



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

**(11) PI 0923153-6 B1**



**(22) Data do Depósito: 02/12/2009**

**(45) Data de Concessão: 03/09/2019**

**(54) Título:** POLÍMERO DE PROPILENO ENXERTADO, SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO O POLÍMERO, ESTRUTURA DE MÚLTIPLAS CAMADAS E USOS DA COMPOSIÇÃO E DA ESTRUTURA DE MÚLTIPLAS CAMADAS

**(51) Int.Cl.:** C08F 255/02; C08L 51/06; C09J 151/06; B32B 27/06.

**(30) Prioridade Unionista:** 03/12/2008 FR 08.58244.

**(73) Titular(es):** ARKEMA FRANCE.

**(72) Inventor(es):** SAMUEL DEVISME; FABRICE CHOPINEZ; JEAN-LAURENT PRADEL; GUILLAUME LE; THOMAS ROUSSEL; JEAN-LUC DUBOIS.

**(86) Pedido PCT:** PCT FR2009052365 de 02/12/2009

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/063947 de 10/06/2010

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 03/06/2011

**(57) Resumo:** POLÍMERO DE PROPILENO ENXERTADO, SEU PROCESSO DE FABRICAÇÃO, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO O POLÍMERO, ESTRUTURA DE MÚLTIPLAS CAMADAS E USOS DA COMPOSIÇÃO E DA ESTRUTURA DE MÚLTIPLAS CAMADAS O presente pedido refere-se a um método para a produção de um polímero de propileno, incluindo as seguintes etapas: a) fermentação e, opcionalmente, a purificação primeiro de materiais renováveis para produzir um álcool ou uma mistura de alcoóis, o dito álcool ou a mistura de alcoóis incluindo pelo menos isopropanol e/ou pelo menos uma mistura de etanol e 1-butanol;b) desidratação do álcool ou da mistura de alcoólica resultante com vista à produção de um alqueno ou mistura de alquenos em uma primeira série de reatores, o dito alqueno ou mistura de alquenos contendo pelo menos propileno e, opcionalmente, a purificação da mistura de alquenos a fim de obter propileno ;c) polimerização do propileno em um segundo reator, opcionalmente na presença de um comonômero, a fim de produzir um polímero de propileno ;d) isolamento do polímero de propileno obtido na etapa c); e e) enxerto do polímero de propileno obtido da etapa d). A invenção também refere-se ao polímero de propileno enxertado capaz de ser obtido pelo dito método, para as (...).

**POLÍMERO DE PROPILENO ENXERTADO, SEU PROCESSO DE  
FABRICAÇÃO, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO O POLÍMERO, ESTRUTURA  
DE MÚLTIPLAS CAMADAS E USOS DA COMPOSIÇÃO E DA ESTRUTURA DE  
MÚLTIPLAS CAMADAS**

5 Campo da invenção

A presente invenção refere-se a um processo para a fabricação de um homopolímero ou copolímero de propileno a partir de materiais renováveis e às aplicações desses polímeros.

10 Em particular, a invenção refere-se a um processo para a fabricação de um homopolímero ou copolímero de propileno a partir do propileno obtido de pelo menos um álcool resultante da fermentação de matérias-primas renováveis; de preferência, as matérias-primas renováveis são materiais vegetais.

15 Técnica Anterior

Propileno está entre os produtos mais comumente fabricados e utilizados da indústria petroquímica. Polímeros com base em propileno são usados principalmente na indústria têxtil, móveis, especialmente móveis de jardim, embalagens (rígidas ou flexíveis) e construção de 20 veículos a motor.

Propileno é incorporado na fabricação de muitos polímeros, incluindo polipropileno (homopolímero), copolímero de polipropileno aleatório que é, em geral, produzido com etileno como comonômero e polipropileno de 25 copolímero em bloco, que é uma borracha de etileno e propileno produzida em várias etapas.

Convencionalmente, propileno é obtido por craqueamento catalítico ou térmico de frações de petróleo.

30 Três formas de polipropileno s existem: isotática,

sindiotática e atática, que diferem umas das outras pela posição do grupo metil na cadeia polimérica. Industrialmente, o polímero isotático constitui a forma desejada, enquanto procura-se evitar a obtenção de polipropileno atático no produto final.

Polipropileno atático pode ser eliminado por centrifugação; pesquisa extensiva também foi realizada a fim de obter diretamente polipropileno que não contenha polipropileno atático.

Um polipropileno particularmente vantajoso é o polipropileno enxertado; este polipropileno pode ser usado em muitas aplicações.

Um dos problemas apresentados pelos processos para a síntese de polímeros à base de propileno da técnica anterior é que eles são produzidos a partir de matérias-primas de origem fóssil não-renovável (petróleo). No entanto, os recursos de petróleo são limitados; a extração de petróleo torna necessário furar cada vez mais profundo sob condições técnicas cada vez mais difíceis, que exigem equipamentos sofisticados e o uso de processos que são cada vez mais caros em termos de energia. Estas restrições têm uma consequência direta sobre o custo de produção de propileno e, portanto, seus homopolímeros e copolímeros.

A fim de limitar o consumo de petróleo, materiais reciclados ou processos para a fabricação de material por poliolefinas de reciclagem foram descritos nos documentos JP 09 095567 A, EP 1 219 675 ou KR 20030022426. No entanto, a reciclagem implica na conversão de poliolefinas recicladas acima de seus pontos de fusão, o que resulta na degradação das mesmas. Assim, no final de várias operações

de reciclagem, o material é completamente degradado e perdeu suas propriedades iniciais. Além disso, as matérias-primas ainda resultam de matérias-primas de origem fóssil.

No pedido WO 2008/067627, um processo é descrito para a fabricação de poliolefinas a partir de olefinas compreendendo de 2 a 4 átomos de carbono a partir de recursos renováveis. Em particular, a etapa de síntese de olefinas para a fabricação desta poliolefina compreende uma etapa de gaseificação de biomassa. Esta etapa é realizada a uma temperatura muito alta (geralmente entre 1100 °C e 1300 °C), que envolve consumo de energia elevado para esta etapa. Se esta energia é de origem fóssil, então ela contribui para a liberação de gases de efeito estufa (incluindo CO<sub>2</sub>).

#### 15 Descrição da invenção

Vantajosa e, surpreendentemente, os inventores do presente pedido empregaram um processo para a fabricação industrial de polímeros à base de propileno a partir de matérias-primas renováveis.

20 O processo de acordo com a invenção torna possível, pelo menos parcialmente, dispensar matérias-primas de origem fóssil e substituí-las com matérias-primas renováveis.

Além disso, os polímeros à base de propileno obtidos de acordo com o processo da invenção são de tal qualidade que eles podem ser usados em todas as aplicações em que é conhecida a utilização desses polímeros, inclusive nas aplicações mais exigentes.

Um assunto da invenção é um polímero de propileno em que pelo menos uma parte dos átomos de carbono do propileno

é de origem renovável; esta porção de origem renovável pode ser determinada de acordo com a norma ASTM D 6866-06; este polímero é particularmente capaz de ser obtido pelo processo descrito abaixo.

5           Em particular, um assunto da presente invenção é o polímero de propileno enxertado em que pelo menos uma parte dos átomos de carbono é de origem renovável, em outras palavras, os átomos de carbono de origem renovável podem ser determinados de acordo com a norma ASTM D 6866-06. O  
10       dito polímero de propileno enxertado é capaz de ser obtido pelo processo de acordo com a invenção.

Outro assunto da invenção é um processo para a fabricação de um polímero de propileno compreendendo as seguintes etapas:

15           a. fermentação de matérias-primas renováveis e, opcionalmente, purificação, a fim de produzir um álcool ou uma mistura de alcoóis, o dito álcool ou a mistura de alcoóis compreendendo pelo menos isopropanol e/ou pelo menos uma mistura de etanol e 1-butanol;

20           b. desidratação do álcool ou da mistura de alcoóis obtidos, com vista à produção, em pelo menos um primeiro reator, um alqueno ou uma mistura de alquenos, o dito alqueno ou mistura de alquenos compreendendo pelo menos propileno e, opcionalmente, a purificação da mistura de  
25       alquenos a fim de obter propileno ;

          c. polimerização, em pelo menos um segundo reator, do propileno , opcionalmente na presença de um comonômero, a fim de produzir um polímero de propileno ;

30           d. isolamento do polímero de propileno obtido no final da etapa c);

e. de preferência, enxerto do polímero de propileno obtido no final da etapa d).

Outro assunto da invenção são as composições compreendendo pelo menos um homopolímero ou copolímero de propileno, de preferência enxertado, e também a utilização dos mesmos.

Outros assuntos, aspectos e características da invenção aparecerão na leitura da seguinte descrição.

Etapa a) do processo de fabricação de polímeros de propileno compreende a fermentação de matérias-primas renováveis para a produção de pelo menos um álcool. Quando um álcool é produzido, ele é o isopropanol. Quando uma mistura de álcoois é produzida, essa mistura compreende pelo menos isopropanol e/ou pelo menos de etanol e/ou 1-butanol.

Uma matéria-prima renovável é um recurso natural, por exemplo, animal ou vegetal, cujo estoque pode ser reformado ao longo de um período curto na escala humana. Em particular, é necessário que este estoque seja capaz de ser renovado rapidamente quanto é consumido. Por exemplo, materiais vegetais apresentam a vantagem de serem capazes de serem cultivados sem o seu consumo dos mesmos, resultando em uma aparente redução nos recursos naturais.

Diferentemente dos materiais resultantes de materiais fósseis, matérias-primas renováveis compreendem  $^{14}\text{C}$ . Todas as amostras de carbono retiradas de organismos vivos (animais ou plantas) são na verdade uma mistura de três isótopos:  $^{12}\text{C}$  (representando aproximadamente 98,892%),  $^{13}\text{C}$  (aproximadamente 1,108%) e  $^{14}\text{C}$  (traços:  $1,2 \times 10^{-10}\%$ ). A razão de  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  de tecidos vivos é idêntica à da atmosfera.

No ambiente,  $^{14}\text{C}$  existe em duas formas predominantes: na forma de gás dióxido de carbono ( $\text{CO}_2$ ) e na forma orgânica, isto é, na forma de carbono incorporado em moléculas orgânicas.

5           Em um organismo vivo, a razão  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  é mantida constante por metabolismo, pois o carbono é continuamente trocado com o ambiente externo. Uma vez que a proporção de  $^{14}\text{C}$  na atmosfera é constante, ela é a mesma no organismo, desde que ele esteja vivo, pois ele absorve este  $^{14}\text{C}$  da  
10 mesma forma que o  $^{12}\text{C}$  do ambiente. A razão média  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  é igual a  $1,2 \times 10^{-12}$ .

$^{12}\text{C}$  é estável, isto é, o número de átomos de  $^{12}\text{C}$  em uma dada amostra é constante ao longo do tempo.  $^{14}\text{C}$  é radioativo; o número de átomos  $^{14}\text{C}$  em uma amostra diminui  
15 ao longo do tempo ( $t$ ), sendo sua meia-vida igual a 5730 anos.

O teor de  $^{14}\text{C}$  é substancialmente constante a partir da extração das matérias-primas renováveis até a fabricação do polímero de polipropileno de acordo com a invenção e até  
20 mesmo até o fim da vida útil do objeto fabricado do dito polímero.

Conseqüentemente, a presença de  $^{14}\text{C}$  em um material, qualquer que seja o seu montante, é uma indicação que diz respeito à origem das moléculas que o constituem, a saber,  
25 se são originárias de matérias-primas renováveis e não a partir de materiais fósseis.

A quantidade de  $^{14}\text{C}$  em um material pode ser determinada por um dos métodos descritos na norma ASTM D 6866-06 (Métodos de Teste Padrão para Determinar o Teor de  
30 Base Biológica de Materiais na Faixa Natural Usando Análise

de Espectrometria de Massa da Razão Radiocarbono e Isótopo  
- Standard Test Methods for Determining the Biobased  
Content of Natural Range Materials Using Radiocarbon and  
Isotope Ratio Mass Spectrometry Analysis- equivalente em  
5 inglês).

Este padrão compreende três métodos de medição do  
carbono orgânico resultante de matérias-primas renováveis,  
referidos como "carbono de base biológica". As proporções  
indicadas para o polímero de propileno da invenção são  
10 preferencialmente medidas de acordo com o método de  
espectrometria de massa ou o método de espectrometria de  
cintilação de líquido descritos nesta norma e muito  
preferivelmente por espectrometria de massa.

Estes métodos de medição avaliam a razão dos isótopos  
15  $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  na amostra e a comparam com uma razão de isótopos  
 $^{14}\text{C}/^{12}\text{C}$  em um material de origem biológica, fornecendo o  
padrão 100%, a fim de medir a porcentagem de carbono  
orgânico na amostra.

De preferência, o polímero de propileno de acordo com  
20 a invenção compreende uma quantidade de carbono resultante  
de matérias-primas renováveis de mais de 20%, de  
preferência de mais de 50% em peso, em relação ao peso  
total de carbono do polímero.

Em outras palavras, o polímero pode compreender pelo  
25 menos  $0,24 \times 10^{-10}\%$  em peso de  $^{14}\text{C}$  e de preferência pelo  
menos  $0,6 \times 10^{-10}\%$  em peso de  $^{14}\text{C}$ .

Vantajosamente, a quantidade de carbono resultante de  
matérias-primas renováveis é superior a 75%, de preferência  
igual a 100% em peso em relação ao peso total de carbono do  
30 polímero.

Ainda mais preferivelmente, o polímero de propileno de acordo com a invenção é enxertado por pelo menos um monômero de enxerto escolhido dentre ácidos carboxílicos e seus derivados funcionais, ácidos dicarboxílicos insaturados com 4 a 10 átomos de carbono e seus derivados funcionais, ésteres de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, derivados de ésteres de glicidila de ácidos carboxílicos insaturados ou sais metálicos de ácidos carboxílicos insaturados, e o polímero de propileno compreende uma quantidade de carbono resultantes de matérias-primas renováveis de mais de 20%, de preferência superior a 50% em peso, em relação ao peso total de carbono do polímero de propileno .

Vantajosamente, a quantidade de monômero de enxerto representa, no máximo, 10%, de preferência de 1000 ppm a 10% em peso, em relação ao peso total do polímero.

Uso pode ser feito, como matérias-primas renováveis, de materiais vegetais, materiais de origem animal ou materiais de origem vegetal ou animal resultantes de materiais recuperados (materiais reciclados).

No sentido da invenção, os materiais de origem vegetal contêm pelo menos açúcares e/ou polissacarídeos, como amido, celulose ou hemicelulose.

Os materiais vegetais contendo açúcares são, essencialmente, cana-de-açúcar e beterraba; menção também pode ser feita ao bordo, tamareira, açúcar extraído da seiva de palmeiras (sugar palm), sorgo ou agave americana; os materiais vegetais contendo amido são, essencialmente, cereais e leguminosas, como milho, trigo, cevada, sorgo, trigo mole, arroz, batata, mandioca ou batata doce, ou algas.

Uso também pode ser feito, como matérias-primas renováveis, de celulose ou hemicelulose, que podem ser convertidas em materiais compreendendo açúcar, na presença de microrganismos apropriados. Estes materiais renováveis  
5 incluem madeira, palha ou papel, que podem ser vantajosamente originários de materiais recuperados.

Menção pode ser feita em particular, entre os materiais resultantes dos materiais recuperados, de plantas ou resíduos orgânicos compreendendo açúcares e/ou  
10 polissacarídeos.

De preferência, as matérias-primas renováveis são materiais vegetais.

No caso dos polissacarídeos, o material vegetal utilizado está geralmente na forma hidrolisada antes da  
15 etapa de fermentação. Esta hidrólise preliminar, portanto, permite, por exemplo, a sacarificação do amido, a fim de convertê-lo em glicose, ou a conversão da sacarose em glicose.

As listas apresentadas acima não são limitantes.

20 A fermentação dos materiais renováveis ocorre na presença de um ou mais microrganismos apropriados; este microrganismo pode, opcionalmente, ter sido modificado naturalmente, por um estresse químico ou físico, ou geneticamente; o termo usado é, portanto, mutante.

25 Vantajosamente, o microrganismo usado é *Clostridium beijerinckii* ou um de seus mutantes preferencialmente imobilizados sobre um suporte de fibra de polímero ou tipo cálcio. Esta fermentação faz com que seja possível obter uma mistura de álcoois que compreendem etanol, isopropanol  
30 e 1-butanol. Os álcoois obtidos podem ser continuamente

extraídos usando uma membrana de pervaporação; uma vantagem do uso deste tipo de membrana é possibilitar uma melhor preservação dos microrganismos, uma vez que estes são destruídos quando a suas concentrações se tornam muito  
5 altas.

Outros microrganismos que podem ser utilizados são *Clostridium aurantibutyricum* ou *Clostridium butylicum* e também os seus mutantes. A fermentação dessas matérias-primas, essencialmente, leva à produção de isopropanol e/ou  
10 butanóis opcionalmente com acetona.

De acordo com uma primeira variante, o álcool obtido é essencialmente isopropanol.

A etapa de fermentação é vantajosamente acompanhada por uma etapa de purificação, por exemplo, uma destilação  
15 destinada a separar o isopropanol de outros álcoois.

De acordo com esta primeira variante, a desidratação do isopropanol é realizada na etapa b), a fim de produzir, em um primeiro reator, pelo menos, propileno ou uma mistura de alquenos compreendendo propileno, o produto secundário  
20 da desidratação sendo água.

Geralmente, a desidratação é realizada na presença de oxigênio e água, usando um catalisador baseado em  $\alpha$ -alumina como o catalisador vendido por EUROSUPPORT sob o nome comercial ESM 110® (alumina trilobada não-dopada contendo  
25 pouco - cerca de 0,04% de  $\text{Na}_2\text{O}$  residual).

As condições de funcionamento para a desidratação fazem parte do conhecimento geral de uma pessoa versada na técnica; por meio de indicação, a desidratação é geralmente realizada a uma temperatura de cerca de 400 ° C.

30 Uma vantagem deste processo de acordo com a invenção é

a sua economia de energia: as etapas de fermentação e desidratação são efetuadas em temperaturas relativamente baixas, inferiores a 500 °C, de preferência abaixo de 400 °C; em comparação, a etapa de craqueamento ou craqueamento do petróleo a vapor para produzir propileno é realizada a uma temperatura de cerca de 800 °C.

Esta economia de energia é também acompanhada por uma redução na quantidade de CO<sub>2</sub> emitido na atmosfera.

De acordo com uma segunda variante, que pode ser realizada após uma fermentação por meio de *Clostridium beijerinckii* ou um de seus mutantes, uma mistura de alcoóis é obtida que compreende pelo menos etanol e 1-butanol.

Vantajosamente, a etapa de fermentação é acompanhada por uma etapa de purificação, por exemplo, uma destilação tencionada a separar o etanol e 1-butanol a partir dos outros alcoóis.

De acordo com esta segunda variante, a etapa b) é realizada utilizando uma série de reatores:

- em uma primeira parte da série de reatores (localizada na entrada da série de reatores na direção do fluxo dos fluidos) a desidratação de etanol e 1-butanol é realizada com vista à produção de pelo menos etileno e 1-butenos, essa desidratação sendo realizada sob as mesmas condições que a desidratação do isopropanol descrita acima;

- em uma segunda parte desta primeira série de reatores (situada na parte intermediária da série de reatores) uma reação de hidroisomerização de 1-butenos para produzir 2-butenos é realizada;

- em uma terceira parte desta primeira série de reatores (situada na saída da série de reatores na direção

do fluxo dos fluidos), a metátese de etileno e 2-buteno é realizada a fim de formar propileno .

Os detalhes das reações de hidroisomerização e metátese são, por exemplo, mencionados no pedido de patente  
5 FR 2 880 018.

A reação de hidroisomerização de 1-buteno para produzir 2-buteno é geralmente realizada utilizando uma composição catalítica compreendendo um composto de um grupo VIII de metal de transição e, mais particularmente, paládio  
10 ou níquel. A composição catalítica pode também compreender um sal de amônio quaternário e/ou fosfônio, o que torna possível efetuar a reação a uma temperatura relativamente baixa, em um sistema fechado ou semifechado ou continuamente.

15 A reação de metátese é realizada pela passagem dos reagentes em contato com um leito catalítico; a metátese é, em geral, realizada de forma contínua, e compreende uma fase de reação e uma fase de regeneração. Os catalisadores usados contêm óxido de rênio em alumina ou um composto  
20 derivado de alumina, como, por exemplo, uma sílica-alumina ou óxido de boro-alumina.

De preferência, o microrganismo usado é *Clostridium beijerinckii* ou um de seus mutantes, este microrganismo pode ser de fato utilizado para realizar a primeira variante e a  
25 segunda variante, e também o processo pode ser realizado utilizando isopropanol e/ou a combinação de etanol e 1-butanol.

As etapas de purificação opcionais (purificação de álcool/alcoóis obtidas na etapa a), purificação  
30 dealqueno(s) obtida na etapa b)) são vantajosamente

realizadas por meio de absorção em filtros convencionais, tais como peneiras moleculares, zeólitos, negro de carbono, etc.

Vantajosamente, pelo menos uma etapa de purificação é realizada durante a etapa a) e/ou etapa b) a fim de obter propileno tendo um grau de pureza suficientes para realizar uma polimerização ou copolimerização. A obtenção de propileno tendo um grau de pureza superior a 85% em peso, de preferência superior a 95% em peso, de preferência superior a 99% em peso e muito preferivelmente superior a 99,9% em peso vai ser preferido.

As principais impurezas presentes no propileno resultantes dessas operações de desidratação são acetona, éterdiisopropílico, acetaldeído, 1-propanol e hidrogênio.

Vantajosamente, o propileno é purificado, em outras palavras, a acetona, éter diisopropílico, acetaldeído, 1-propanol e hidrogênio devem ser removidos, a fim de serem capazes de facilmente polimerizar na etapa c).

O hidrogênio, que tem um ponto de ebulição muito abaixo do propileno, pode ser isolado por compressão do gás, a seguir pela branda refrigeração do mesmo, por exemplo, para 19 bar (1,9MPa) e -33 °C.

O propileno, acetona, éter diisopropílico, acetaldeído e 1-propanol podem ser separados efetuando uma ou mais destilações em baixa temperatura.

Os pontos de ebulição em pressão atmosférica desses compostos são os seguintes:

Composto	Ponto de ebulição (°C)
Propileno	-47,7
Acetaldeído	20,8

Acetona	56
Éter diisopropílico	68
1-propanol	97

O propileno, acetona, éter diisopropílico, acetaldeído e 1-propanol são resfriados em pressão atmosférica até cerca de  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ , de preferência  $-47,7\text{ }^{\circ}\text{C}$ , a seguir destilados, a fim de extrair o propileno. Esta  
5 destilação pode, opcionalmente, ser realizada sob pressão reduzida, a fim de ser capaz de extrair o propileno a uma temperatura mais elevada.

Outra vantagem do processo de acordo com a presente invenção refere-se às impurezas. As impurezas presentes  
10 noproPILENO resultantes da desidratação dos álcoois são completamente diferentes daquelas presentes no propileno resultante do craqueamento ou craqueamento por vapor. Em particular, as impurezas presentes no propileno resultantes do craqueamento ou do craqueamento a vapor  
15 incluem metilacetileno e propadieno.

Com o processo de acordo com a presente invenção, metilacetileno e propadieno também são obtidos, mas esses compostos são, então, presentes em quantidades substancialmente menores. Essa diferença faz com que seja  
20 possível limitar os riscos associados à natureza altamente reativa do metilacetileno e também limitar as reações de oligomerização secundárias.

Outra vantagem é que o processo de acordo com a invenção podem ser realizado em unidades de produção  
25 localizadas no sítio de produção das matérias-primas. Além disso, o tamanho das unidades de produção para o processo de acordo com a invenção é muito menor do que o tamanho de

uma refinaria: especificamente, as refinarias são grandes instalações que são geralmente localizadas longe dos centros para produzir as matérias-primas e que são fornecidos através de tubulações.

5           Todas estas diferenças contribuem para tornar o processo de acordo com a invenção mais econômico (economia de equipamento e economia de energia, que também é acompanhado por uma redução na quantidade de CO<sub>2</sub> emitido para a atmosfera) do que os processos convencionais para a  
10 obtenção de propileno .

          Existem essencialmente dois tipos de processos de polimerização para a produção de polímeros de propileno : processos na fase líquida, em particular, em suspensão, e processos na fase gasosa. Além disso, esses processos podem  
15 ser combinados, por exemplo, um ou dois reatores realizando uma polimerização em propileno líquido, e então um ou dois reatores realizando uma polimerização em fase gasosa.

          São incluídos entre os processos de polimerização em suspensão, "processos de pasta fluida", a polimerização em  
20 suspensão em propileno líquido, "processos em volume ou massa".

          Ao longo dos anos, os processos para polimerização de propileno tendo simplificado em particular devido às melhorias feitas aos sistemas catalisadores, hoje em dia há  
25 cinco gerações de catalisadores. As principais melhorias foram focadas na melhoria no rendimento e na estereo especificidade. Novos catalisadores também tornaram possível evitar as etapas de extração de polipropileno atáticas e de extração de resíduos catalíticos.

30           Hoje em dia, o uso é essencialmente feito da 4<sup>a</sup> e 5<sup>a</sup>

geração de catalisadores (catalisador Ziegler-Natta), e também catalisadores de "metalloceno".

Os catalisadores da 4ª geração consistem de doadores de ftalato/silício e um suporte esférico que é usado para um monômero líquido em um reator de homopolímero; os catalisadores da 5ª geração são baseados, por exemplo, na tecnologia de doação de diéter e succinato.

Catalisadores de "metalloceno" são catalisadores de sítio único. Eles são essencialmente catalisadores de  $ZrCl_2$  suportados em sílica e geralmente usados em combinação com um co-catalisador, tal como metilaluminoxano (MAO). Estes catalisadores podem ser usados em combinação com catalisadores Ziegler-Natta.

Polimerização de suspensão é convencionalmente efetuada através de um hidrocarboneto orgânico (geralmente hexano) que permite a extração de polipropileno atática e de resíduos de catalisador. O polímero produzido no reator é insolúvel em hidrocarboneto, formando assim uma suspensão. Secagem torna possível remover os últimos traços de solvente remanescentes no pó de polímero. A temperatura é da ordem de 50 a 100 °C e a pressão é de alguns bar (1bar = 0,1MPa).

Polimerização de suspensão em propileno líquido (polimerização em volume) difere essencialmente da polimerização em suspensão em um hidrocarboneto orgânico através da escolha do diluente. A principal vantagem se baseia na ausência da separação ou purificação dos hidrocarbonetos.

Polimerização de suspensão em propileno líquido pode ser realizada em um reator de agitação borbulhante, ou em

um reator de circuito teórico.

No reator de agitação borbulhante, as faixas de pressão do reator variam de 2,5 a 3,5 MPa, que correspondem às temperaturas de 65 °C a 75 °C.

5 No reator de circuito teórico, a temperatura varia de 60 °C a 80 °C, para uma pressão variando de 3,5 a 4 MPa.

A polimerização em fase gasosa pode ser realizada em um leito mecanicamente agitado (com um fluxo ascendente ou horizontal) ou em um leito fluidizado, a polimerização  
10 ocorre entre 50 e 105 °C em pressões de 3 a 5 MPa.

Todos estes processos são adequados para a produção de polipropileno s (homopolímero, copolímero aleatório ou copolímero em bloco).

No caso em que o polipropileno é um copolímero  
15 aleatório ou em bloco, a quantidade em peso de propileno em relação ao peso total do copolímero é vantajosamente maior do que 10%, de preferência maior do que 50%, muito preferivelmente maior do que 90%.

Os polipropileno s vantajosamente têm um ponto de  
20 fusão na faixa se estendendo de 140 a 190 °C.

De preferência, o polipropileno (homopolímero ou copolímero será obtida utilizando uma polimerização em fase gasosa em um leito fluidizado.

O polipropileno do copolímero em bloco é obtido, em  
25 pelo menos duas etapas, cada etapa sendo realizada com um catalisador específico.

A título de exemplo, será feita menção dos seguintes documentos.

US 5.449.738 descreve um processo para a produção de  
30 copolímeros em bloco de etileno/propileno na fase gasosa

compreendendo:

▪ uma primeira etapa de polimerização de propileno ou de uma mistura de etileno e propileno realizada utilizando um ou mais reatores equipados com um sistema catalisador consistindo essencialmente de:

(A) um catalisador sólido contendo magnésio, titânio e halogênio;

(B) um composto de organoalumínio; e

(C) um composto de silício de fórmula  $R^1R^2Si(OR^3)^2$  em que  $R^1$  é um hidrocarboneto alicíclico  $C_5-C_{20}$ ,  $R^2$  e  $R^3$ , independentemente um do outro, sendo grupos  $C_1-C_{20}$  à base de hidrocarbonetos;

▪ uma segunda etapa da polimerização de uma mistura de etileno e propileno na presença do produto de polimerização obtido no final da primeira etapa e da adição de um segundo composto de silício (D) de fórmula  $R^4R^5_aSi(OR^6)_{3-a}$ , em que  $R^4$  é um hidrocarboneto aromático  $C_6-C_{20}$ ,  $R^5$  é um grupo à base de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  ou um hidrocarboneto aromático  $C_6-C_{20}$ ,  $R^6$  é um grupo à base de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  e  $a$  é igual a 0, 1 ou 2.

US 5 473 021 descreve um processo para a produção de copolímeros em bloco de etileno/propileno que pode ser realizado na fase gasosa ou na fase líquida em suspensão, de preferência em um solvente inerte. Este processo compreende:

▪ uma primeira etapa semelhante à primeira etapa realizada no processo descrito na patente US 5.449.738; e

▪ uma segunda etapa que consiste em colocar em contato uma mistura de etileno e propileno na presença do produto de polimerização obtido no final da primeira etapa

e na presença dos compostos (A), (B) e (C) descritos na patente US 5.449.738, e de um composto de silício (D') de fórmula  $R^4_aSi(OR^5)_{4-a}$ , em que  $R^4$  e  $R^5$ , independentemente um do outro, são grupos à base de hidrocarboneto  $C_1-C_{20}$  e  $a$  é igual a 0, 1, 2 ou 3.

US 6 117 946 descreve um método de produção de um copolímero de propileno , de 1-buteno e opcionalmente de etileno usando um catalisador Ziegler-Natta na fase gasosa, na ausência de um solvente inerte. De acordo com este processo, uma primeira etapa é realizada a fim de produzir um copolímero de etileno/propileno /1-buteno ou um copolímero de propileno /1-buteno compreendendo, no máximo, 3% em peso de etileno e de 3 a 25% em peso de 1-buteno, o rendimento da polimerização durante a primeira etapa sendo entre 40% e 85% em relação ao rendimento total da polimerização e uma segunda etapa de polimerização de propileno , 1-buteno e opcionalmente etileno é então realizada na presença do polímero obtido na primeira etapa contendo catalisador para produzir um copolímero de etileno/propileno /1-buteno ou um copolímero de propileno /1-butenocompreendendo no máximo 17% em peso de etileno e de 3 a 35% em peso de 1-buteno, o rendimento da polimerização durante a segunda etapa sendo entre 15% e 60% em relação ao rendimento total da polimerização.

Como polímero em bloco, menção pode ser feita de borrachas de etileno/propileno .

US 5 342 907 apresenta um processo para a fabricação de borrachas de etileno/propileno (EPR, EPDM) na fase gasosa usando um sistema catalítico compreendendo um precursor catalisador que é uma triacetilacetato de

vanádio, opcionalmente depositado em um suporte, um co-catalisador consistindo essencialmente de (i) um haleto de alquilalumínio e (ii) opcionalmente um trialkilalumínio, e um ativador que é um éster clorado.

5 Com os monômeros e o catalisador, um agente de transferência pode ser opcionalmente introduzido; este agente de transferência pode ser, por exemplo, hidrogênio, um alcano, tal como butano e pentano, um aldeído, como propionaldeído e acetaldeído, uma cetona, como acetona e  
10 metil etilcetona. Através da adição deste agente de transferência, é possível limitar o peso molecular do polímero fabricado. O número do peso molecular médio do polímero é, geralmente, entre 1000 e 100 000 g/mol.

É apresentado na única figura em anexo um dispositivo  
15 que permite a implementação do processo de (co)polimerização em leito fluidizado de acordo com a invenção.

Esta implementação não constitui, em qualquer caso, uma limitação da etapa de polimerização do processo de  
20 acordo com a presente invenção.

Esta implementação é realizada por meio do seguinte dispositivo compreendendo um reator R, e um circuito para reciclagem dos gases que compreende dois separadores de ciclone tipo C1 e C2, dois trocadores de calor E1 e E2, um  
25 compressor Cp e uma bomba P.

O reator R compreende uma placa de distribuição (ou distribuidor) D que define uma zona inferior que é uma zona de alimentação de gás e líquido e uma zona superior F onde o leito fluidizado está localizado.

30 O distribuidor D é uma placa em que os furos são

feitos, este distribuidor é destinado a homogeneizar a produção dos gases que entram no reator.

De acordo com esta implementação, uma mistura de propileno e de comonômero (etileno) é introduzida através do ducto 1, a seguir, através do ducto 2 no reator onde a polimerização em leito fluidizado é realizada.

O leito fluidizado compreende o catalisador e partículas de copolímero aleatórias pré-formadas, este leito é mantido em um estado fluidizado usando um fluxo crescente de gás proveniente do distribuidor D. O volume do leito fluidizado é mantido constante pela retirada do copolímero formado por meio do ducto de descarga 11.

A co-polimerização é uma reação exotérmica; a temperatura dentro do reator é mantida constante através do controle de temperatura do gás (reciclado) introduzido no reator através do ducto 10.

O gás que compreende as moléculas de propileno e de etileno que não reagiram e, opcionalmente, um agente de transferência (por exemplo, hidrogênio) sai do reator e entra no circuito de reciclagem através do ducto 3. Este gás é tratado no separador tipo ciclone C1, a fim de remover as partículas finas opcionais de polímero que podem estar entranhadas. O gás tratado é, a seguir, introduzido por meio do ducto 4 em um primeiro trocador de calor E1 onde ele é resfriado.

O gás sai do trocador de calor E1 através do ducto 5, entra em um compressor Cp, o fluido sai através do 6 ducto.

O líquido é resfriado em um segundo trocador de calor E2, de modo a condensar os comonômeros. O ducto 7 transporta o fluido do trocador E2 para o separador de ciclone tipo

C2.

Os gases são separados dos líquidos no separador de ciclone tipo C2, os líquidos saem do separador de ciclone tipo C2 através do ducto 10, e são introduzidos no reator R; os gases saem do separador de ciclone tipo C2 por meio do ducto 8, entram na bomba P, em seguida, são introduzidos através do ducto 9, em seguida, através do ducto 2, no reator.

Este copolímero de propileno /etileno foi preparado a partir do propileno obtido realizando as etapas a) e b) de acordo com o processo do presente pedido.

O polímero de propileno obtido é, a seguir, isolado. Em seguida, o polímero é a seguir transportado para uma extrusora, ou para outro reator onde passará por um outro tratamento como, por exemplo, enxerto.

De preferência, o polímero de propileno isolado é, a seguir, enxertado.

Como descrito subseqüentemente, o enxerto do polipropileno é realizado com pelo menos um monômero de enxerto escolhido dentre os ácidos carboxílicos insaturados e seus derivados funcionais, ácidos dicarboxílicos insaturados com de 4 a 10 átomos de carbono e seus derivados funcionais, ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>, dos ácidos carboxílicos insaturados ou derivados do éster de glicidila dos ácidos carboxílicos insaturados, ou sais metálicos de ácidos carboxílicos insaturados.

O polímero pode ser enxertado com um ácido carboxílico insaturado. Não estaria fora do escopo da invenção usar um derivado funcional deste ácido.

Exemplos de ácidos carboxílicos insaturados são

aqueles com de 2 a 20 átomos de carbono, como o ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, ácido fumárico e ácido itacônico. Os derivados funcionais destes ácidos compreendem, por exemplo, os anidridos, os derivados de 5 ésteres, os derivados de amida, os derivados de imida e os sais metálicos (tais como os sais de metais alcalinos) dos ácidos carboxílicos insaturados.

Ácidos dicarboxílicos insaturados com de 4 a 10 átomos de carbono e seus derivados funcionais, particularmente 10 seus anidridos, são monômero de enxerto particularmente preferidos.

Estes monômeros de enxerto compreendem, por exemplo, os ácidos maleico, fumárico, itacônico, citracônico, alil succínico, cicloex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilcicloex- 15 4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico ou x-metilbiciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico ou anidridos maleico, itacônico, citracônico, alil succínico, cicloex-4-eno-1,2-dicarboxílico, 4-metilcicloex-4-eno-1,2-dicarboxílico, biciclo[2.2.1]hept-5- 20 eno-2,3-dicarboxílico e x-metilbiciclo[2.2.1]hept-5-eno-2,3-dicarboxílico.

Exemplos de outros monômeros de enxerto compreendem ésteres alquílicos C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> dos ácidos carboxílicos insaturados ou derivados do éster de glicidila dos ácidos carboxílicos 25 insaturados, tais como acrilato de metila, metacrilato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, acrilato de butila, metacrilato de butila, acrilato de glicidila, metacrilato de glicidila, maleato monoetílico, maleato dietílico, fumarato monometílico, fumarato dimetílico, 30 itaconato monometílico e itaconato dietílico; derivados de

amida dos ácidos carboxílicos insaturados, tais como acrilamida, metacrilamida, monoamidamaleica, diamidamaleica, N-monoetilamidamaleica, N,N-dietilamidamaleica, N-monobutilamidamaleica, N,N-dibutilamidamaleica, 5 monoamidafumárica, diamidafumárica, N-monoetilamidafumárica, N,N-dietilamidafumárica, N-monobutilamidafumárica e N,N-dibutilamidafumárica; derivados de imida dos ácidos carboxílicos insaturados, tais como a maleimida, N-butilmaleimida e N-fenilmaleimida; 10 e sais metálicos de ácidos carboxílicos insaturados, tais como acrilato de sódio, metacrilato de sódio, acrilato de potássio e metacrilato de potássio. Metacrilato de glicidila é preferido. Ainda mais preferivelmente, Ainda mais preferivelmente, anidrido maleico é preferido.

15 De acordo com uma variante particular, uso pode ser feito de anidrido maleico compreendendo átomos de carbono de origem renovável.

O anidrido maleico pode ser obtido de acordo com o processo descrito no pedido FR 0854896 pelo depositante, 20 compreendendo as seguintes etapas:

a) fermentação de matérias-primas renováveis e, opcionalmente, purificação, a fim de produzir uma mistura compreendendo pelo menos butanol;

25 b) oxidação do butanol para produzir anidrido maleico a uma temperatura geralmente entre 300 e 600 °C utilizando um catalisador baseado em óxidos de vanádio e/ou de molibdênio;

c) isolamento do anidrido maleico obtido em conclusão da etapa b).

30 Vários processos conhecidos podem ser usados para

enxertar um monômero ao polipropileno . A mistura pode compreender os aditivos normalmente utilizados durante o processamento de poliolefinas nos conteúdos entre 10 ppm e 5%, como os antioxidantes, por exemplo, baseados nas moléculas de fenol substituídas, etc., agentes protetores de UV, agentes de processamento, como, por exemplo, amidas graxas, ácido esteárico e seus sais, fluorpolímeros (conhecidos como agentes para a prevenção de defeitos de extrusão), agentes de desembaçamento à base de amina, agentes antibloqueio, tais como sílica ou talco, lotes mestres com corantes, agentes de nucleação, etc.

Isto pode ser realizado por aquecimento do polímero em alta temperatura, de cerca de 100 °C até cerca de 300 °C, na presença ou na ausência de um solvente, com ou sem gerador de radical.

Solventes apropriados ou suas misturas que podem ser usadas nesta reação são benzeno, tolueno, xileno, clorobenzeno, cumeno, etc. Dióxido de carbono em seu estado líquido e/ou supercrítico também é considerado como um solvente ou co-solvente neste tipo de processo.

Geradores de radical apropriados que podem ser usados compreendem peróxidos, de preferência peroxiésteres, dialquilperóxidos, hidroperóxidos ou peroxicetais. Estes peróxidos são vendidos por Arkema sob a marca Luperox®. Menção pode ser feita, como exemplos de peroxiésteres, do peroxi-2-etilexanoato de t-butila (Luperox 26), peroxiacetato de t-butila (Luperox 7), peroxiacetato de t-amila (Luperox 555), perbenzoato de t-butila (Luperox P), perbenzoato de t-amila (Luperox TAP) e 1-(2-etilexil)monoperoxicarbonato de OO-t-butila (Luperox TBEC).

Menção pode ser feita, como peróxidos de dialquila, de 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)hexano (Luperox 101), peróxido de dicumila (Luperox DC),  $\alpha,\alpha'$ -bis(t-butilperóxi)diisopropilbenzeno(Luperox F40), di(t-butil)peróxido (Luperox DI), peróxido de di(t-amila) (Luperox DTA) e 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperóxi)hex-3-ino (Luperox 130). Um exemplo de hidroperóxido é hidroperóxido de t-butila(Luperox TBH70). Uso pode ser feito, por exemplo, como peroxicetal, de 1,1-di(t-butilperóxi)-3,3,5-trimetilcicloexano (Luperox 231), 3,3-di(t-butilperóxi)butirato de etila(Luperox 233) ou 3,3-di(t-amilperóxi)butirato de etila(Luperox 533).

A reação de enxerto podem ser, então, realizada de acordo com um processo de solução em lote ou um processo contínuo com um dispositivo de mistura de material fundido.

No caso de um processo de enxerto de solução em lote, o polipropileno, dissolvido em um solvente apropriado mencionado acima, é levado até a temperatura reacional na presença do monômero e do gerador de radical, a temperatura reacional e o tempo sendo escolhidos para coincidir com a cinética de decomposição do gerador de radical, sendo possível para o último ser introduzido de forma contínua. Uso é de preferência feito de uma temperatura variando de 50 a 200 °C. É preferível utilizar a família dos peroxiésteres como gerador de radical para o enxerto da solução. O tratamento do polipropileno enxertado é realizado por precipitação a partir de um não-solvente para o último.

O termo "não-solvente" é entendido como um solvente orgânico ou não-orgânico ou uma mistura de solventes

orgânicos ou não-orgânicos que não tornarão possível dissolver mais de 10% do polímero enxertado. Menção pode ser feita, a título de exemplo, de água, cetonas, alcoóis, ésteres e suas misturas. Após a precipitação, o polipropileno enxertado é obtido na forma de um pó ou de aglomerados por filtração e secagem. O polipropileno enxertado opcionalmente pode ser submetido a uma etapa de lavagem "adicional" por extração sólido/líquido entre si mesmo e um não-solvente mencionado acima.

10 No caso de um processo de enxerto contínuo, é feito uso de um dispositivo para extrusão de plásticos fundidos conhecido por uma pessoa versada na técnica. Menção pode ser feita, a título de exemplo, de misturadores internos, moinhos abertos, extrusoras de uma única hélice ou de duas hélices contra-rotatórias ou co-rotatórias ou co-misturadores contínuos. O dispositivo de enxerto pode ser um dos dispositivos acima referidos ou a combinação deles, como, por exemplo, um co-misturador em combinação com uma hélice única de levantamento, uma hélice dupla co-rotatória em combinação com uma bomba de engrenagem, etc. No caso de uma extrusão, o dispositivo é configurado de modo a identificar uma zona de fusão do polímero, uma zona de mistura e reação entre as entidades presentes e uma zona de redução de pressão/ventilação para remover os compostos voláteis. Estas zonas diferentes podem ser dadas forma material pela configuração da hélice do dispositivo, o uso de uma zona de restrição ou o acoplamento conjunto de dispositivos. O dispositivo também é equipado com um sistema de filtração e/ou com uma fita ou um sistema de granulação subaquático.

O polipropileno é introduzido no aparelho, a temperatura do corpo do qual é regulada, essa temperatura sendo escolhida para coincidir com a cinética de decomposição do gerador de radical. É preferível usar, como gerador de radicais para o enxerto contínuo, as famílias dos peróxidos de dialquila, dos hidroperóxidos ou dos peroxicetais. Uso é de preferência feito de uma temperatura variando de 100 a 300 °C, mais preferivelmente de 200 a 280 °C.

10 O polipropileno, o monômero de enxerto e o gerador de radicais podem ser introduzidos de forma simultânea ou separadamente, no dispositivo de extrusão. Em particular, o monômero e o gerador de radical podem ser introduzidos simultaneamente com o polímero como alimentação principal  
15 ou separadamente por injeção de líquido ao longo do dispositivo, em conjunto ou separadamente um do outro.

No estágio de injeção, o monômero e/ou o gerador de radical podem ser combinados com uma fração de um solvente, tais como aquelas mencionadas acima. O objetivo dessa  
20 fração de solvente é facilitar a mistura entre as entidades reativas e também a remoção dos compostos voláteis durante o estágio de ventilação.

No estágio de redução de pressão/ventilação, um vácuo adequado para a desvolatilização dos compostos voláteis e  
25 ao polipropileno é aplicado, sendo possível que o nível de vácuo varie de alguns milibar até várias centenas.

Finalmente, o polipropileno enxertado é recuperado na saída do dispositivo de extrusão na forma de granulado usando um dispositivo de granulação.

30 No polímero modificado por enxerto obtido na forma

acima mencionada, a quantidade do monômero de enxerto pode ser escolhida de forma adequada, mas é de preferência de 1000 ppm até 10%, melhor ainda de 6000 ppm até 50.000 ppm, em relação ao peso de polímero enxertado.

5 De acordo com uma forma da invenção, o enxerto é realizado em uma mistura de polipropileno não-enxertado de acordo com a invenção e de outro polímero, chamado de "polímero de co-enxerto". A mistura é introduzida no dispositivo de extrusão com um monômero de enxerto e um  
10 gerador de radical. O polímero de co-enxerto é diferente do polipropileno de acordo com a invenção, em outras palavras, ele não tem as mesmas características.

Em particular, o polímero de co-enxerto pode ser um polipropileno ; ele é, então, um polipropileno com um ponto  
15 de fusão e/ou um teor de  $^{14}\text{C}$  diferente daquele/daqueles do polipropileno de acordo com a invenção.

No entanto, pode ser feito uso de qualquer tipo de polímero, como polímero de coenxerto. Menção pode ser feita, como exemplos de polímero de coenxerto, de  
20 elastômeros, homopolímeros e copolímeros do tipo poliestireno, tais como copolímeros à base de estireno, por exemplo, SBRs (borrachas de estireno-butadieno), copolímeros em bloco de estireno/butadieno/estireno (SBSs), copolímeros em bloco de estireno/etileno/butadieno/estireno (SEBSs) e  
25 copolímeros em bloco de estireno/isopreno/estireno (SISs). Mencionar também pode ser feita de homopolímeros e copolímeros de etileno, copolímeros de etileno/éster vinílico do ácido carboxílico, tais como o copolímero de etileno/acetato de vinila, copolímeros de etileno/éster do  
30 ácido (met)acrílico insaturado ou copolímeros de

etileno/ácido (met)acrílico insaturado. De preferência, o polímero de co-enxerto é do tipo poliestireno ou do tipo poliolefina.

A quantidade do monômero enxertado é determinada mediante a avaliação dos grupos funcionais succínicos por espectroscopia FTIR. O índice de fluxo de material fundido ou MFI do polímero enxertado é entre 0,1 e 50 g/10 min (ASTM D 1238, 190 °C, 2,16 Kg), vantajosamente entre 1,5 e 20 g/10 min.

A presente invenção refere às composições compreendendo polipropileno não-enxertado obtidas a partir de materiais de origem renovável e as composições compreendendo polipropileno obtidas a partir de materiais de origem renovável, o dito polipropileno sendo enxertado, e também as composições compreendendo pelo menos um copolímero compreendendo propileno obtidas a partir de materiais de origem renovável.

Essas composições podem compreender pelo menos um aditivo para melhorar as propriedades do material final.

Esses aditivos incluem antioxidantes, agentes protetores de UV, agentes de "processamento" que têm o papel de melhorar a aparência do polímero final durante o processamento do mesmo, tais como amidas graxas, ácido esteárico e seus sais, etileno bis(estearamida) ou fluorpolímeros, agentes de desembaçamento, agentes antibloqueio, tais como sílica ou talco, enchimentos, como carbonato de cálcio, e nanoenchimentos, por exemplo, argilas, agentes de acoplamento, como silanos, agentes de reticulação, por exemplo, peróxidos, agentes antiestáticos, agentes de nucleação, pigmentos e corantes. Estes aditivos

são geralmente utilizados nos conteúdos entre 10 e 100.000 000 ppm em peso em relação ao peso do copolímero final. As composições podem também incluir aditivos escolhidos dentre plastificantes, fluidificantes e aditivos retardadores de chama, como hidróxido de alumínio ou hidróxido de magnésio (os últimos aditivos podendo alcançar quantidades muito maiores do que 100.000 ppm). Alguns desses aditivos podem ser introduzidos na composição na forma de lotes mestres. O presente pedido de patente, mais particularmente é direcionado a várias famílias de composições que podem ser usadas como laços ou adesivos, particularmente em coextrusão, especialmente em estruturas multicamadas, ou então como um agente de acoplamento.

Algumas modalidades de composições de acordo com a invenção são descritas abaixo.

Composições de um primeiro tipo incluem:

- um polímero escolhido dentre polipropileno , um copolímero compreendendo propileno ou uma mistura desses polímeros, o propileno utilizado neste polímero sendo pelo menos em parte obtido a partir de materiais de origem renovável, sendo este polímero enxertado por pelo menos um dos monômeros de enxerto descritos acima, vantajosamente o polímero não compreende mais de 5% em peso dos monômeros de enxerto;

- opcionalmente, um polímero não-enxertado escolhido a partir de polipropileno , um copolímero compreendendo propileno ou uma mistura desses polímeros, o propileno utilizado neste polímero opcionalmente sendo pelo menos parcialmente obtido a partir de materiais de origem renovável.

Composições de um segundo tipo incluem:

A) de 1 a 35% em peso de um polímero escolhido de polipropileno , um copolímero de propileno e de uma  $\alpha$ -olefina ou uma mistura desses polímeros, o propileno  
5 utilizado neste polímero sendo pelo menos em parte obtido a partir de materiais de origem renovável, sendo este polímero enxertado por pelo menos um dos monômeros de enxerto descritos acima;

B) de 15 a 99% em peso de um polímero enxertado  
10 escolhidos a partir de polipropileno , um copolímero de propileno e de uma  $\alpha$ -olefina ou uma mistura desses polímeros;

C) de 0 a 50% de pelo menos um modificador escolhido a partir de polietileno, poli(1-buteno), poliestireno,  
15 copolímeros de etileno com pelo menos um monômero escolhido dentre  $\alpha$ -olefinas, ácidos carboxílicos insaturados ou seus derivados, sendo estes derivados, por exemplo, anidridos do ácido carboxílico insaturado, ésteres de ácidos carboxílicos insaturados ou ésteres de vinila de ácidos  
20 carboxílicos saturados, ou polímeros tendo uma natureza elastomérica.

A  $\alpha$ -olefina usada na síntese do copolímero de propileno é vantajosamente etileno ou um buteno como um isobuteno ou 1-buteno, particularmente a  $\alpha$ -olefina  
25 utilizada nos copolímeros é uma  $\alpha$ -olefina  $C_3$  a  $C_{30}$ , tendo uma densidade variando de 0,86 até 0,960, por exemplo, escolhida a partir de etileno, propileno , 1-buteno, isobuteno, hexeno e octeno.

Composições de um terceiro tipo compreendem:

30 A) uma mistura compreendendo de 50 a 98% em peso de um

polímero escolhido de polipropileno , um copolímero de propileno e de uma  $\alpha$ -olefina ou uma mistura desses polímeros, o propileno utilizado neste polímero sendo pelo menos em parte obtido a partir dos materiais de origem renovável, de 2 a 50% em peso de um polímero como, por exemplo, um polietileno tendo uma densidade que varia de 0,86 a 0,960, e poliestireno, sendo esta mistura co-enxertada por pelo menos um dos monômeros de enxerto descritos acima;

10 B) opcionalmente, pelo menos um polímero escolhido a partir de polietileno ou um copolímero de etileno e de uma  $\alpha$ -olefina, polipropileno ou um copolímero de propileno e de uma  $\alpha$ -olefina, poli(1-butenos) ou um copolímero de 1-butenos e de uma  $\alpha$ -olefina, poliestireno ou uma mistura desses polímeros;

15 C) opcionalmente, pelo menos um modificador escolhido entre os copolímeros de etileno com um monômero escolhido entre os ésteres de ácidos carboxílicos insaturados ou ésteres de vinila de ácidos carboxílicos saturados, ou polímeros tendo uma natureza elastomérica.

20 As composições apresentadas acima serão capazes de apresentar as seguintes características.

O propileno utilizado no polímero não-enxertado pode, pelo menos parcialmente, ser obtido a partir de materiais de origem renovável.

25 Vantajosamente, os polímeros de propileno enxertados das composições de acordo com a invenção não compreendem mais do que 5% em peso dos monômeros de enxerto.

Os copolímeros de etileno com pelo menos um éster de 30 ácidos carboxílicos insaturados ou, pelo menos, um éster

vinílico dos ácidos carboxílicos saturados será tal que:

▪ os ésteres dos ácidos carboxílicos insaturados são escolhidos a partir de (met)acrilatos de alquila, o alquil dos quais tendo de 1 a 24 átomos de carbono, como, 5 por exemplo, metacrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila e acrilato de 2-etilexila;

▪ os ésteres de vinila dos ácidos carboxílicos saturados sendo escolhidos a partir de acetato de vinila e 10 propionato de vinila; são incluídos entre estes copolímeros, em particular, copolímeros de acrilato ou anidrido etileno/acrilato/maleico, copolímeros de etileno/acetato de vinila, e copolímeros de etileno/acetato de vinila/anidrido maleico.

15 Os "polímeros de natureza elastomérica "serão particularmente aqueles definidos na norma ASTM D412, em outras palavras, um material que pode ser retirado em temperatura ambiente até duas vezes o seu comprimento, pode ser mantido, deste modo, por 5 minutos e pode, então, 20 depois de ter sido liberado, retornar ao seu comprimento inicial até em menos de 10%. O termo "polímero tendo uma natureza elastomérica" também é entendido como significando um polímero não tendo exatamente as características acima, mas que pode ser retirado e pode retornar de forma 25 substancial até o seu comprimento inicial.

A título de exemplo dos polímeros tendo uma natureza elastomérica, menção pode ser feita de:

- EPRs (borrachas de etileno/propileno , também indicadas como EPMS) e EPDMs (etileno/propileno dienos);

30 - elastômeros de estireno, tais como SBRs (borrachas

de estireno/butadieno), copolímeros em bloco de estireno/butadieno/estireno (SBSs), copolímeros em bloco de estireno/etileno/butadieno/estireno (SEBSs) e copolímeros em bloco de estireno/isopreno/estireno (SISs).

5 Nas composições descritas acima, quando anidrido maleico é usado, será possível a utilização de anidrido maleico compreendendo átomos de carbono de origem renovável.

O anidrido maleico pode ser obtido de acordo com o  
10 processo descrito no pedido FR 0854896 pelo depositante, compreendendo as seguintes etapas:

a) fermentação de matérias-primas renováveis e, opcionalmente, purificação, a fim de produzir uma mistura compreendendo pelo menos butanol;

15 b) a oxidação do butanol para produzir anidrido maleico a uma temperatura geralmente entre 300 e 600 °C utilizando um catalisador baseado em óxidos de vanádio e/ou de molibdênio;

20 c) isolamento do anidrido maleico obtido em conclusão da etapa b).

Nas composições descritas acima, quando um éster vinílico é usado, será possível usar um éster vinílico compreendendo átomos de carbono de origem renovável. Os ésteres vinílicos podem ser obtidos de acordo  
25 com o processo descrito no pedido FR 0854976 pelo depositante.

O presente pedido também almeja os usos dos polipropileno s de acordo com a invenção, em particular dos polipropileno s enxertados e das composições compreendendo  
30 pelo menos um polipropileno de acordo com a invenção.

O presente pedido, particularmente, almeja os usos dos polipropileno s enxertados de acordo com a invenção como um adesivo e as composições compreendendo os polipropileno s enxertados de acordo com a invenção como composições adesivas que podem ser usadas, em particular, na coextrusão, em revestimento por extrusão ou laminação por extrusão. Estes adesivos exibem adesão a muitos suportes, tais como metais, por exemplo, alumínio ou polímeros, por exemplo, poliésteres, poliamidas, resinas epóxi, poliolefinas, polímeros que têm propriedades de barreira à água, aos gases e aos hidrocarbonetos, tais como polímeros de etileno e de acetato de vinila saponificada (EVOH).

O presente pedido também almeja os usos das composições como composições adesivas em uma estrutura multicamada e também as estruturas multicamadas assim obtidas.

Estruturas multicamadas compreendendo pelo menos uma composição adesiva entre dois suportes que são preferidos de acordo com a invenção são do seguinte tipo:

- polipropileno /composição adesiva/EVOH;
- polipropileno /composição adesiva/alumínio;
- polipropileno /composição adesiva/EVOH/composição adesiva/polipropileno ;
- polipropileno /composição adesiva/PA;
- polipropileno /composição adesiva/PA/composição adesiva/polipropileno ;

o "polipropileno " usado como suporte nessas estruturas multicamadas é um polipropileno não-enxertado;

cada uma dessas estruturas multicamadas compreende pelo menos uma composição adesiva contendo um polipropileno

enxertado de acordo com a presente invenção que compreende átomos de carbono resultantes de matérias-primas renováveis.

Estas estruturas são vantajosamente usadas para a  
5 fabricação de embalagens, por exemplo, bandejas, garrafas ou filmes.

A composição de acordo com a invenção pode também ser utilizada em uma estrutura de multicamadas entre uma camada de polipropileno não-enxertado e uma resina epóxi/camada de  
10 metal (isto é, uma estrutura multicamada de polipropileno /composição adesiva/resina epóxi/tipo de metal), a fim de produzir tubulações para transferir fluidos, por exemplo, petróleo ou gás.

Os polipropileno s enxertados de acordo com a invenção  
15 também podem ser usados como um agente para compostos de acoplamento (isto é, eles tornam possível melhorar a dispersão dos ditos compostos no polímero) em uma matriz polimérica, em particular uma matriz de polipropileno . Estes compostos podem ser fibras naturais, fibras de vidro,  
20 enchimentos de reforço mecânico, tais como, por exemplo, argilas, silicatos, carbonatos, titanatos, pigmentos ou antioxidantes. Também é possível adicionar outros compostos nisto, como plastificantes ou fluidificantes ou retardadores de chama, como hidróxidos metálicos, fosfatos,  
25 polifosfatos ou fosfonatos.

Outra aplicação possível para os copolímeros de acordo com a invenção é a fabricação de lotes mestres usando os compostos citados acima ou qualquer outro tipo de aditivo.

Os polipropileno s enxertados de acordo com a invenção  
30 também podem ser usados como um compatibilizador de

polímero para fabricação de misturas, por exemplo, polipropileno /poliamida (PP/PA), misturas de polipropileno e de EVOH ou misturas de polipropileno /amido.

Outra aplicação do polipropileno enxertado de acordo  
5 com a invenção é a fabricação de cabos elétricos.

### REIVINDICAÇÕES

1. Polímero de propileno enxertado por pelo menos um monômero de enxerto escolhido dentre ácidos carboxílicos insaturados ou seus derivados funcionais, ácidos dicarboxílicos insaturados com 4 a 10 átomos de carbono e seus derivados funcionais, ésteres de alquila C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> de ácidos carboxílicos insaturados, ou derivados de éster glicidílico de ácidos carboxílicos insaturados, ou sais metálicos de ácidos carboxílicos insaturados, **CARACTERIZADO** pelo fato de que compreende uma quantidade de carbono resultante de matérias-primas renováveis, resultante de recursos naturais vivos - animais ou plantas, que são uma mistura de 3 isótopos: <sup>12</sup>C representando aproximadamente 98,892%, <sup>13</sup>C aproximadamente 1,108% e <sup>14</sup>C como traços: 1,2 x 10<sup>-10</sup>%) de mais de 20% em peso em relação ao peso total de carbono do polímero de propileno, esta quantidade de carbono resultante de matérias-primas renováveis sendo medida de acordo com a norma ASTM D 6866-06.

2. Polímero de propileno enxertado, de acordo com a reivindicação 1, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a quantidade de monômero enxertado representa, no máximo, 10% em peso em relação ao peso total do polímero.

3. Polímero de propileno enxertado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser enxertado com um ácido carboxílico insaturado ou um derivado funcional deste ácido.

4. Polímero de propileno enxertado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser enxertado com anidrido maleico.

5. Processo para a fabricação de um polímero de

propileno enxertado, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender as seguintes etapas:

5 a. fermentação de matérias-primas renováveis e, opcionalmente, purificação, a fim de produzir um álcool ou uma mistura de alcoóis, o dito álcool ou a mistura de alcoóis compreendendo pelo menos isopropanol e/ou pelo menos uma mistura de etanol e 1-butanol;

10 b. desidratação do álcool ou da mistura de alcoóis obtidos, com vista à produção, em pelo menos um primeiro reator, de um alqueno ou uma mistura de alquenos, o dito alqueno ou mistura de alquenos compreendendo pelo menos propileno e, opcionalmente, a purificação da mistura de alquenos a fim de obter propileno;

15 c. polimerização, em pelo menos um segundo reator, do propileno, opcionalmente na presença de um comonômero, a fim de produzir um polímero de propileno;

d. isolamento do polímero de propileno obtido no final da etapa c);

20 e. enxerto do polímero de propileno obtido no final da etapa d).

6. Processo para a fabricação de um polímero de propileno, de acordo com a reivindicação 5, **CARACTERIZADO** pelo fato de que as matérias-primas renováveis são materiais vegetais escolhidos a partir da cana-de-açúcar e beterraba açucareira, bordo, tamareira, açúcar extraído da seiva de palmeiras ("*sugar palm*"), sorgo, agave americana, milho, trigo, cevada, trigo mole, arroz, batata, mandioca, batata doce, materiais compreendendo celulose ou  
25  
30 hemicelulose como madeira, palha ou papel.

7. Processo para a fabricação de um polímero de propileno, de acordo com a reivindicação 5 ou 6, **CARACTERIZADO** pelo fato de que uma etapa de purificação é realizada durante a etapa a) ou durante a etapa b).

5 8. Processo para a fabricação de um polímero de propileno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 7, **CARACTERIZADO** pelo fato de que a etapa a) é realizada utilizando um microrganismo escolhido dentre *Clostridium beijerinckii*, *Clostridium aurantibutyricum*, *Clostridium*  
10 *butylicum* ou um mutante dos mesmos.

9. Composição **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender um polímero de propileno enxertado, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, ou obtido através do processo conforme definido em qualquer uma das  
15 reivindicações 5 a 8, no qual o polímero de propileno enxertado é escolhido dentre o homopolímero de propileno enxertado, um copolímero enxertado que compreende propileno ou uma mistura desses polímeros, a composição também compreendendo um polímero não-enxertado escolhido a partir  
20 de polipropileno, um copolímero que compreende propileno ou uma mistura desses polímeros.

10. Uso de uma composição, conforme definida na reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser como uma composição adesiva que pode ser utilizada na coextrusão, em  
25 revestimento por extrusão ou em laminação por extrusão.

11. Uso de uma composição, conforme definida na reivindicação 9, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser como uma composição adesiva em um suporte escolhido a partir de metais como o alumínio ou polímeros, tais como poliésteres,  
30 poliamidas, resinas epóxi, poliolefinas, e copolímeros de

etileno e acetato de vinila saponificado.

12. Estrutura de múltiplas camadas **CARACTERIZADA** pelo fato de compreender uma camada de uma composição, conforme definida na reivindicação 9, entre uma camada de polipropileno não-enxertado e uma camada feita de um material escolhido a partir de copolímeros de etileno e acetato de vinila saponificado, alumínio, poliamidas e resinas epóxi.

13. Uso de uma estrutura de múltiplas camadas, conforme definida na reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de ser para fabricação de embalagens, por exemplo, bandejas, garrafas ou filmes, como um agente de acoplamento para compostos em uma matriz polimérica, para a fabricação de lotes mestres, como um compatibilizante de polímeros, a fim de fabricar misturas, e para a fabricação de cabos elétricos.

14. Uso de uma estrutura de múltiplas camadas, conforme definida na reivindicação 12, **CARACTERIZADO** pelo fato de compreender uma camada de uma composição adesiva entre uma camada de polipropileno não-enxertado e uma camada de resina epóxi/metal para fabricar tubos para transferir fluidos, por exemplo, petróleo ou gás.

**FIG.**

