezcla entra en el intercambiador de calor E6 donde se enfría y de donde sale por el conducto 8.

- 35 El conducto 8 lleva la mezcla al separador de media presión S1. En S2, el copolímero formado se separa de la mezcla de productos que no han reaccionado: etileno, comonomeros y agente de transferencia.

- 40 La mezcla de productos que no han reaccionado se lleva al intercambiador de calor E7 mediante el conducto 9 o bien se enfría, a continuación sale del intercambiador de calor E7 mediante el conducto 10. El conducto 10 lleva los productos al separador S3 donde las ceras de polimeros (que tienen una masa baja y no fueron separadas en el separador S1) se aíslan y son extraídas del dispositivo mediante el conducto 11. El conducto 5, provisto de la válvula V6, lleva la mezcla de etileno, comonomeros y agente de transferencia desde el separador S2 al interior del conducto 4.

- 45 El copolímero sale del separador S1 mediante el conducto 12 provisto de una válvula V5 y se introduce en el separador a baja presión S2. La válvula V5 permite relajar el copolímero hasta una presión de aproximadamente 2 a 5 bares (200 a 500 kPa). El copolímero se extrae del dispositivo mediante el conducto 12, a continuación se transporta a un extrusor para transformarse en granza.

## ES 2 429 313 T3

5 El conducto 14 permite desgasificar la mezcla de gases (etileno/comonómeros, agente de transferencia que no se ha separado en el separador S1), esta mezcla se lleva al intercambiador de calor E8 mediante el conducto 14 o bien se enfría hasta aproximadamente 35°C y a continuación sale del intercambiador de calor E8 mediante el conducto 15. El conducto 15 lleva los productos al separador S4, donde los monómeros se condensan. Parte de los monómeros se extraen del dispositivo mediante el conducto 16, la otra parte de los monómeros se introduce mediante el conducto 17 en el compresor C (donde se comprimen a 60 bares (6000 kPa).

Los monómeros salen del compresor por el conducto 2. El conducto 18 permite introducir el agente de transferencia en el conducto 2.

10 En la etapa d), el copolímero obtenido se aísla y, eventualmente, se purifica, según una técnica clásica, en función de la aplicación a la que esté destinado.

Según una variante concreta, se podrá utilizar el éster vinílico, y especialmente el acetato de vinilo y el propionato de vinilo que incluyen átomos de carbono de origen renovable.

Estos ésteres vinílicos se pueden obtener de acuerdo con los procedimientos descritos en la solicitud FR0854976 del solicitante.

15 De este modo, se puede obtener el acetato de vinilo de acuerdo con el procedimiento que comprende las etapas siguientes:

a) fermentación de las materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre etanol y mezclas de alcoholes que comprenden etanol;

20 b) separación del alcohol obtenido en dos partes, después introducción de la primera parte en un primer reactor y de la segunda parte en un segundo reactor,

c) en el primer reactor, deshidratación del alcohol obtenido para producir al menos un alqueno seleccionado entre etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente purificación del etileno;

d) en el segundo reactor, oxidación del alcohol obtenido para producir ácido acético y, eventualmente purificación del ácido acético;

25 e) introducción en un tercer reactor del etileno obtenido como resultado de la etapa c) y del ácido acético obtenido como resultado de la etapa d), y puesta en marcha de la reacción de aciloxidación del etileno,

f) aislamiento y eventual purificación del acetato de vinilo obtenido como resultado de la etapa e).

Y el propionato de vinilo se puede de acuerdo con el procedimiento que comprende las etapas siguientes:

30 a. fermentación de las materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre etanol y mezclas de alcoholes que comprenden etanol;

b. deshidratación del alcohol obtenido para producir, en un primer reactor, al menos un alqueno seleccionado entre etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente purificación del etileno;

c. deshidratación del glicerol en un segundo reactor, en presencia de oxígeno molecular para producir ácido acrílico,

35 d. hidrogenación del ácido acrílico en presencia de oxígeno molecular para producir ácido propanoico,

e. introducción en un tercer reactor del etileno obtenido como resultado de la etapa b) y del ácido acético obtenido como resultado de la etapa d), y puesta en marcha de la reacción de aciloxidación del etileno,

f. aislamiento y eventual purificación del propionato de vinilo obtenido como resultado de la etapa e).

40 El etileno utilizado en la etapa c) del procedimiento de fabricación del acetato de vinilo y utilizado en la etapa b) del procedimiento de fabricación del propionato de vinilo se obtiene, por tanto, de la misma forma ventajosa que el etileno utilizado en los comonómeros de acuerdo con la presente invención.

El procedimiento de fabricación de los terpolímeros de etileno, con al menos un éster vinílico y al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado de acuerdo con la presente solicitud se lleva a la práctica en la etapa c)

una reacción de copolimerización del etileno con al menos un éster vinílico, de manera ventajosa acetato de vinilo o propionato de vinilo, y al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, de manera ventajosa anhídrido maleico. Esta etapa se lleva a cabo de la misma forma que la etapa c) de fabricación de los copolímeros de etileno y de al menos un éster vinílico.

- 5 Según una variante concreta, se podrá utilizar un éster vinílico, y/o anhídrido maleico que incluyen átomos de carbono de origen renovable.

Estos ésteres vinílicos se pueden obtener de acuerdo con los procedimientos anteriormente mencionados y descritos en la solicitud FR0854976 del solicitante.

- 10 El anhídrido maleico se puede obtener de acuerdo con el procedimiento FR 0854896 del solicitante, que comprende las siguientes etapas:

a) fermentación de las materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir una mezcla que contiene al menos butanol;

b) oxidación del butanol en anhídrido maleico a una temperatura por lo general comprendida entre 300 y 600 °C, mediante un catalizador a base de óxidos de vanadio y de molibdeno;

- 15 aislamiento del anhídrido maleico obtenido como resultado de la etapa b).

Preferentemente, los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención se seleccionan entre:

- los copolímeros aleatorios de etileno y de al menos un éster vinílico, en particular los copolímeros aleatorios de etileno y acetato de vinilo y los copolímeros aleatorios de etileno y propionato de vinilo;

- 20 ▪ los terpolímeros aleatorios de etileno, de al menos un éster vinílico y anhídrido maleico, en particular los terpolímeros aleatorios de etileno, acetato de vinilo y anhídrido maleico, y los copolímeros aleatorios de etileno, propionato de vinilo y anhídrido maleico;

- los terpolímeros de etileno, acetato de vinilo y un éster (met)acrílico de ácido carboxílico;

- 25 ▪ los copolímeros aleatorios de etileno y de al menos un éster vinílico injertados mediante un anhídrido de ácido carboxílico insaturado, en particular los copolímeros aleatorios de etileno y acetato de vinilo injertados mediante anhídrido maleico.

Ventajosamente, los ésteres de ácido carboxílico insaturados utilizados en los terpolímeros obtenidos de acuerdo con la invención son (met)acrilatos de alquilo, donde el número de átomos de carbono del resto alquilo de los (met)acrilatos de alquilo, preferentemente, está comprendido entre 1 y 24, de manera particular, los (met)acrilatos de alquilo se seleccionan entre acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de n-butilo, acrilato de isobutilo, acrilato de 2-etilhexilo. De forma especialmente preferida, se utiliza acrilato de metilo, acrilato de n-butilo y acrilato de 2-etilhexilo.

- 30 Los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención comprenden preferentemente de 40 a 99% de etileno en masa y de 1 a 60% de éster vinílico de ácido carboxílico, de manera más preferida de 55 a 90% de etileno en masa y de 10 a 45% de éster vinílico de ácido carboxílico).

- 35 Los terpolímeros obtenidos según la invención comprenden preferentemente de 40 a 99% de etileno en masa, de 0,99 a 50% de éster vinílico de ácido carboxílico en masa y 0,01 a 10% de anhídrido maleico o de éster (met)acrílico; de manera más preferida 60% a 94,95% de etileno en masa, de 5 a 35% de éster vinílico de ácido carboxílico en masa y de 0,05 a 5% de anhídrido maleico o de éster (met)acrílico.

- 40 El índice de fluidez en fundido MFI (Melt Fluid Index, por sus siglas en inglés) de estos copolímeros está comprendido de forma ventajosa en un intervalo entre 0,1 y 1000 g/10 min (norma ASTM D 1238, 190°C, 2,16 kg), preferentemente de 1 a 500 g/10 min.

El copolímero o el terpolímero pueden ser amorfos o semicristalinos. Si es semicristalino, su temperatura de fusión puede estar comprendida entre 45°C y 115°C.

- 45 Según una realización particular de la invención, el copolímero está parcialmente o totalmente saponificado, es decir, que la función del éster de vinilo del copolímero está hidrolizada para formar una función alcohol. Esta saponificación se puede llevar a cabo mediante técnicas conocidas del experto en la técnica. Cuando se lleva a cabo la saponificación del copolímero etileno-acetato de vinilo (EVA), se obtiene un copolímero etileno-acetato de vinilo

saponificado (EVOH), es decir, que al menos una parte de las funciones acetato de vinilo del copolímero reaccionan para formar alcohol vinílico.

Estos copolímeros saponificados tienen excelentes propiedades de barrera a gases que les permiten su uso de forma ventajosa en estructuras multicapa, en particular para envases alimentarios.

- 5 La solicitud describe también composiciones que comprenden, además del copolímero o el terpolímero, al menos un aditivo para mejorar las propiedades del material final.

Entre dichos aditivos, se incluyen antioxidantes, agentes de protección contra los UV; agentes denominados «de realización» cuya función es mejorar el aspecto del polímero final durante su realización tales como las amidas grasas, ácido esteárico y sus sales, etilen-bis-estearamida o polímeros fluorados; los agentes antivaho; los agentes antibloqueantes tales como la sílice o el talco; las cargas tales como carbonato de calcio y las nanocargas tales como, por ejemplo, las arcillas; los agentes de acoplamiento tales como los silanos; los agentes reticulantes como los peróxidos; los agentes antiestáticos; los agentes nucleantes; los pigmentos; los colorantes. Estos aditivos se utilizan por lo general en contenidos comprendidos entre 10 ppm y 100.000 ppm en peso con respecto al peso del copolímero final. Las composiciones pueden comprender igualmente aditivos seleccionados entre plastificantes, fluidificantes, aditivos retardantes de llama, tales como hidróxidos de aluminio o de magnesio (estos últimos aditivos pueden llegar a cantidades muy superiores a 100000 ppm). Algunos de estos aditivos se pueden introducir en la composición como mezclas maestras. Estas composiciones, también pueden comprender otros polímeros, tales como poliolefinas diferentes de los copolímeros de acuerdo con la invención, poliamida o poliéster.

20 A modo de ejemplo de poliolefinas diferentes del polímero obtenido de acuerdo con la invención, se pueden citar homopolímeros y copolímeros de etileno tales como el polietileno de muy baja densidad (PETBD), el polietileno de baja densidad (PEBD), el polietileno de baja densidad lineal (PEBDL), el polietileno de media densidad (PEMD), el polietileno de alta densidad (PEHD), los copolímeros que contienen etileno y acetato de vinilo o los copolímeros que contienen etileno y (met)acrilato de alquilo en el que el etileno no procede de materias primas renovables.

25 A partir de los copolímeros se pueden análogamente conformar películas, por ejemplo películas encapsulantes para paneles solares, películas agrícolas, películas para envasado, películas termoadhesivas, películas protectoras.

Es un objeto adicional de la presente solicitud los usos de los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención y las composiciones que contienen al menos un copolímero obtenido de acuerdo con la invención, especialmente los usos de los copolímeros de acuerdo con la invención como adhesivos o composiciones adhesivas en una estructura multicapa.

30 Es un objeto particular de la presente solicitud los usos de los copolímeros y de las composiciones obtenidos de acuerdo con la invención como adhesivos o composiciones adhesivas, particularmente, en la extrusión simultánea, en la formación de capas mediante extrusión o en el laminado con extrusión. Estos copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención presentan adhesión a numerosos soportes tales como metales o polímeros tales como los poliésteres, las poliamidas, las poliolefinas, o los polímeros que tienen propiedades de barrera frente al agua, al gas  
35 o a los hidrocarburos.

En la extrusión simultánea, se pueden citar, entre los soportes que se puede extrudir de forma simultánea, todos los tipos de polímeros tales como el polietilentereftalato (PET), el polipropileno (PP), el policloruro de vinilo (PVC), el policloruro de vinilideno (PVDC), el polifluoruro de vinilo (PVF), el polifluoruro de vinilideno (PVDF), la poliamida (PA), el poliestireno (PS), ... Los adhesivos y composiciones adhesivas también se pueden utilizar, por tanto, en  
40 estructuras multicapa, especialmente entre una capa de polietilentereftalato (PET) y una capa de polietileno, o entre una capa de poliéster procedente de materias primas renovables como por ejemplo el poli(ácido láctico) y un polímero que tenga propiedades de barrera, como por ejemplo el copolímero etileno-acetato de vinilo saponificado (EVOH) o el PA que tienen propiedades de barrera frente al oxígeno.

45 De este modo, la solicitud se refiere a una estructura multicapa obtenida mediante el uso de la composición adhesiva en un procedimiento de formación de capas por extrusión para aplicación sobre un soporte, seleccionándose dicho soporte entre aluminio, papel o cartón, el celofán, las películas basadas en resinas de polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, policloruro de vinilo (PVC), policloruro de vinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo (PAN), estando estas películas orientadas o no, metalizadas o no, tratadas o no por medios físicos o químicos, y las películas revestidas de una capa de barrera fina inorgánica tal como el poliéster (PET SiOx o AlOx).

50 La solicitud también se refiere a una estructura multicapa obtenida mediante el uso de la composición adhesiva en un procedimiento de laminado por extrusión para pegar entre sí diferentes soportes de naturaleza diferente, seleccionándose en general los soportes entre aluminio, papel o cartón, el celofán, las películas basadas en resinas de polietileno, polipropileno, poliamida, poliéster, policloruro de vinilo (PVC), policloruro de vinilideno (PVDC), poliacrilonitrilo (PAN), estando estas películas orientadas o no, metalizadas o no, tratadas o no por medios físicos o

químicos, y estando las películas revestidas de una capa de barrera fina inorgánica, tal como el poliéster (PET SiOx o AlOx).

La presente solicitud también se refiere al uso de las composiciones como capa de precintado, especialmente para un material seleccionado entre aluminio, los poliestirenos (PS), los polipropilenos (PP), las poliaminas (PA)...

5 Los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención también se pueden utilizar:

- como compatibilizantes de compuestos (es decir, un adyuvante que permite mejorar la compatibilidad con dichos compuestos), especialmente las fibras naturales, las aleaciones de poliolefinas/poliamina (PO/PA), las aleaciones de poliolefinas/poliéster o biopoliéster, las aleaciones de poliolefinas/almidones...

10 ▪ como modificadores del choque en los polímeros (es decir, como adyuvante en un polímero que permita mejorar la resistencia a los choques de dicho polímero) tales como los polímeros de polietilentereftalato (PET), poliamida (PA), los polipropilenos (PP), los polibutilentereftalatos (PBT), los biopoliésteres (poliácido láctico (PLA), polihidroxialcanoatos (PHA)...)

15 A partir de los copolímeros se pueden análogamente conformar películas, por ejemplo películas encapsulantes para paneles solares. Una composición preferida para la fabricación de una película encapsulante comprende una mezcla de un copolímero aleatorio de etileno y acetato de vinilo con un terpolímero aleatorio de etileno, acetato de vinilo y anhídrido maleico, siendo dicho copolímero y/o dicho terpolímero de acuerdo con la invención. Análogamente, también se pueden conformar recubrimientos flexibles especialmente en construcción para el suelo o las paredes, o en automóviles, películas agrícolas, películas termoadhesivas, películas protectoras o películas para envasado.

20 Se pueden utilizar los copolímeros y las composiciones obtenidos de acuerdo con la invención como aditivos en petróleo o carburantes. Estos copolímeros también pueden formar parte de la composición de una tinta. En estas aplicaciones, los copolímeros de etileno-éster vinílico-éster (met)acrílico de ácido carboxílico son especialmente ventajosos.

25 Estos copolímeros también se pueden utilizar para fabricar una masa insonorizante, es decir, una masa expansible reticulable que tenga una función insonorizante. También se pueden conformar piezas flexibles a partir de los copolímeros de la invención por inyección o termoconformado; también se pueden fabricar tubos o recipientes tales como botellas o depósitos mediante extrusión del tubo o mediante extrusión por moldeo por soplado «blow molding».

Los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención también pueden estar contenidos en composiciones para fabricar telas tejidas o no tejidas.

30 Una aplicación posible para los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención es fabricar mezclas maestras. Los copolímeros de acuerdo con la invención también se pueden utilizar para fabricar cables eléctricos. En particular, se pueden utilizar para fabricar una gama de cable eléctrico. Las composiciones también se pueden fabricar dispersando un compuesto conductor (por ejemplo, negro de humo) para formar composiciones que son a la vez conductoras y aislantes (denominadas habitualmente semiconductores); estas composiciones son especialmente útiles para fabricar cables de alta o media tensión.

35 Estos copolímeros también se pueden utilizar como modificadores de asfalto. Los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención también pueden formar parte de la composición de un adhesivo termofusible (denominado habitualmente *hot-melt*).

40 En particular, se puede formular una composición de adhesivo termofusible mezclando, junto con los copolímeros obtenidos de acuerdo con la invención, las resinas denominadas «adherentes», ceras y antioxidantes. También se pueden añadir a lo anterior otros aditivos tales como plastificantes, fluidificantes, pigmentos o cargas.

Las resinas denominadas «adherentes» pueden ser sólidas o líquidas, y utilizarse solas o en forma de mezclas; permiten principalmente aportar capacidad adhesiva a la composición. Entre estas, se pueden citar:

45 ▪ las resinas basadas en éster de colofonia natural o modificada, por ejemplo polimerizada, especialmente los ésteres de pentaeritritol o de glicerol, las resinas terpénicas o politerpénicas modificadas,

- las resinas sintéticas de tipo alfa-metil-estireno, estireno/terpeno, terpeno/fenol,

- las resinas de origen de hidrocarburo tales como las resinas alifáticas o aromáticas, no hidrogenadas o hidrogenadas de forma parcial o total,

▪ las ceras, que permiten regular la fluidez y el tiempo de actuación del adhesivo, que se pueden seleccionar entre las siguientes familias: las parafinas, las ceras microcristalinas, las ceras de polietileno, las ceras Fischer-Tropsch oxidadas o no, las ceras funcionalizadas de tipo hidroxiestereamida o amidas grasas.

#### Ejemplo

5 Se preparó un copolímero de etileno y acetato de vinilo de acuerdo con la presente invención a partir de etileno  
obtenido llevando a la práctica las etapas a) y b) de acuerdo con el procedimiento de la presente solicitud, y  
posteriormente realizando una copolimerización (etapa c)) mediante el dispositivo anteriormente descrito y presente  
en la única figura anexa. El reactor de tipo flujo en pistón utilizado mide 600 m de longitud y 42 mm de diámetro. El  
etileno se inyecta con un caudal de 12 toneladas/hora (conducto 1), y 800 kg/hora de acetato de vinilo (conducto 3),  
10 la mezcla se comprime en el hipercompresor a 2400 bares ( $2,4 \times 10^5$ ) kPa. La mezcla se precalienta a 120°C en la  
zona Z1, a continuación se inyecta una mezcla Lup 11/26 (es decir, de Luperox 11 Terc-butilperoxipivalato /Luperox  
26 Terc-butilperoxi-2-etilhexanoato) mediante el conducto (12). En la zona Z2, la temperatura aumenta hasta 210°C  
a continuación vuelve a descender a 160°C a la salida de la zona Z2. A continuación, en cada zona Z3, Z4 y Z5, a la  
15 entrada de la zona se reinyecta una mezcla Lup11/26, la temperatura aumenta hasta 210°C a continuación vuelve a  
descender a 160°C a la salida de la zona. Se obtienen 1,7 toneladas/hora de copolímeros de etileno/acetato de vinilo  
con un contenido en acetato de vinilo del 6% en peso y un índice de fluidez en fundido de 0,5.

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de fabricación de un copolímero de etileno y al menos un éster vinílico de ácido carboxílico que comprende las etapas siguientes:

- 5 a) fermentación de las materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre etanol y mezclas de alcoholes que comprenden etanol;
- b) deshidratación del alcohol obtenido para producir al menos un alqueno seleccionado entre etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente purificación del alqueno para obtener etileno,
- c) copolimerización del etileno con al menos un comonomero seleccionado entre los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos,
- 10 d) aislamiento del copolímero obtenido.

2. Procedimiento de fabricación de un terpolímero de polietileno, con al menos un éster vinílico y anhídrido de ácido carboxílico insaturado que comprende las etapas siguientes:

- a) fermentación de las materias primas renovables y, eventualmente purificación para producir al menos un alcohol seleccionado entre etanol y mezclas de alcoholes que comprenden etanol;
- 15 b) deshidratación del alcohol obtenido para producir al menos un alqueno seleccionado entre etileno y las mezclas de alquenos que comprenden etileno y, eventualmente purificación del alqueno para obtener etileno,
- c) copolimerización del etileno con al menos un éster vinílico y al menos un anhídrido de ácido carboxílico insaturado,
- d) aislamiento del copolímero obtenido.

20 3. Procedimiento de fabricación de un copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizado por que** las materias primas renovables son materias vegetales seleccionadas entre la caña de azúcar y la remolacha azucarera, el arce real, la palmera datilera, la palma de azúcar, el sorgo, el agave americano, el maíz, el trigo, la avena, el sorgo, el trigo candeal, el arroz, la patata, la mandioca, la batata, las algas, los materiales que contienen celulosa o hemicelulosa tales como madera, paja o papel.

25 4. Procedimiento de fabricación de un copolímero de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 caracterizado porque la copolimerización de la etapa c) es una copolimerización radicalaria a alta presión realizada introduciendo el etileno, el o los comonomeros y un iniciador de la polimerización a presión elevada bien en un reactor de tipo flujo en pistón a una temperatura comprendida entre 80 y 325°C, o en un reactor de tipo autoclave a una temperatura comprendida entre 150 y 290°C, la cantidad de comonomeros introducidos en el reactor de tipo

30 flujo en pistón o de tipo autoclave puede ser de hasta el 60 % en peso con respecto a la cantidad total de etileno y comonomeros introducida en el reactor.

35 5. Procedimiento de fabricación de un copolímero de acuerdo con la reivindicación 4 caracterizado porque la copolimerización de la etapa c) se lleva a cabo en un reactor de tipo flujo en pistón, inyectándose la mezcla de etileno y los comonomeros en al menos otro punto del reactor, estando seguida esta misma inyección por una nueva inyección de iniciador o mezcla de iniciadores.

