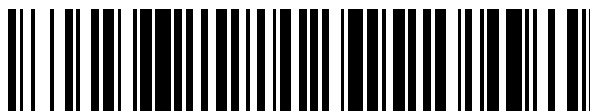


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 719 300**

51 Int. Cl.:

**C08F 255/02** (2006.01)

**C08L 51/06** (2006.01)

**C09J 151/06** (2006.01)

**B32B 27/06** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.12.2009 PCT/FR2009/052365**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.06.2010 WO10063947**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.12.2009 E 09801735 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2019 EP 2352772**

54 Título: **Composición que comprende polipropileno y/o un copolímero de polipropileno obtenidos a partir de materiales renovables y utilizaciones**

30 Prioridad:

**03.12.2008 FR 0858244**

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

**09.07.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

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

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 719 300 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**

Composición que comprende polipropileno y/o un copolímero de polipropileno obtenidos a partir de materiales renovables y utilizaciones

**Campo de la invención**

- 5 La presente invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un copolímero de propileno a partir de materias renovables y a las aplicaciones de estos polímeros.

En particular, la invención se refiere a un procedimiento de fabricación de un homopolímero o de un copolímero de propileno a partir de propileno obtenido a partir de al menos un alcohol que proviene de la fermentación de materias primas renovables, preferiblemente las materias primas renovables son materias vegetales.

10 **Estado de la técnica**

El propileno forma parte de los productos de la industria petroquímica más frecuentemente fabricados y utilizados. Los polímeros con base de propileno se utilizan principalmente en la industria textil, el mobiliario, especialmente el mobiliario de jardín, los envases (rígidos o flexibles), la fabricación de automóviles.

- 15 El propileno forma parte de la fabricación de numerosos polímeros, entre los cuales el polipropileno (homopolímero), el polipropileno copolímero aleatorio que se produce generalmente con etileno como comonomero, y el polipropileno copolímero en bloque que es un caucho de etileno y de propileno producido en varias etapas.

De manera clásica, el propileno se obtiene por craqueo catalítico o térmico de fracciones de petróleo.

- 20 Existen tres formas de polipropilenos: isotáctico, sindiotáctico y atáctico, que se diferencian unos de los otros por la situación del grupo de metilo sobre la cadena polimérica. Industrialmente, el polímero isotáctico constituye la forma buscada, mientras que se trata de evitar la obtención de polipropileno atáctico en el producto final.

El polipropileno atáctico puede suprimirse por centrifugación, se han llevado a cabo importantes investigaciones para obtener directamente polipropileno que no contenga polipropileno atáctico.

Un polipropileno particularmente interesante es el polipropileno injertado, este polipropileno puede utilizarse en numerosas aplicaciones.

- 25 Uno de los problemas que se plantea por los procedimientos de síntesis de los polímeros con base de propileno de la técnica anterior es que se llevan a cabo a partir de materias primas de origen fósil (petróleo) no renovable. Sin embargo, los recursos en petróleo son limitados, la extracción del petróleo requiere excavar más y más profundamente y con las condiciones técnicas siempre más difíciles, que necesitan equipos sofisticados y el empleo de procedimientos siempre más costosos energéticamente. Estas restricciones tienen una consecuencia directa sobre el coste de fabricación del polipropileno y por lo tanto de sus homopolímeros y copolímeros.

- 30 Para limitar el consumo de petróleo, se han descrito materiales reciclados o procedimientos de fabricación de material por reciclado de poliolefinas, en los documentos de patente JP 09 095567 A, EP 1219675 o KR 20030022426. Sin embargo, el reciclado implica una transformación de las poliolefinas recicladas por encima de sus temperaturas de fusión, lo que implica su degradación. Así, después de varios reciclados, el material está completamente degradado y ha perdido sus propiedades iniciales. Además, las materias primas siguen siendo originarias de materias primas de origen fósil.

- 35 En la solicitud WO 2008/067627, se describe un procedimiento de fabricación de poliolefina a partir de olefinas que comprenden de 2 a 4 átomos de carbono a partir de recursos renovables. En particular, la etapa de síntesis de olefinas para la fabricación de esta poliolefina comprende una etapa de gasificación de biomasa. Esta etapa se lleva a cabo a una temperatura muy elevada (generalmente entre 1100°C y 1300°C), lo que implica un alto consumo de energía para esta etapa. Si esta energía es de origen fósil, contribuye entonces a la liberación de gas de efecto invernadero (como CO<sub>2</sub>).

Se conocen igualmente los documentos de patente JP 9095567, EP 1219675, KR 20030022426, que no utilizan materias renovables y se limitan a reciclar productos.

- 45 Se conoce finalmente el documento de patente FR 2916203, depositado a nombre del solicitante, que divulga una composición que comprende de 1 a 99% en peso de polímero(s) (A) biorrenovable(s) y/o biodegradable(s) e injertados, de 1 a 99% en peso de polímero(s) (B) sin injertar, biorrenovable(s) y/o biodegradable(s), e idéntico(s) o compatible(s) con (A), de 0 a 50% en peso de un compuesto (C) que sirve para ablandar dicha composición, y de 0 a 50% en peso de un material (D) que comprende almidón. Esta composición, compleja y destinada a un uso muy particular, no comprende exclusivamente compuestos que comprenden carbono que proviene de materias primas renovables.

50

**Descripción de la invención**

De manera ventajosa y sorprendente, los inventores de la presente solicitud han puesto en práctica un procedimiento de fabricación industrial de polímeros con base de propileno, a partir de materias primas renovables.

5 El procedimiento conforme a la invención permite liberarse al menos en parte de las materias primas de origen fósil y de remplazarlas por materias primas renovables.

Además, los polímeros con base de propileno obtenidos siguiendo el procedimiento conforme a la invención son de una calidad tal que pueden utilizarse en todas las aplicaciones en las que es conocido utilizar estos polímeros, e incluidos en las aplicaciones más exigentes.

10 La invención tiene por objeto un polímero de propileno en el que al menos una parte de los átomos de carbono del propileno es de origen renovable, esta parte de origen renovable puede determinarse conforme a la norma ASTM D 6866-06, este polímero es en particular susceptible de ser obtenido por el procedimiento descrito a continuación.

15 En particular, la presente invención tiene por objeto el polímero de propileno injertado en el que al menos una parte de los átomos de carbono es de origen renovable, es decir, que los átomos de carbono de origen renovable pueden determinarse conforme a la norma ASTM D 6866-06. Dicho polímero de propileno injertado es susceptible de obtenerse por el procedimiento conforme a la invención.

La invención tiene aún por objeto un procedimiento de fabricación de un polímero de propileno que comprende las etapas siguientes:

20 a. fermentación de materias primas renovables, y eventualmente purificación, para producir un alcohol o una mezcla de alcoholes, dicho alcohol o mezcla de alcoholes que comprendan al menos isopropanol y/o al menos una mezcla de etanol y de 1-butanol,

b. deshidratación del alcohol o de la mezcla de alcoholes obtenidos de cara a producir, en al menos un primer reactor, un alqueno o una mezcla de alquenos, dicho alqueno o mezcla de alquenos que comprendan al menos propileno y, eventualmente purificación de la mezcla de alquenos para obtener propileno,

25 c. polimerización, en al menos un segundo reactor, del propileno, eventualmente en presencia de un comonomero, para producir un polímero de propileno,

d. aislamiento del polímero de propileno obtenido a la salida de la etapa c),

e. preferiblemente, injerto del polímero de propileno obtenido a la salida de la etapa d).

La invención tiene igualmente por objeto las composiciones que comprenden al menos un homopolímero o copolímero de propileno preferiblemente injertado, así como sus utilidades.

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

La etapa a) del procedimiento de fabricación de los polímeros de propileno comprende la fermentación de materias primas renovables para producir al menos un alcohol. Cuando se produce un alcohol, se trata de isopropanol. Cuando se produce una mezcla de alcoholes, esta mezcla comprende al menos isopropanol y/o al menos etanol, 1-butanol.

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

40 A diferencia de los materiales que provienen de materias fósiles, las materias primas renovables contienen  $^{14}\text{C}$ . Todas las muestras de carbono extraídas de organismos vivos (animales o vegetales) son de hecho una mezcla de 3 isótopos:  $^{12}\text{C}$  (que representa alrededor de 98,892%),  $^{13}\text{C}$  (alrededor de 1,108%) y  $^{14}\text{C}$  (trazas:  $1,2 \cdot 10^{-10} \%$ ). La relación  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  de los tejidos vivos es idéntica a la de la atmósfera. En el medio ambiente, el  $^{14}\text{C}$  existe en dos formas preponderantes: en forma de dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) y en forma orgánica, es decir, de carbono integrado en las moléculas orgánicas.

45 En un organismo vivo, la relación  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  se mantiene constante por el metabolismo, pues el carbono se intercambia continuamente con el medio ambiente exterior. La proporción de  $^{14}\text{C}$  es constante en la atmósfera, lo es del mismo modo en el organismo, mientras que está vivo, ya que absorbe este  $^{14}\text{C}$  al mismo nivel que el  $^{12}\text{C}$  ambiental. La relación media de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  es igual a  $1,2 \cdot 10^{-12}$ .

50 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 curso del tiempo. El  $^{14}\text{C}$  es radiactivo, el número de átomos de  $^{14}\text{C}$  en una muestra disminuye con el tiempo (t), su semivida es igual a 5730 años.

El contenido de  $^{14}\text{C}$  es casi constante desde la extracción de las materias primas renovables, hasta la fabricación del polímero de polipropileno conforme a la invención, e incluso hasta el final de la vida del objeto fabricado con dicho polímero.

5 Por lo tanto, la presencia de  $^{14}\text{C}$  en un material, y este, sea cual sea su cantidad, da una indicación sobre el origen de las moléculas que lo constituyen, a saber, que provienen de materias primas renovables y no de materiales fósiles.

La cantidad de  $^{14}\text{C}$  en un material puede determinarse por 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).

10 Esta norma consta de tres métodos de medida del carbono orgánico que proviene de materias primas renovables, denominado en inglés "biobased carbon". Las propiedades indicadas para el polímero de propileno de la invención se determinan preferiblemente conforme al método mediante espectrometría de masas o el método mediante espectrometría de centelleo líquido descrito en esta norma, y muy preferiblemente mediante espectrometría de masas.

15 Estos métodos de medida 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, para medir el porcentaje de carbono orgánico de la muestra.

Preferiblemente, el polímero de propileno conforme a la invención comprende una cantidad de carbono que proviene de materias primas renovables superior a 20%, preferiblemente superior a 50% en masa con relación a la masa total de carbono del polímero.

20 En otros términos, el polímero puede contener al menos  $0,24 \cdot 10^{-10}$  % en masa de  $^{14}\text{C}$ , y preferiblemente al menos  $0,6 \cdot 10^{-10}$  % en masa de  $^{14}\text{C}$ .

Ventajosamente, la cantidad de carbono que proviene de materias primas renovables es superior a 75%, preferiblemente igual a 100% en masa con relación a la masa total de carbono del polímero.

25 De manera todavía más preferida, el polímero de propileno conforme a la invención está injertado con al menos un monómero de injerto elegido entre los ácidos carboxílicos insaturados y sus derivados funcionales, los ácidos dicarboxílicos insaturados con de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos de  $\text{C}_1\text{-C}_8$ , los derivados ésteres glicídílicos de los ácidos carboxílicos insaturados, las sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados, y el polímero de propileno comprende una cantidad de carbono que proviene de materias primas renovables superior a 20%, preferiblemente superior a 50% en masa con relación a la masa total de carbono del polímero de propileno.

30 Ventajosamente, la cantidad del monómero de injerto representa como máximo 10%, preferiblemente de 1000 ppm a 10% en peso con relación al peso total del polímero.

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

35 En el sentido de la invención, las materias de origen vegetal contienen al menos azúcares y/o polisacáridos tales como el almidón, la celulosa o la hemicelulosa.

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

40 Como materias primas renovables, se puede utilizar igualmente la celulosa o la hemicelulosa que, en presencia de microorganismos adecuados, puede transformarse en materias que contienen azúcar. Entre estas materias renovables, se consideran la paja, la madera, el papel, que pueden provenir ventajosamente de materiales recuperados.

45 Entre las materias que provienen de materiales recuperados, se pueden citar especialmente los residuos vegetales u orgánicos que comprenden azúcares y/o polisacáridos.

Preferiblemente, las materias primas renovables son materias vegetales.

En el caso de los polisacáridos, la materia vegetal empleada se encuentra generalmente en forma hidrolizada antes de la etapa de fermentación. Esta etapa preliminar de hidrólisis permite de este modo, por ejemplo, la sacarificación del almidón para transformarlo en glucosa, o la transformación de la sacarosa en glucosa.

50 La fermentación de las materias renovables se lleva a cabo en presencia de uno o varios microorganismos adecuados, este microorganismo puede haber sido modificado eventualmente de manera natural mediante una fuerza química o física, o genéticamente, y se habla entonces de mutante.

- 5 Ventajosamente, el microorganismo utilizado es *Clostridium beijerinckii* o uno de sus mutantes, preferiblemente inmovilizado sobre un soporte de tipo de fibra polimérica o calcio. Esta fermentación permite la obtención de una mezcla de alcoholes que contiene etanol, isopropanol y 1-butanol. Los alcoholes obtenidos pueden extraerse en continuo con la ayuda de una membrana de pervaporación; una ventaja de la utilización de este tipo de membrana es permitir una mejor conservación de los microorganismos, porque se destruyen cuando su concentración se convierte en muy elevada.
- Otros microorganismos que pueden utilizarse son *Clostridium aurantibutyricum* o *Clostridium butylicum* así como sus mutantes. La fermentación de estas materias primas conduce esencialmente a la producción de isopropanol y/o de butanoles con acetona eventualmente.
- 10 Conforme a una primera variante, el alcohol obtenido es esencialmente el isopropanol.
- La etapa de fermentación se sigue ventajosamente de una etapa de purificación, por ejemplo, una destilación para separar el isopropanol de los otros alcoholes.
- 15 Conforme a esta primera variante, en la etapa b) se pone en práctica la deshidratación del isopropanol para producir, en un primer reactor, al menos propileno o una mezcla de alquenos que comprende propileno, siendo el agua el producto secundario de la deshidratación.
- Generalmente, la deshidratación se lleva a cabo en presencia de oxígeno y de agua, con ayuda de un catalizador con base de alfa-alúmina, como el catalizador comercializado por Eurosupport, con la denominación comercial ESM 110® (alúmina trilóbica sin dopar que contiene poco - alrededor de 0,04% - de Na<sub>2</sub>O residual).
- 20 Las condiciones de funcionamiento de la deshidratación son parte de los conocimientos generales del experto en la técnica, a título indicativo, la deshidratación se lleva a cabo generalmente a una temperatura del orden de 400°C.
- Una ventaja de este procedimiento conforme a la invención es su economía en energía: las etapas de fermentación y deshidratación del procedimiento conforme a la invención se llevan a cabo a temperaturas relativamente bajas, inferiores a 500°C, preferiblemente inferiores a 400°C, en comparación la etapa de craqueo y de vaporecraqueo del petróleo en propileno se lleva a cabo a una temperatura del orden de 800°C.
- 25 Esta economía de energía viene acompañada también de una disminución de la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera.
- Conforme a una segunda variante, que puede ponerse en práctica después de una fermentación por medio de *Clostridium beijerinckii* o uno de sus mutantes, se obtiene una mezcla de alcoholes que comprende al menos etanol o 1-butanol.
- 30 Ventajosamente, la etapa de fermentación es seguida por una etapa de purificación, por ejemplo, una destilación destinada a separar el etanol y el 1-butanol de los otros alcoholes.
- Conforme a esta segunda variante, la etapa b) se pone en práctica por medio de una serie de reactores:
- 35 - en una primera parte de la serie de reactores (situada a la entrada de la serie de reactores en el sentido del paso de los fluidos) se lleva a cabo la deshidratación del etanol y del 1-butanol con el propósito de producir al menos etileno y 1-buteno, y esta deshidratación se lleva a cabo en las mismas condiciones que la deshidratación del isopropanol descrita anteriormente;
  - en una segunda parte de esta primera serie de reactores (situada en la parte intermedia de la serie de reactores) se lleva a cabo una reacción de hidroisomerización del 1-buteno en 2-buteno,
  - 40 - en una tercera parte de esta primera serie de reactores (situada a la salida de la serie de reactores en el sentido de paso de los fluidos) se lleva a cabo la metátesis del etileno y del 2-buteno para formar propileno.
- Los detalles de las reacciones de hidroisomerización y de metátesis se mencionan por ejemplo en la solicitud de patente FR 2880018.
- 45 La reacción de hidroisomerización del 1-buteno en 2-buteno se lleva a cabo generalmente con la ayuda de una composición catalítica que comprende un compuesto de un metal de transición del grupo VIII, y más particularmente paladio o níquel. La composición catalítica puede comprender igualmente una sal de amonio y/o de fosfonio cuaternario, lo que permite llevar a cabo la reacción a una temperatura relativamente baja, en sistema cerrado, semicerrado o en continuo.
- La reacción de metátesis se lleva a cabo por paso de los reactivos en contacto con un lecho de catalizador, la metátesis se realiza en general en continuo, y comprende una fase de reacción y una fase de regeneración. Los catalizadores

utilizados contienen óxido de renio sobre alúmina o un compuesto derivado de alúmina, como por ejemplo una sílice-alúmina o un óxido de boro-alúmina.

5 De manera preferida, el microorganismo utilizado es *Clostridium beijerinckii* o uno de sus mutantes, este microorganismo puede utilizarse efectivamente para poner en práctica la primera variante y la segunda variante, así como el procedimiento puede ponerse en práctica utilizando isopropanol y/o la combinación de etanol y de 1-butanol.

Las etapas eventuales de purificación (purificación del/los alcohol(es) obtenido(s) en la etapa a), purificación del/los alqueno(s) obtenido(s) en la etapa b) se llevan a cabo ventajosamente por absorción sobre filtros clásicos tales como tamices moleculares, zeolitas, negro de carbón...

10 Ventajosamente, se lleva a cabo al menos una etapa de purificación durante la etapa a) y/o la etapa b) con el fin de obtener propileno con un grado de pureza suficiente para llevar a cabo una polimerización o una copolimerización. Se preferirá obtener propileno de grado de pureza superior a 85% en peso, preferiblemente a 95% en peso, preferiblemente a 99% en peso, y muy preferiblemente a 99,9% en peso.

Las principales impurezas presentes en el propileno que proviene de estas deshidrataciones son la acetona, el diisopropil éter, el acetaldehído, el 1-propanol y el hidrógeno.

15 Ventajosamente, el propileno es purificado, es decir, que la acetona, el diisopropil éter, el acetaldehído, el 1-propanol y el hidrógeno deberán eliminarse para poder polimerizar fácilmente en la etapa c).

El hidrógeno, que tiene una temperatura de ebullición muy inferior a la del propileno, puede aislarse comprimiendo el gas, y luego enfriándolo ligeramente, por ejemplo a 19 bares y -33°C.

20 El propileno, la acetona, el diisopropil éter, el acetaldehído y el 1-propanol pueden separarse empleando una o varias destilaciones a baja temperatura.

Las temperaturas de ebullición a presión atmosférica de estos compuestos son las siguientes:

compuesto	temperatura de ebullición (°C)
propileno	-47,7
acetaldehído	20,8
acetona	56
diisopropil éter	68
1-propanol	97

25 El propileno, la acetona, el diisopropil éter, el acetaldehído y el 1-propanol se enfrían a presión atmosférica a alrededor de -50°C, preferiblemente a -47,7°C, y luego se destilan para extraer el propileno. Se puede hacer esta destilación eventualmente bajo presión con el fin de poder extraer el propileno a más alta temperatura.

Otra ventaja del procedimiento conforme a la presente invención se refiere a las impurezas. Las impurezas presentes en el propileno que proviene de la deshidratación de los alcoholes son totalmente diferentes de las presentes en el propileno que proviene del craqueo o vapocraqueo. En particular, entre las impurezas presentes en el propileno que proviene del craqueo o vapocraqueo, se cuentan el metilacetileno y el propadieno.

30 Con el procedimiento conforme a la presente invención, se obtienen igualmente metilacetileno y propadieno, pero estos compuestos también están presentes entonces en cantidades netamente inferiores. Esta diferencia permite limitar los riesgos ligados al carácter muy reactivo del metilacetileno e igualmente limitar las reacciones secundarias de oligomerización.

35 Otra ventaja es que el procedimiento conforme a la invención puede ponerse en práctica en unidades de producción localizadas en el lugar de producción de las materias primas. Además, el tamaño de las unidades de producción del procedimiento conforme a la invención es mucho más pequeño que el tamaño de una refinería: las refinerías son en efecto grandes instalaciones situadas generalmente lejos de los centros de producción de las materias primas y alimentadas por tuberías.

Todas estas diferencias contribuyen a volver el procedimiento conforme a la invención más económico (economía de material y economía de energía, que se acompaña también de una disminución de la cantidad de CO<sub>2</sub> emitido a la atmósfera) que los procedimientos clásicos de obtención del propileno.

- 5 Existen esencialmente dos tipos de procedimientos de polimerización para la producción de polímeros de propileno: los procedimientos en fase líquida especialmente en suspensión y los procedimientos en fase gaseosa. Además, estos procedimientos pueden combinar, por ejemplo, uno o dos reactores que empleen una polimerización en propileno líquido, y después uno o dos reactores que empleen una polimerización en fase gaseosa.

Entre los procedimientos de polimerización en suspensión "slurry processes" en inglés, se cuentan la polimerización en suspensión en un disolvente y la polimerización en suspensión en propileno líquido "bulk o mass processes".

- 10 Con el paso de los años, los procedimientos de polimerización del propileno se simplifican especialmente gracias a las mejoras aportadas a los sistemas catalíticos, se cuenta hoy en día con cinco generaciones de catalizadores. Las principales mejoras han tratado sobre la mejora del rendimiento, la estereoespecificidad. Los nuevos catalizadores han permitido igualmente evitar las etapas de extracción del polipropileno atáctico y de extracción de los residuos catalíticos.

- 15 Hoy en día, se utilizan esencialmente catalizadores (Ziegler-Natta) de 4<sup>a</sup> y 5<sup>a</sup> generación, así como catalizadores de "metalloceno".

Los catalizadores de 4<sup>a</sup> generación consisten en donadores de ftalato/silicio y un soporte esférico que se utiliza para un monómero fluido en un reactor de homopolímero; los catalizadores de 5<sup>a</sup> generación se basan por ejemplo en una tecnología de donadores de diéter y succinato.

- 20 Los catalizadores de "metalloceno" son catalizadores de un único centro activo. Son esencialmente catalizadores de ZrCl<sub>2</sub> soportados sobre sílice, y empleados generalmente en combinación con un cocatalizador tal como el metilaluminoxano (MAO). Estos catalizadores pueden utilizarse en combinación con catalizadores Ziegler-Natta.

- 25 La polimerización en suspensión se pone en práctica tradicionalmente utilizando un hidrocarburo orgánico (generalmente el hexano), que permite la extracción del polipropileno atáctico y de residuos catalíticos. El polímero producido en el reactor es insoluble en el hidrocarburo, formando de este modo una suspensión. Un secado permite eliminar las últimas trazas de disolvente que quedan sobre el polvo de polímero. La temperatura es del orden de 50 a 100°C, y la presión de algunos bares.

- 30 La polimerización en suspensión en el propileno líquido (polimerización en masa) se diferencia esencialmente de la polimerización en suspensión en un hidrocarburo orgánico por la elección del diluyente. La ventaja principal reside en la ausencia de separación o de purificación de los hidrocarburos.

La polimerización en suspensión en el propileno líquido puede ponerse en práctica en un reactor agitado con borboteo o en un reactor tórico de bucle.

En el reactor agitado con borboteo, la presión del reactor va de 2,5 a 3,5 MPa, lo que corresponde a temperaturas de 65°C a 75°C.

- 35 En el reactor tórico de bucle, la temperatura va de 60°C a 80°C, para una presión que va de 3,5 a 4 MPa.

La polimerización en fase gaseosa puede llevarse a cabo en lecho agitado mecánicamente (con corriente ascendente u horizontal) o en lecho fluidificado, la polimerización se lleva a cabo entre 50 y 105°C a presiones de 3 a 5 MPa.

Todos estos procedimientos son adecuados para la puesta en práctica de los polipropilenos (homopolímero, copolímero aleatorio o copolímero en bloque).

- 40 En el caso en el que el copolímero es un copolímero aleatorio o en bloque, la cantidad másica de propileno con relación a la masa total del copolímero es ventajosamente superior a 10%, preferiblemente superior a 50%, de manera muy preferible superior a 90%.

Los polipropilenos tienen ventajosamente una temperatura de fusión comprendida en el intervalo que va de 140 a 190°C.

- 45 Preferiblemente, el polipropileno (homopolímero o copolímero) se obtendrá llevando a cabo una polimerización en fase gaseosa, en lecho fluidificado.

El polipropileno copolímero en bloque (bloque) se obtiene en al menos dos etapas, y cada una se lleva a cabo con un catalizador específico.

Se citarán como ejemplo los documentos siguientes.

El documento de patente US 5.449.738 describe un procedimiento de producción de copolímeros en bloque de etileno-propileno en fase gaseosa que comprende:

- una primera etapa de polimerización de propileno o de una mezcla de etileno y de propileno empleada utilizando uno o varios reactores equipados de un sistema catalítico que consiste esencialmente en:

- 5 (A) un catalizador sólido que contiene magnesio, titanio y un halógeno,  
 (B) un compuesto de organoaluminio, y  
 (C) un compuesto de silicio de fórmula  $R^1R^2Si(OR^3)_2$  en la que  $R^1$  es el hidrocarburo alicíclico de  $C_5-C_{20}$ ,  $R^2$  y  $R^3$ , independientemente uno del otro, son grupos hidrocarbonados de  $C_1-C_{20}$ ;

10 - una segunda etapa de polimerización de una mezcla de etileno y de propileno en presencia del producto de polimerización obtenido a la salida de la primera etapa y de la adición de un segundo compuesto de silicio (D) de fórmula  $R^4R^5Si(OR^6)_{3-a}$  en la que  $R^4$  es un hidrocarburo aromático de  $C_6-C_{20}$ ,  $R^5$  es un grupo hidrocarbonado de  $C_1-C_{20}$  o un hidrocarburo aromático de  $C_6-C_{20}$ ,  $R^6$  es un grupo hidrocarbonado de  $C_1-C_{20}$ , a es igual a 0, 1 o 2.

15 El documento de patente US 5.473.021 describe un procedimiento de producción de copolímeros en bloque de etileno-propileno que puede emplearse en fase gaseosa o en fase líquida en suspensión, preferiblemente en un disolvente inerte. Este procedimiento comprende:

- una primera etapa semejante a la primera etapa puesta en práctica en el procedimiento descrito en la patente US 5.449.738 y,

20 - una segunda etapa que consiste en poner en contacto una mezcla de etileno y de propileno en presencia del producto de polimerización obtenido a la salida de la primera etapa y en presencia de compuestos (A), (B), (C) descritos en la patente US 5.449.738 y de un compuesto de silicio (D') de fórmula  $R^4Si(OR^5)_{4-a}$  en la que  $R^4$  y  $R^5$ , independientemente uno del otro, son grupos hidrocarbonados de  $C_1-C_{20}$ , a es igual a 0, 1, 2 o 3.

25 El documento de patente US 6.117.946 describe un método de producción de un copolímero de propileno, de 1-buteno y eventualmente de etileno, por medio de un catalizador Ziegler-Natta en fase gaseosa, en ausencia de un disolvente inerte. Después de este procedimiento, se pone en práctica una primera etapa para producir un copolímero de etileno-propileno-1-buteno o un copolímero de propileno-1-buteno que comprende como máximo 3% en peso de etileno y de 3 a 25% en peso de 1-buteno, y el rendimiento de la polimerización durante la primera etapa está comprendido entre 40 y 85% con respecto al rendimiento total de la polimerización, y se pone en práctica después una segunda etapa de polimerización de propileno, de 1-buteno y eventualmente de etileno, en presencia del polímero obtenido en la primera etapa que contenía catalizador, para producir un copolímero de etileno-propileno-1-buteno o un copolímero de propileno-1-buteno que comprende como máximo 17% en peso de etileno y de 3 a 35% en peso de 1-buteno, y el rendimiento de la polimerización durante la segunda etapa está comprendido entre 15 y 60% con respecto al rendimiento total de la polimerización.

Se pueden citar como polímero aleatorio los cauchos de etileno-propileno.

35 El documento de patente US 5.342.907 presenta un procedimiento de fabricación de cauchos de etileno-propileno (EPR, EPDM) en fase gaseosa con la ayuda de un sistema catalítico que comprende un precursor de catalizador que es un triacetilacetato de vanadio depositado eventualmente sobre un soporte, un cocatalizador que consiste esencialmente en (i) un halogenuro de alquilaluminio y (ii) eventualmente un trialquilaluminio, y un activador que es un éster clorado.

40 Con los monómeros y el catalizador, se puede introducir eventualmente un agente de transferencia, este agente de transferencia puede ser, por ejemplo, el hidrógeno, un alcano tal como el butano y el pentano, un aldehído tal como el propionaldehído y el acetaldehído, una cetona tal como la acetona y la metil etil cetona. Añadiendo este agente de transferencia se puede limitar la masa molar del polímero fabricado. La masa molar promedio en número del polímero está generalmente comprendida entre 1000 y 100000 g/mol.

45 Sobre la figura única incluida en anexo, se presenta un dispositivo que permite la puesta en práctica del procedimiento de (co)polimerización conforme a la invención en lecho fluidificado.

Esta puesta en práctica no constituye en ningún caso una limitación de la etapa de polimerización del procedimiento conforme a la presente invención.

50 Esta puesta en práctica se lleva a cabo por medio del dispositivo siguiente, que comprende un reactor R, y un circuito de reciclado 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 donde está situado el lecho fluidificado.

El distribuidor D es una placa en la cual se disponen agujeros, este distribuidor está destinado a homogeneizar el caudal de los gases que entran en el reactor.

- 5 Conforme a esta puesta en práctica, se introduce una mezcla de propileno y de comonomero (etileno) por el conducto 1, y luego por el conducto 2 en el reactor, donde se lleva a cabo la polimerización en lecho fluidificado.

10 El lecho fluidificado comprende el catalizador y partículas de copolímeros aleatorios preformados, este lecho se mantiene en un estado fluidificado con la ayuda de una corriente de gas ascendente que proviene del distribuidor D. El volumen del lecho fluidificado se mantiene constante por extracción del copolímero formado por medio del conducto de descarga 11.

La copolimerización es una reacción exotérmica, la temperatura en el interior del reactor se mantiene constante controlando la temperatura del gas (reciclado) introducido dentro del reactor por el conducto 10.

15 El gas que contiene las moléculas de propileno y etileno que no han reaccionado y eventualmente un agente de transferencia (por ejemplo, el hidrógeno), sale del reactor y entra en el circuito de reciclado por el conducto 3. Este gas es tratado en el separador de tipo ciclón C1 para eliminar las posibles partículas finas de polímero que hubieran podido ser arrastradas. El gas tratado se introduce luego por el conducto 4 en un primer intercambiador de calor E1, donde se enfría.

El gas sale del intercambiador de calor E1 por el conducto 5, entra en un compresor Cp, y el fluido sale de nuevo por el conducto 6.

- 20 El fluido se enfría en un segundo intercambiador de calor E2 para condensar los comonomeros. El conducto 7 lleva el fluido del 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 pompa P, y luego se introducen por el conducto 9, y luego por el conducto 2 en el reactor.

- 25 Este copolímero de propileno-etileno se ha preparado a partir del propileno obtenido poniendo en práctica las etapas a) y b) conforme al procedimiento de la siguiente solicitud.

El polímero de propileno obtenido se aísla a continuación. Después, el polímero se conduce o hacia un extrusor o hacia otro reactor donde sufrirá otro tratamiento tal como por ejemplo un injerto.

Preferiblemente, el polímero de propileno aislado se injerta a continuación.

- 30 Como se describe más adelante, el injerto del polipropileno se lleva a cabo con al menos un monómero de injerto elegido entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, los ácidos dicarboxílicos insaturados con de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados de ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados y las sales metálicas de los ácidos carboxílicos insaturados.

- 35 El polímero puede estar injertado con un ácido carboxílico insaturado. No se saldrá del alcance de la invención utilizar un derivado funcional de este ácido.

Ejemplos de ácidos carboxílicos insaturados son los que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, tales como los ácidos acrílico, metacrílico, maleico, fumárico e itacónico. Los derivados funcionales de estos ácidos comprenden por ejemplo los anhídridos, los derivados de éster, los derivados de amida, los derivados de imida y las sales metálicas (tales como las sales de metales alcalinos) de los ácidos carboxílicos insaturados.

- 40 Los ácidos dicarboxílicos insaturados con de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, particularmente sus anhídridos, son monómeros de injerto preferidos particularmente.

45 Estos monómeros de injerto comprenden por ejemplo los ácidos maleico, fumárico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, biciclo[2.2.1]hep-5-en-2,3-dicarboxílico, x-metilbiciclo[2.2.1]hep-5-en-2,3-dicarboxílico, los anhídridos maleico, itacónico, citracónico, alilsuccínico, ciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, 4-metilciclohex-4-en-1,2-dicarboxílico, biciclo[2.2.1]hep-5-en-2,3-dicarboxílico y x-metilbiciclo[2.2.1]hep-5-en-2,2-dicarboxílico.

- 50 Los ejemplos de otros monómeros de injerto comprenden los ésteres alquílicos de C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> o los derivados de ésteres glicídicos de los ácidos carboxílicos insaturados tales 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 monoetilo, maleato de dietilo, fumarato de monometilo, fumarato de dimetilo, itaconato de monometilo e itaconato de dietilo; derivados de amida de los ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilamida, metacrilamida, monoamida maleica, diamida maleica, N-monoetilamida maleica, N,N-dietilamida maleica, N-monobutilamida maleica, N,N-

5 dibutilamida maleica, monoamida furámica, diamida furámica, N-monoetilamida fumárica, N,N-dietilamida fumárica, N-monobutilamida fumárica y N,N-dibutilamida furámica; derivados de imida de ácidos carboxílicos insaturados tales como maleimida, N-butilmaleimida y N-fenilmaleimida; y sales metálicas de ácidos carboxílicos insaturados tales como acrilato sódico, metacrilato sódico, acrilato potásico y metacrilato potásico. Se prefiere el metacrilato de glicidilo. De manera aún más preferida, se prefiere el anhídrido maleico.

Conforme a una variable particular, se podrá utilizar el anhídrido maleico que comprende átomos de carbono de origen renovable.

El anhídrido maleico puede obtenerse conforme al procedimiento descrito en la solicitud FR 0854896 del solicitante, que comprende las etapas siguientes:

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

15 Pueden utilizarse diversos procedimientos conocidos para injertar un monómero de injerto sobre el polipropileno. La mezcla puede contener los aditivos utilizados habitualmente durante el empleo de las poliolefinas con contenidos comprendidos entre 10 ppm y 5%, tales como los antioxidantes, por ejemplo con base de moléculas fenólicas sustituidas, etc..., los agentes de protección UV, los agentes para la puesta en práctica, tales como por ejemplo las amidas grasas, el ácido esteárico y sus sales, los polímero fluorados (conocidos como agentes para evitar defectos de extrusión), los agentes anticondensación con base de aminas, los agentes antiadherentes tales como la sílice o el talco, las mezclas maestras con colorantes, los agentes nucleantes...

20

Esto puede realizarse calentando el polímero a temperatura elevada, de alrededor de 100°C a alrededor de 300°C, en presencia o en ausencia de un disolvente con o sin generador de radicales.

25 Los disolventes o sus mezclas apropiadas que pueden utilizarse en esta reacción son el benceno, tolueno, xileno, clorobenceno, cumeno, etc. El dióxido de carbono en su estado líquido y/o supercrítico se considera igualmente como un disolvente o codisolvente en ese tipo de procedimiento.

Los generadores de radicales apropiados que pueden utilizarse comprenden los peróxidos, preferiblemente los peroxiésteres, los peróxidos de dialquilo, los hidroperóxidos o los peroxicetales. Estos peróxidos se comercializan por Arkema con la marca Luperox®. Se pueden citar como ejemplos de peroxiésteres el peroxi-2-etilhexanoato de t-butilo (Luperox 26), el peroxiacetato de t-butilo (Luperox 7), el peroxiacetato de t-amilo (Luperox 555), el perbenzoato de t-butilo (Luperox P), el perbenzoato de t-amilo (Luperox TAP) y el 1-(2-etilhexil)monoperoxicarbonato de OO-t-butilo (Luperox TBEC). Como peróxidos de dialquilo, se pueden citar el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)hexano (Luperox 101), el peróxido de dicumilo (Luperox DC),  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperoxi)diisopropilbenceno (Luperox F40), peróxido de di-t-butilo (Luperox DI), peróxido de di-t-amilo (Luperox DTA) y el 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)3-hexino (Luperox 130).

30

35 Un ejemplo de hidroperóxido es el hidroperóxido de t-butilo (Luperox TBH70). Se puede utilizar, por ejemplo, como peroxicetal el 1,1-di-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (Luperox 231), 3,3-di-(t-butilperoxibutirato) de etilo (Luperox 233) o 3,3-di-(t-amilperoxibutirato) de etilo (Luperox 533).

La reacción de injerto puede llevarse a cabo entonces conforme a un procedimiento discontinuo en disolución o un procedimiento continuo con un útil de mezcla en fundido.

40 En el caso de un procedimiento en discontinuo de injerto en disolución, el polipropileno disuelto en un disolvente apropiado citado anteriormente se lleva a la temperatura de reacción en presencia del monómero y del generador de radicales. La temperatura y el tiempo de reacción se eligen de acuerdo con la cinética de descomposición del generador de radicales, y este último puede introducirse en continuo. Preferiblemente, se utiliza una temperatura que va de 50 a 200°C. Se prefiere utilizar como generador de radicales para el injerto en disolución la familia de los peroxiésteres. El tratamiento del polipropileno injertado se lleva a cabo por precipitación en un no disolvente de éste.

45

Por no disolvente, se espera un disolvente orgánico o no, o una mezcla de disolventes orgánicos o no, que no permita disolver más de 10% del polímero injertado, como ejemplo se pueden citar el agua, las cetonas, los alcoholes, los ésteres, y sus mezclas. Después de la precipitación, el polipropileno injertado se obtiene en forma de polvo o de aglomerados por filtración y secado. Eventualmente, el polipropileno injertado puede someterse a una etapa suplementaria, llamada de lavado, por extracción sólido-líquido entre él mismo y un no disolvente citado previamente.

50

En el caso de un procedimiento de injerto continuo, se utiliza un útil de extrusión de materias plásticas en estado fundido, conocido por el experto en la técnica. Como ejemplos, se pueden citar los mezcladores internos, los mezcladores de cilindros, los extrusores de un solo husillo, de husillo doble, contra o conrotatorio, los comezcladores continuos. El útil de injerto puede ser uno de los útiles citados anteriormente o su asociación, como por ejemplo un comezclador asociado a un husillo de recuperación, un husillo doble conrotatorio asociado a una bomba de engranajes. En el caso de una extrusión, el útil se configura para identificar una zona de fusión del polímero, una zona de mezcla y reacción entre las especies presentes y una zona de disminución de la presión/desgasificación para

55

eliminar los compuestos volátiles. Estas diferentes zonas pueden concretarse mediante la configuración del husillo del útil, la utilización de zona de restricción, o el acoplamiento de útiles entre ellos. El útil está equipado igualmente de un sistema de filtración y/o de un sistema de granulación de cordones o bajo agua.

5 El polipropileno se introduce en el útil cuya temperatura del cuerpo se regula, y esta temperatura se elige en congruencia con la cinética de descomposición del generador de radicales. Se prefiere utilizar como generador de radicales para el injerto continuo las familias de los peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos o peroxicetales. Preferiblemente, se utiliza una temperatura que va de 100 a 300°C, más preferiblemente de 200 a 280°C.

10 El polipropileno, el monómero de injerto y el generador de radicales pueden introducirse simultáneamente o separadamente en el útil de extrusión. En particular, el monómero y el generador de radicales pueden introducirse simultáneamente con el polímero en una alimentación principal, o separadamente en inyección líquida a lo largo del útil, juntos o separadamente uno del otro.

En la etapa de inyección, se puede asociar al monómero y/o al generador de radicales una fracción de un disolvente tal como los citados anteriormente. Esta fracción de disolvente tiene por objetivo facilitar la mezcla entre las especies así como la eliminación de los compuestos volátiles durante la etapa de desgasificación.

15 En la etapa de disminución de la presión/desgasificación, se aplica un vacío ajustado a la desvolatilización de los compuestos volátiles y al polipropileno. El nivel de vacío puede ir desde algunos milibares a varias centenas.

Al final, el polipropileno injertado se recupera a la salida del útil de extrusión en forma de gránulos, con la ayuda de un útil de granulación.

20 En el polímero modificado por injerto obtenido de la manera mencionada anteriormente, la cantidad de monómero de injerto puede elegirse de una manera apropiada, pero es preferiblemente de 1000 ppm a 10%, mejor de 6000 ppm a 50000 ppm, con relación al peso de polímero injertado.

25 Conforme a un modo de la invención, se lleva a cabo un injerto sobre una mezcla de polipropileno conforme a la invención no injertado y de otro polímero denominado "polímero de coinjerto", la mezcla se introduce en el útil de extrusión con un monómero de injerto y un generador de radicales. El polímero de coinjerto es diferente del polipropileno conforme a la invención, es decir, que no tiene las mismas características.

En particular, el polímero de coinjerto puede ser un polipropileno, se trata entonces de un polipropileno de temperatura de fusión y/o de contenido(s) en <sup>14</sup>C diferente(s) del/de los del polipropileno conforme a la invención.

30 Se puede sin embargo utilizar todo tipo de polímeros como polímero de coinjerto. Como ejemplos de polímeros de coinjerto se pueden citar los elastómeros, los homopolímeros y copolímeros de tipo poliestireno como los copolímeros con base de estireno tales 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). Se pueden citar igualmente los homopolímeros y copolímeros del etileno, los copolímeros de etileno-éster vinílico de ácido carboxílico como el copolímero de etileno-acetato de vinilo, los copolímeros de etileno-éster de ácido (met)acrílico insaturados o los copolímeros de etileno-ácido (met)acrílico insaturados. Preferiblemente, el polímero de coinjerto es de tipo poliestireno o de tipo de poliolefina.

35 La cantidad del monómero injertado es determinada por análisis cuantitativo de las funciones succínicas por espectroscopía de IRFT. El MFI o índice de flujo de fusión en el estado fundido del polímero injertado, está comprendido entre 0,1 y 50 g/10 min (ASTM D 1238-190°C-2,16 kg), ventajosamente entre 1,5 y 20 g/10 min.

40 La presente invención se refiere a las composiciones que comprenden polipropileno, obtenido a partir de materias de origen renovable no injertado y a las composiciones que comprenden polipropileno obtenido a partir de materias de origen renovable, dicho propileno está injertado, así como las composiciones que comprenden al menos un copolímero que comprende propileno obtenido a partir de materias de origen renovable.

Estas composiciones pueden comprender al menos un aditivo para mejorar las propiedades del material final.

45 Entre estos aditivos, se cuentan los antioxidantes; los agentes de protección UV; los agentes denominados de "puesta en práctica" que tienen como función mejorar el aspecto del polímero final durante su puesta en práctica tales como las amidas grasas, el ácido esteárico y sus sales, etilen-bis-estearamida o polímeros fluorados; los agentes anticondensación; los agentes antiadherentes tales como la sílice o el talco; las cargas tales como el carbonato cálcico y las nanocargas como por ejemplo las arcillas; los agentes de acoplamiento tales como los silanos; los agentes de reticulación como los peróxidos; los agentes antiestáticos; los agentes nucleantes; los pigmentos; los colorantes. Estos aditivos se utilizan generalmente con contenidos comprendidos entre 10 ppm y 100000 ppm en peso con relación al peso del copolímero final. Las composiciones pueden comprender igualmente aditivos elegidos entre los plastificantes, los fluidificantes, los aditivos pirorretardantes, tales como los hidróxidos de aluminio o de magnesio (estos últimos aditivos pueden llegar a cantidades muy superiores a 100000 ppm). Algunos de estos aditivos pueden introducirse en la composición en forma de mezclas maestras. La presente solicitud de patente busca más particularmente varias

familias de composiciones que puedan ser útiles como aglutinantes o adhesivos, particularmente en coextrusión, especialmente en las estructuras multicapa o aún como agente de acoplamiento.

Algunos modos de realización de las composiciones conforme a la invención se describen a continuación.

Un primer tipo de composición comprende:

- 5           - un polímero elegido entre el polipropileno, un copolímero que comprende propileno o una mezcla de estos polímeros, el propileno utilizado en este polímero se obtiene al menos en parte a partir de materias de origen renovable, este polímero está injertado con al menos uno de los monómeros de injerto descritos anteriormente, ventajosamente el polímero no comprende más de 5% en peso de monómeros de injerto.
- 10           - eventualmente un polímero sin injertar elegido entre el polipropileno, un copolímero que comprende propileno o una mezcla de estos polímeros, el propileno utilizado en este polímero se obtiene eventualmente al menos en parte a partir de materias de origen renovable.

Un segundo tipo de composición comprende:

- 15           A) de 1 a 35% en peso de un polímero elegido entre el polipropileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina o una mezcla de estos polímeros, el propileno utilizado en este polímero se obtiene al menos en parte a partir de materias de origen renovable, este polímero está injertado con al menos uno de los monómeros de injerto descritos anteriormente,
- B) de 15 a 99% en peso de un polímero sin injertar elegido entre el polipropileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina o una mezcla de estos polímeros,
- 20           C) de 0 a 50% de al menos un modificador elegido entre el polietileno, el poli-1-buteno, el poliestireno, los copolímeros de etileno con al menos un monómero elegido entre las alfa-olefinas, los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados, estos derivados son por ejemplo los anhídridos de ácido carboxílico insaturados, los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos insaturados, los polímeros con carácter elastómero.

25           La alfa-olefina utilizada en la síntesis del copolímero de propileno es ventajosamente el etileno o un buteno tal como el isobuteno o el 1-buteno, de manera particular la alfa olefina utilizada en los copolímeros es una alfa olefina de C<sub>3</sub> a C<sub>30</sub>, de densidad que va de 0,86 a 0,960, por ejemplo elegido entre el etileno, el propileno, el 1-buteno, el isobuteno, el hexeno y el octeno.

Un tercer tipo de composición comprende:

- 30           A) una mezcla que comprende de 50 a 98% en peso de un polímero elegido entre el polipropileno, un copolímero de propileno y una alfa-olefina o una mezcla de estos polímeros, el propileno utilizado en este polímero se obtiene al menos en parte a partir de materias de origen renovable, de 2 a 50% en peso de un polímero tal como por ejemplo un polietileno de densidad que va de 0,86 a 0,960, el poliestireno, esta mezcla está coinjertada con al menos uno de los monómeros de injerto descritos anteriormente,
- 35           B) eventualmente al menos un polímero elegido entre el polietileno o un copolímero del etileno y una alfa-olefina, el polipropileno o un copolímero de propileno y una alfa-olefina, el poli-1-buteno o un copolímero de 1-buteno y una alfa-olefina, el poliestireno, o una mezcla de estos polímeros, los
- C) eventualmente al menos un modificador elegido entre los copolímeros del etileno con un monómero elegido entre los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados o los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados, los polímeros con carácter elastómero.

40           Las composiciones presentadas anteriormente podrán presentar las características siguientes.

El propileno utilizado en el polímero sin injertar puede al menos obtenerse en parte a partir de materias de origen renovable.

Ventajosamente, los polímeros de propileno injertados de las composiciones conforme a la invención no comprenden más de 5% en peso de monómeros de injerto.

45           Los copolímeros de etileno con al menos un éster de ácidos carboxílicos insaturados o al menos un éster vinílico de ácidos carboxílicos saturados serán tales como:

- los ésteres de ácidos carboxílicos insaturados se eligen entre los (met)acrilatos de alquilo cuyo alquilo tiene de 1 a 24 átomos de carbono, tales 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.
- 50           - Los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos saturados se eligen entre el acetato y el propionato de vinilo; entre estos copolímeros se cuentan especialmente los copolímeros de acrilato o etileno/acrilato/anhídrido maleico, los copolímeros de etileno/acetato de vinilo, los copolímeros de etileno/acetato de vinilo/anhídrido maleico.

Los polímeros con carácter elastómero serán especialmente los definidos en la norma ASTM D412, es decir, un material que puede estirarse a temperatura ambiente dos veces su longitud, mantenido de esta manera 5 minutos y después que vuelva, a menos de 10% cerca de, a su longitud inicial después de haberse relajado; se entiende igualmente por "polímero con carácter elastómero", un polímero que no tenga exactamente las características precedentes pero que pueda ser estirado y volver casi a su longitud inicial.

Como ejemplo de polímeros con carácter elastómero, se pueden citar:

- los EPR (etileno-propileno-caucho, denominados también (EPM) y los EPDM (etileno-propileno-dieno),
- los elastómeros estirénicos tales 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).

En las composiciones descritas anteriormente cuando se utiliza el anhídrido maleico, se podrá utilizar el anhídrido maleico que comprende átomos de carbono de origen renovable.

El anhídrido maleico puede obtenerse conforme al procedimiento descrito en la solicitud FR 0854896 del solicitante, que comprende las etapas siguientes:

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

En las composiciones descritas anteriormente cuando se utiliza un éster de vinilo, se podrá utilizar un éster de vinilo que comprende átomos de carbono de origen renovable. Los ésteres de vinilo pueden obtenerse conforme al procedimiento descrito en la solicitud FR 0854976 del solicitante.

La presente solicitud tiene como objetivo aún la utilización de los polipropilenos conforme a la invención, en particular polipropilenos injertados y composiciones que comprendan al menos un polipropileno conforme a la invención.

La presente solicitud tiene como objetivo en particular la utilización de los polipropilenos injertados conforme a la invención como adhesivo, y las composiciones que comprenden los polipropilenos injertados conforme a la invención como composiciones adhesivas utilizables especialmente, en coextrusión, en recubrimiento por extrusión o en extrusión-laminación. Estos adhesivos presentan una adhesión a numerosos soportes tales como los metales como el aluminio o los polímeros como los poliésteres, las poliamidas, las resinas epoxídicas, las poliolefinas, los polímeros que presentan propiedades hidrófugas, de barrera a los gases o a los hidrocarburos como los polímeros de etileno y de acetato de vinilo saponificado (EVOH).

La presente solicitud tiene como objetivo aún la utilización de las composiciones como composiciones adhesivas en una estructura multicapa, así como las estructuras multicapa obtenidas de este modo.

Las estructuras multicapa, que comprenden al menos una composición adhesiva entre dos soportes, preferidas conforme a la invención son de tipo:

- polipropileno/composición adhesiva/EVOH;
- polipropileno/composición adhesiva/aluminio;
- polipropileno/composición adhesiva/EVOH/composición adhesiva/polipropileno;
- polipropileno/composición adhesiva/PA;
- polipropileno/composición adhesiva/PA/composición adhesiva/polipropileno;

el "polipropileno" utilizado como soporte en estas estructuras multicapa es un polipropileno sin injertar, cada una de estas estructuras multicapa comprende al menos una composición adhesiva que contenga un polipropileno injertado conforme a la presente invención que comprende átomos de carbono que provienen de materias primas renovables.

Estas estructuras se utilizan ventajosamente para fabricar envases, por ejemplo bandejas, botellas o películas.

La composición conforme a la invención puede utilizarse igualmente en una estructura multicapa entre una capa de polipropileno sin injertar y una capa de resina epoxídica/metal (es decir, una estructura multicapa de tipo polipropileno/composición adhesiva/resina epoxídica/metal) para fabricar tubos de transferencia de fluidos, por ejemplo, de petróleo o de gas.

Los polipropilenos injertados conforme a la invención pueden utilizarse también como agente de acoplamiento de compuestos (es decir, que permiten mejorar la dispersión de dichos compuestos dentro del polímero) en una matriz polimérica, en particular polipropileno. Estos compuestos pueden ser las fibras naturales, las fibras de vidrio, las cargas de refuerzo mecánico como por ejemplo las arcillas, los silicatos, los carbonatos, los titanatos, los pigmentos o los

antioxidantes. Se pueden añadir igualmente otros compuestos tales como los plastificantes o los fluidificantes, o los agentes pirorretardantes tales como los hidróxidos metálicos, los fosfatos, los polifosfatos o los fosfonatos.

Otra aplicación posible para los copolímeros conforme la invención es fabricar mezclas maestras utilizando los compuestos citados anteriormente, o cualquier otro tipo de aditivo.

- 5 Los polímeros injertados conforme a la invención pueden utilizarse también para compatibilizar polímeros para fabricar aleaciones, por ejemplo de polipropileno/poliamida (PP/PA), aleaciones de polipropileno y de EVOH o aleaciones de polipropileno/almidón.

Otra aplicación del polipropileno injertado conforme a la invención es la fabricación de cables eléctricos.

## REIVINDICACIONES

1. Polímero de propileno injertado con al menos un monómero de injerto elegido entre los ácidos carboxílicos insaturados o sus derivados funcionales, los ácidos dicarboxílicos insaturados con de 4 a 10 átomos de carbono y sus derivados funcionales, los ésteres alquílicos de 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, caracterizado porque comprende una cantidad de carbono que proviene de materias primas renovables (que provienen de recursos naturales vivos - animales o vegetales – que son una mezcla de 3 isótopos: el <sup>12</sup>C que representa alrededor de 98,892%), el <sup>13</sup>C, alrededor de 1,108% y el <sup>14</sup>C en trazas: 1,2.10<sup>-10</sup> %) superior a 20%, preferiblemente superior a 50% en masa con relación a la masa total de carbono del polímero de propileno, esta cantidad de carbono que proviene de materias primas renovables se determina conforme a la norma ASTM D 6866-06.
2. Polímero de propileno injertado conforme a la reivindicación 1, en el que la cantidad de monómero de injerto representa como máximo 10% en peso con relación al peso total del polímero.
3. Polímero de propileno conforme a la reivindicación 1 o 2 injertado con un ácido carboxílico insaturado o un derivado funcional de este ácido.
4. Polímero de propileno conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 injertado con anhídrido maleico, que comprende preferiblemente átomos de carbono de origen renovable.
5. Procedimiento de fabricación de un polímero de propileno injertado conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende las etapas siguientes:
  - a. fermentación de materias primas renovables, y eventualmente purificación, para producir un alcohol o una mezcla de alcoholes, dicho alcohol o mezcla de alcoholes que comprendan al menos isopropanol y/o al menos una mezcla de etanol y de 1-butanol,
  - b. deshidratación del alcohol o de la mezcla de alcoholes obtenidos de cara a producir, en al menos un primer reactor, un alqueno o una mezcla de alquenos, dicho alqueno o mezcla de alquenos que comprendan al menos propileno y, eventualmente purificación de la mezcla de alquenos para obtener propileno,
  - c. polimerización, en al menos un segundo reactor, del propileno, eventualmente en presencia de un comonómero, para producir un polímero de propileno,
  - d. aislamiento del polímero de propileno obtenido a la salida de la etapa c),
  - e. injerto del polímero de propileno obtenido a la salida de la etapa d).
6. Procedimiento de fabricación de un polímero de propileno conforme a la reivindicación 5, caracterizado porque las materias primas renovables son materias vegetales elegidas entre la caña de azúcar y la remolacha azucarera, el arce, la palmera datilera, la palmera del azúcar, el sorgo, agave americana, el maíz, el trigo, la cebada, el sorgo, el trigo, el arroz, la patata, la yuca, el boniato, los materiales que comprenden la celulosa o la hemicelulosa tales como la madera, la paja o el papel.
7. Procedimiento de fabricación de un polímero de propileno conforme a la reivindicación 5 o 6, caracterizado porque se lleva a cabo una etapa de purificación durante la etapa a) o durante la etapa b).
8. Procedimiento de fabricación de un polímero de propileno conforme una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, caracterizado porque la etapa a) se pone en práctica por medio de un microorganismo elegido entre *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium aurantibutyricum*, *Clostridium butylicum* o uno de sus mutantes.
9. Composición que comprende un polímero de propileno injertado conforme a una de las reivindicaciones 1 a 4 u obtenido siguiendo el procedimiento conforme a una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 8, en la que el polímero de propileno injertado se elige entre el homopolímero de propileno injertado, un copolímero injertado que comprende propileno o una mezcla de estos polímeros, la composición comprende además un polímero sin injertar elegido entre el polipropileno, un copolímero que comprende propileno o una mezcla de estos polímeros.
10. Utilización de una composición conforme a la reivindicación 9 como composición adhesiva utilizable especialmente, en coextrusión, en recubrimiento por extrusión o en extrusión-laminación.
11. Utilización de una composición conforme a la reivindicación 9 como composición adhesiva sobre un soporte elegido entre los metales como el aluminio o los polímeros como los poliésteres, las poliamidas, las resinas epoxídicas, las poliolefinas, en particular el polipropileno sin injertar, los copolímeros de etileno y de acetato de vinilo saponificado.

12. Estructura multicapa que comprende una capa de una composición conforme a la reivindicación 9 entre una capa de polipropileno sin injertar y una capa de un material elegido entre los copolímeros de etileno y acetato de vinilo saponificado, el aluminio, las poliamidas y las resinas epoxídicas.
- 5 13. Utilización de una estructura multicapa conforme a la reivindicación 12 para fabricar envases, por ejemplo bandejas, botellas o películas, como agente de acoplamiento de compuestos en una matriz polimérica particularmente de polipropileno, para fabricar mezclas maestras, para compatibilizar polímeros para fabricar aleaciones, para la fabricación de cables eléctricos.
- 10 14. Utilización de una estructura multicapa conforme a la invención 12, que comprende una capa de una composición adhesiva entre una capa de polipropileno sin injertar y una capa de resina epóxidica/metal para fabricar tubos de transferencia de fluidos, por ejemplo petróleo o gas.



**FIG.**

