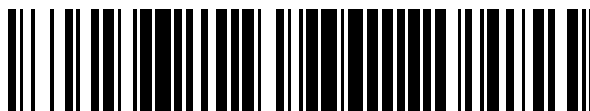


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 373 997**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/07** (2006.01)  
**C08K 5/08** (2006.01)  
**C09K 15/08** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07785892 .6**  
96 Fecha de presentación: **04.07.2007**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2038341**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN CON UN POLÍMERO Y UN CATALIZADOR DE OXIDACIÓN.**

30 Prioridad:  
**11.07.2006 EP 06017792**  
**11.07.2006 EP 06014331**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.02.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.02.2012**

73 Titular/es:  
**DSM IP ASSETS B.V.**  
**HET OVERLOON 1**  
**6411 TE HEERLEN, NL**

72 Inventor/es:  
**GIJSMAN, Pieter y**  
**JANSEN, Johan Franz Gradus Antonius**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

ES 2 373 997 T3

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

## DESCRIPCIÓN

Composición con un polímero y un catalizador de oxidación

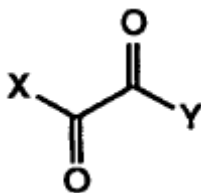
La presente invención se refiere a una composición de polímero con una tasa incrementada de absorción de oxígeno por la presencia de un catalizador de oxidación. La invención se refiere además a un proceso para aumentar la tasa de absorción de oxígeno por una composición de polímero. La invención se refiere también a un proceso para aumentar la oxo-biodegradabilidad de una composición de polímero y al uso de una composición de este tipo para la preparación de un producto que tiene un periodo de vida controlado. La invención se refiere adicionalmente a un proceso para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno en una composición que contiene un polímero que contiene carbono, la composición obtenida por este método y su uso en la preparación de un producto para eliminación de oxígeno. La presente invención se refiere adicionalmente a objetos que contienen una capa de eliminación de oxígeno que contiene una composición de este tipo.

El catalizador de oxidación incorporado en la composición de acuerdo con la presente invención acelera la absorción de oxígeno por el polímero que contiene carbono.

Se conoce, por ejemplo por el artículo "Oxidation Inhibition in Organic Materials, Vol. I, eds. Jan Pospisil y Peter Klemchuk, CRC Press Inc., Boca Raton, EE.UU., 1990, pag. 226, la adición de compuestos de metales de transición y más específicamente compuestos que contienen cobalto, a polímeros que contienen carbono para acelerar la tasa de absorción de oxígeno en los polímeros.

El uso de compuestos de metales de transición para este propósito está muy extendido; en la práctica, se utilizan casi exclusivamente compuestos de cobalto. No obstante, en los últimos años se ha iniciado un debate con objeto de minimizar o incluso prohibir el uso de compuestos de cobalto. La razón de esto es la preocupación concerniente a la toxicidad del cobalto y otros metales de transición en el medio ambiente. Por ejemplo, se sabe que el cobalto presenta toxicidad aguda y crónica para la vida acuática. Por esta razón el uso de cobalto es objeto de debate y son necesarias alternativas satisfactorias para reemplazar el cobalto en el campo de utilización arriba indicado. Existe, por tanto, necesidad de catalizadores de oxidación alternativos con efectos ambientales menos desventajosos. La finalidad de la invención es proporcionar una composición con una tasa incrementada de absorción de oxígeno, que contiene un polímero que contiene carbono y un catalizador de oxidación en el cual el catalizador de oxidación no contiene cobalto. Con "tasa incrementada" se entiende aquí y en lo sucesivo una tasa que es mayor cuando se determina en presencia de un catalizador de oxidación que la tasa en ausencia de un catalizador de oxidación.

Esta finalidad se consigue en el sentido de que el polímero que contiene carbono contiene además un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo. Sorprendentemente, se ha encontrado que el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo es una alternativa a un catalizador de metal de transición. Preferiblemente, el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I:



donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>; en donde

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio, y en donde cualquiera de X o Y representan un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente.

Preferiblemente, X y/o Y son R. Más preferiblemente, X e Y son R. Aún más preferiblemente, X o Y son un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido o un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido; o X es un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido e Y es un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido. En otra realización preferida, X es OH o un grupo alcoxi opcionalmente sustituido con 1-20 átomos de carbono e Y es un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido. En otra realización preferida de la invención, X y/o Y es un O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>.

Ejemplos de sustituyentes para el grupo alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo son grupos tales como halógenos, grupos amina, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, aldehídos, residuos polialquilenos-oxi, carboxilatos, anhídridos, amidas, ureas o uretanos.

Ejemplos de residuos polímeros son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, poli(óxido de etileno), poli(óxido de propileno), policarbonato, poliuretano o poliéster.

Preferiblemente, desde un punto de vista de procesabilidad, la composición de la presente invención contiene un componente con al menos un resto 1,2-dioxo que tiene un peso molecular de al menos 200 g/mol, más preferiblemente al menos 350 g/mol, aún más preferiblemente al menos 500 g/mol. El peso molecular del componente que contiene el resto 1,2-dioxo se expresa como el peso molecular medio numérico ( $M_n$ ) tal como se determina por espectrometría de masas. Más preferiblemente, la composición de la presente invención contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I como se describe arriba, con un peso molecular de al menos 200 g/mol, más preferiblemente al menos 350 g/mol y muy preferiblemente al menos 500 g/mol. Los componentes con pesos moleculares inferiores son menos preferidos, dado que son difíciles de utilizar en el proceso de preparación de la composición.

Ejemplos de componentes que contienen al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I que pueden emplearse convenientemente en la composición de acuerdo con la invención son, sin carácter limitante: 2,3-butanodiona, 2,3-pentanodiona, 2,3-hexanodiona, 3,4-hexanodiona, 2,3-heptanodiona, 1-fenil-propanodiona, aldehído pirúvico, ácido pirúvico, piruvato de metilo, piruvato de etilo, 1-fenil-1,2-propanodiona, formiato de metil-benzoílo, 12,13-tetracosadiona, acetato de octadecil-2-oxo-2-fenilo, 6,7-dioxododecanodioato de dimetilo, 1,2-bis(4-butil-fenil)-1,2-etanodiona, y 1-feniltridecano-1,2-diona.

La cantidad del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en la composición puede variar dentro de límites bastante amplios y puede seleccionarse dependiendo de la clase de aplicación en la que se aplique la composición de la invención. El técnico experto puede evaluar fácilmente por experimentación de rutina, dependiendo del tipo de aplicación seleccionado, qué cantidad del mismo conduce a resultados satisfactorios.

Preferiblemente, la cantidad del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en la composición es al menos 0,0001% en peso, preferiblemente al menos 0,01% en peso y aún más preferiblemente al menos 0,05% en peso, calculada respecto al peso total de la composición. Preferiblemente, la cantidad del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en la composición es menor que 80% en peso. Preferiblemente, la cantidad del resto 1,2-dioxo está comprendida entre 0,1% y 50% en peso, y más preferiblemente esta cantidad está comprendida entre 0,2% en peso y 20% en peso. Aquí y en lo sucesivo, cuando se describen intervalos numéricos, los límites superior e inferior deben considerarse incluidos dentro del intervalo.

Como comprenderá inmediatamente el experto a partir de lo que antecede, es asimismo posible utilizar más de un componente que contenga al menos un resto 1,2-dioxo. En dicha situación, las cantidades mencionadas se refieren al total de componentes que contienen al menos un resto 1,2-dioxo.

Componentes adecuados que contienen al menos un resto 1,2-dioxo pueden adquirirse en el comercio o prepararse de acuerdo con el método general siguiente.

Los componentes que contienen al menos un resto 1,2-dioxo pueden prepararse por oxidación suave de su derivado 1-hidroxil-2-oxo correspondiente, que se puede preparar por condensación de los aldehídos apropiados utilizando cloruro de tiazolio como catalizador (H. Stetter y H. Kuhlmann, "Acyloin condensation by thiazolium ion catalysis", Organic Syntheses, Col. Vol. 7, p. 95 (1990); Vol. 62, p. 170 (1984)).

El polímero que contiene carbono que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la presente invención no es particularmente crítico y vendrá determinado generalmente por el uso propuesto de la composición de polímero final. Ejemplos de polímeros preferidos adecuados son polímeros tales como por ejemplo poliésteres saturados, poliéteres saturados y polímeros hidrocarbonados saturados y con exclusión de los poliésteres insaturados. Los polímeros preferidos son poliolefinas saturadas, por ejemplo polietileno, polipropileno y sus copolímeros. Ejemplos de poliésteres saturados preferidos son poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(succinato-tereftalato de butileno), (co)polímeros polibutileno-adipato-tereftalato-polilactida, policaprolactona, polihidroxicanoatos (tales como por ejemplo polihidroxi-butilato), y poliésteramidas. Ejemplos de poliéteres preferidos son polietilenglicol, polipropilenglicol y politetrahidrofurano. Otros polímeros adecuados son copolímeros de estireno y sus mezclas con polímeros poliinsaturados; polímeros insaturados tales como caucho poliadiénico, por ejemplo cis-poliisopreno (natural o sintético); polibutadieno; estireno-butadieno; copolímeros de polímeros insaturados con polímeros saturados, tales como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); y copolímeros de bloques, por ejemplo estireno-butadieno-estireno (SBS); y mezclas de cualquiera de los polímeros que anteceden.

Es conveniente y operativamente preferible preformar un concentrado (una denominada "mezcla madre") del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en un polímero adecuado que contiene carbono. Este polímero que contiene carbono en la mezcla madre puede ser el mismo que el polímero que contiene carbono al que debe añadirse el mismo. Sin embargo, es también posible añadir el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo a otro tipo de polímero que contiene carbono distinto del polímero que contiene carbono en la composición final considerada. La "mezcla madre" que comprende el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el polímero que contiene carbono puede añadirse al polímero que contiene carbono de la composición final por cualquier método adecuado conocido por los expertos en la técnica. Ejemplos de métodos adecuados son extrusión, mixtura o mezcla en seco.

La concentración requerida del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en el polímero final que contiene carbono puede conseguirse por dilución; así, por adición de tanta mezcla madre al polímero final que contiene carbono como sea necesaria para alcanzar la concentración deseada del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en el polímero final que contiene carbono. El profesional experto en la técnica puede calcular fácilmente, cuando se conoce la "carga" de la mezcla madre, la cantidad de mezcla madre necesaria para alcanzar el nivel deseado del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en la composición final. Por la "carga" de la mezcla madre se entiende la cantidad de componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo presente en el polímero que contiene carbono que se utiliza para preparar la mezcla madre con el mismo. Normalmente, la carga se expresará como porcentaje en peso. Por "composición final" se entiende aquí y en lo sucesivo la composición que contiene el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el polímero que contiene carbono. Cuando se utiliza una mezcla madre en la cual se utiliza un tipo de polímero que contiene carbono distinto del polímero que contiene carbono que tiene que ser activado por el catalizador de oxidación, entonces la cantidad del polímero que contiene carbono de la mezcla madre se incluye en el cálculo de la composición final.

A continuación del "método de la mezcla madre" para preparar la composición que contiene el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo, son posibles también otros métodos, los cuales son conocidos generalmente por el experto en la técnica. Asimismo, es posible mezclar el polímero que contiene carbono con el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en la cantidad deseada desde el principio, siendo esto contrario al método de la mezcla madre en el cual se prepara primeramente una composición, una "mezcla madre", con una cantidad mayor del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo que la que se desea finalmente en la composición de polímero. El paso de mixtura arriba mencionado puede realizarse como un paso separado o como un paso dentro del proceso de fabricación de un artículo a partir de la composición de polímero.

Otro método para preparar la composición de polímero es por "mezcla en disolvente" del componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo con el polímero que contiene carbono. La mezcla en disolvente es especialmente adecuada para componentes con resto 1,2-dioxo que tienen un peso molecular relativamente bajo.

La mezclado, sea por el "método de la mezcla madre" o por el "método directo", puede conducirse en el equipo conocido generalmente en la técnica, tal como por ejemplo extrusores y mezcladores. La mezclado puede tener lugar por mezcla en fusión, es decir que la mezclado tiene lugar por encima del punto de fusión del polímero que contiene carbono pero por debajo de su temperatura de descomposición.

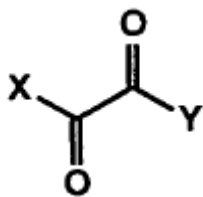
Los autores de la invención han encontrado adicionalmente que la eficiencia del catalizador de oxidación se mejora cuando la composición de acuerdo con la invención contiene además una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio como cocatalizador. Así, la composición que comprende un polímero que contiene carbono, un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o sal de amonio como catalizador.

Aniones adecuados en estas sales son por ejemplo carboxilato, nitrato, borato, halogenuro, sulfito, sulfato o hidróxido. Preferiblemente, la sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo es una sal de K, Li o Na, más preferentemente un carboxilato de K, Li o Na, y muy preferiblemente un carboxilato de K.

Por regla general, los carboxilatos que pueden utilizarse convenientemente en esta realización preferida de la invención serán carboxilatos que tienen de 2 a 50 átomos de carbono. Carboxilatos adecuados que pueden utilizarse en esta realización preferida de la presente invención son, por ejemplo, propionato, acetato, etilhexanoato, lactato o butirato. Otra clase adecuada de carboxilatos son los aniones de ácidos grasos, sean ácidos grasos saturados, monoinsaturados o poli-insaturados. Ejemplos adecuados son estearatos, palmitatos, linoleatos, linolenatos y oleatos. Preferiblemente, se utilizan carboxilatos que tienen al menos 4 átomos de carbono. Con preferencia, los carboxilatos tienen menos de 40 átomos de carbono. Más preferiblemente, los carboxilatos tienen entre 6 y 32 átomos de carbono. Dentro de este intervalo, se alcanza el balance más ventajoso entre la facilidad de la preparación de la composición y la eficiencia del cocatalizador.

Preferiblemente, la cantidad de la sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o sal de amonio, si está presente, en la composición es al menos 0,0001% en peso, preferiblemente al menos 0,01% en peso y aún más preferiblemente al menos 0,1% en peso, calculado sobre el peso total de la composición. Con preferencia, la cantidad de sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o sal de amonio en la composición es menor que 80% en peso, más preferiblemente menor que 35% en peso. Un intervalo muy ventajoso está comprendido entre 0,1 y 50% en peso, más preferiblemente entre 0,2% en peso y 20% en peso.

El cocatalizador puede añadirse de la misma manera y con los mismos métodos que se han descrito arriba para la adición del catalizador de oxidación al polímero. La presente invención se refiere también a un proceso de acuerdo con la reivindicación 3 para aumentar la tasa de absorción de oxígeno en una composición de polímero. Este proceso comprende al menos el paso de añadir un catalizador de oxidación a la composición de polímero. Un catalizador de oxidación adecuado es un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo. Preferiblemente, el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I:



donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>+</sup>M<sup>+</sup>; en donde

5 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio, y en donde cualquiera de X o Y representan un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente.

Reacciones preferidas de este resto 1,2-dioxo son como se ha descrito arriba.

10 En otra realización, se ha encontrado ventajoso añadir en el proceso de acuerdo con la presente invención una sal de metal alcalino o una sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio como cocatalizador. Los autores de la invención han encontrado que la eficiencia de absorción de oxígeno se incrementa cuando se añade un cocatalizador a la composición de polímero. El orden en el que se añaden el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el cocatalizador a la composición de polímero no es particularmente relevante. El componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo puede añadirse en primer lugar o el cocatalizador puede añadirse primeramente, o el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el cocatalizador pueden añadirse al mismo tiempo, sea por separado o juntos. Se ha encontrado que la adición del cocatalizador en el proceso de acuerdo con la invención es especialmente ventajosa en combinación con un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I. Ejemplos adecuados del cocatalizador y detalles de su utilización son como se ha descrito arriba.

20 El componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y/o el cocatalizador pueden añadirse a la composición de polímero por métodos y con aparatos conocidos generalmente por el operario experto en la técnica de preparación de composiciones de polímero.

25 La presente invención se refiere también a una composición de polímero con una tasa incrementada de absorción de oxígeno, composición de polímero que puede obtenerse por el proceso de acuerdo con la invención. Una composición de polímero de este tipo tiene una tasa incrementada de absorción de oxígeno comparada con las composiciones de polímero de la técnica anterior, pero sin el uso de metales menos aceptables ambientalmente, tales como por ejemplo cobalto.

30 La composición de acuerdo con la invención obtenida por el proceso de acuerdo con la invención puede utilizarse para la fabricación de toda clase de artículos. La presente invención se refiere también a artículos fabricados a partir de la composición de acuerdo con la invención o fabricados a partir de la composición obtenida por el proceso de acuerdo con la invención. Es especialmente beneficioso el uso de la composición en artículos que se benefician de una tasa incrementada de absorción de oxígeno. Ejemplos de artículos que se benefician especialmente son artículos que tienen una función de eliminación de oxígeno o artículos que se deteriorarían por la acción del oxígeno atmosférico. En esta última categoría, podría pensarse en artículos que son rechazados como "desecho" y causan contaminación ambiental.

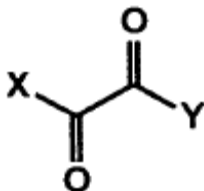
35 La presente invención se refiere también a un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 para aumentar la oxo-biodegradabilidad de un polímero que contiene carbono. La oxo-biodegradación se define como "biodegradación en la cual la escisión de las cadenas de polímero se debe fundamentalmente a oxidación que puede estar mediada por química abiótica, micro-organismos o una combinación de ambos". Sin embargo, en general, la tasa de oxidación de los polímeros es demasiado lenta para hacer biodegradables estos polímeros dentro de un periodo de tiempo ambientalmente aceptable. Por esta razón, es conocida la adición a los polímeros de sustancias que promueven su degradación a fin de que los mismos se desintegren y se biodegraden subsiguientemente en el ambiente. Cierta número de aplicaciones de estos sistemas han alcanzado importancia en los últimos años a fin de reducir la cantidad de desechos de plástico que se entierran en vertederos y devolver los polímeros basados en carbono al ciclo biológico en la forma de compost o después de degradación por extensión en el terreno. Una aplicación importante de plásticos biodegradables es en aplicaciones de corto plazo (v.g. en envasado de alimentos y recubrimientos de vertederos), donde el periodo de vida del producto tiene que ser justamente lo bastante largo para proporcionar la duración de almacenamiento apropiada y la duración de vida útil requerida por el usuario del producto. Este requerimiento se ha logrado en el pasado por la adición de iones de metales de transición al polímero que contiene carbono, iones metálicos de transición que promueven la oxidación y por tanto la degradación del polímero. Una desventaja de este proceso de

utilización de catalizadores metálicos de transición para acelerar la biodegradabilidad es que resulta inevitable que parte del metal de transición cause contaminación ambiental. Es innecesario decir que esto es indeseable.

Un proceso de la técnica anterior de este tipo se conoce por US-5.350.783 en donde se describe que los productos termoplásticos se degradan dando materiales de peso molecular bajo que tienen biodegradabilidad mejorada en presencia de un agente promotor de la producción de compost. El agente promotor de la producción de compost se selecciona del grupo de agentes no metálicos complejantes de metales, y agentes metálicos no oxidantes complejantes de metales. El agente promotor de la producción de compost se convierte en presencia de un compuesto metálico oxidante en un oxidante activo. Algunos ejemplos mencionados del agente promotor de la producción de compost son  $\beta$ -dicetonas (1,3-dicetonas) y  $\beta$ -ceto-ésteres. El agente promotor de la producción de compost precisa estar combinado siempre con un compuesto metálico oxidante. Algunos ejemplos del compuesto metálico oxidante dado son hierro, cobre, manganeso, cobalto, cerio, plata, cromo y níquel.

La finalidad de la presente invención es resolver las desventajas arriba mencionadas y proporcionar un proceso para aumentar la oxo-biodegradabilidad de un polímero que contiene carbono sin necesidad de utilizar metales ambientalmente sospechosos y alcanzar todavía tasas deseables y aceptables de oxo-biodegradación.

Esta finalidad se alcanza proporcionando un proceso de acuerdo con la reivindicación 5 para aumentar la oxo-biodegradabilidad de un polímero que contiene carbono, proceso que comprende al menos el paso de añadir un catalizador de oxidación al polímero que contiene carbono. Un catalizador de oxidación adecuado es un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo. Preferiblemente, el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I:



donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>; en donde

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio, y en donde cualquiera de X o Y representan un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente. Realizaciones preferidas de este resto 1,2-dioxo son como se ha descrito arriba.

El polímero que contiene carbono que puede utilizarse en la composición de acuerdo con la presente invención es preferiblemente un polímero que contiene carbono oxidable con exclusión de poliésteres insaturados. Para uso en la presente invención, no sólo son adecuados homopolímeros, sino también copolímeros y mezclas de homo y/o copolímeros adecuados.

Más preferiblemente, el polímero que contiene carbono es un polímero que puede degradarse en un ambiente exterior, fundamentalmente por un mecanismo de oxidación, para dar, después de la oxo-biodegradación completa, principalmente dióxido de carbono y agua. Polímeros preferidos son poliolefinas saturadas, por ejemplo polietileno de muy baja densidad, polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno y sus copolímeros; (co)polímeros de estireno y sus mezclas con polímeros poliinsaturados; polímeros insaturados tales como caucho polidiénico, por ejemplo cis-poliisopreno (natural o sintético); polibutadieno; estireno-butadieno; copolímeros de polímeros insaturados con polímeros saturados, tales como acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS); y copolímeros de bloques, por ejemplo estireno-butadieno-estireno (SBS); polímeros que contienen enlaces éster, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), poli(tereftalato de butileno), poli(succinato-tereftalato de butileno), (adipato-tereftalato de butileno), (co)polímeros de polilactida, policaprolactona, polihidroxicanoatos (tales como por ejemplo polihidroxiacetato), polihidroxiacetato, poliésteramidas; polímeros que contienen enlaces amida, por ejemplo poliamida-6, poliamida-66, poliamida-46; polímeros que contienen enlaces éter tales como por ejemplo polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahydrofurano y mezclas de copolímeros de bloques de cualquiera de los polímeros anteriores. Muy preferiblemente, se utilizan polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno y sus copolímeros; (co)polímeros de estireno y sus mezclas con polímeros poliinsaturados.

En otra realización, se ha encontrado ventajoso añadir en el proceso de acuerdo con la presente invención una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio como cocatalizador. Los autores de la invención han encontrado que la tasa de oxo-biodegradabilidad aumenta cuando se añade un cocatalizador a la composición que

comprende el polímero que contiene carbono y el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo. El orden en que se añaden el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el cocatalizador al polímero que contiene carbono no es particularmente relevante. El componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo puede añadirse en primer lugar o puede añadirse primeramente el cocatalizador o el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el cocatalizador pueden añadirse al mismo tiempo, sea por separado o juntos. Se ha encontrado que la adición del cocatalizador en el método para aumentar la oxo-biodegradabilidad de acuerdo con la invención es especialmente ventajosa en combinación con un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I. Ejemplos adecuados del cocatalizador y detalles de su uso son como se ha descrito arriba.

El componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y/o el cocatalizador pueden añadirse a la composición de polímero por métodos y con aparatos conocidos generalmente por los expertos en la técnica de la preparación de composiciones de polímero.

La presente invención se refiere adicionalmente al uso de la composición de acuerdo con la invención o de la composición obtenida por el método de acuerdo con la invención para la preparación de artículos con oxo-biodegradabilidad incrementada. Estos artículos se fabrican a partir de la composición de acuerdo con la invención o a partir de la composición obtenida por el método de acuerdo con la invención. Estos artículos tienen una tasa incrementada de oxo-biodegradabilidad comparada con artículos fabricados a partir de composiciones que no contienen un catalizador de oxidación, y estos artículos no emiten en ningún caso metales ambientalmente sospechosos procedentes del catalizador de oxidación al ambiente en comparación con otros materiales de la técnica anterior.

La presente invención se refiere también a los artículos con oxo-biodegradabilidad incrementada obtenidos por el uso de la composición de acuerdo con la invención o de la composición obtenida por el método de acuerdo con la invención. Los artículos de acuerdo con la invención pueden presentar cualquier forma y por tanto no están limitados a una forma específica. La forma vendrá dictada generalmente por el uso del artículo. Ejemplos no limitantes de diversos artículos son envases de alimentos, bolsas (para pan, de tiendas, de compost, de correo, de basura, de recogida de excrementos de mascotas), botellas, cajas, contenedores, vasos, recipientes de plástico para bebidas y bandejas, películas (sopladas, coladas, encogibles, termoconformables, estratificadas, adherentes), cubiertos, pajitas para aspiración de bebidas, películas para usos agrícolas (películas para estiércol, películas de invernadero), cobertura de vertederos, productos médicos y sanitarios (compresas de incontinencia de adultos, pañales, compresas de higiene femenina).

La tasa de oxidación puede determinarse con métodos diferentes. Un método es la determinación de la acumulación de productos químicos con grupos carbonilo por espectroscopia FTIR (absorción a  $1713\text{ cm}^{-1}$  menos la absorción a  $1860\text{ cm}^{-1}$ ) en función del tiempo de exposición a, v.g.,  $50^{\circ}\text{C}$ . Puede utilizarse un criterio para la tasa de oxidación de un polímero hasta que se alcanza un aumento de la absorción de cuerpos carbonilo de 0,1.

Otro método para determinar la tasa de oxidación consiste en determinar la absorbancia de oxígeno de una composición en un sistema cerrado lleno con oxígeno en función del tiempo a, v.g.,  $50^{\circ}\text{C}$ , como criterio para la tasa de oxidación de un polímero puede utilizarse el tiempo hasta que el polímero ha absorbido 50 mmoles de oxígeno/kg de polímero.

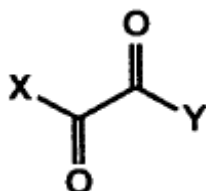
La presente invención se refiere también a un proceso para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno en una composición que contiene un polímero que contiene carbono.

Procesos para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno de una composición que contiene un polímero que contiene carbono son bien conocidos y son especialmente útiles en el negocio del envase de alimentos para fabricar materiales de envasado a partir de ellos. Es sabido que el oxígeno puede tener un efecto negativo sobre el olor y sabor y la calidad de los alimentos envasados acortando con ello la duración de almacenamiento del alimento envasado. El polímero que contiene carbono presente en la composición de eliminación de oxígeno reacciona con el oxígeno reduciendo o eliminando con ello el efecto negativo que el oxígeno podría tener sobre el color y/o el sabor del alimento o las bebidas que están empaquetados en envases fabricados a base de la composición de eliminación de oxígeno.

Un proceso para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno se describe en WO98/12250, en donde se produce un artículo de fabricación a partir de un eliminador de oxígeno y poli-(ácido láctico). Todos los eliminadores de oxígeno descritos que se describen en dicho documento contienen un catalizador de metal de transición. El catalizador puede ser un metal simple, una sal o un compuesto, complejo o quelato. El metal de transición se selecciona de las series de transición primera, segunda o tercera de la Tabla Periódica, mencionándose como metal de transición especialmente adecuado el cobalto.

Una desventaja de la utilización de catalizadores de metal de transición para acelerar la absorción de oxígeno es que resulta inevitable que parte del metal de transición cause contaminación ambiental cuando el material de envasado se rechaza al medio ambiente. Es innecesario decir que esto es indeseable. Existe, por consiguiente, necesidad de un proceso para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno que imponga efectos ambientales menos negativos. Por consiguiente, la finalidad de la invención es proporcionar un proceso para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno de composiciones que contienen un polímero que contiene carbono en donde la adición de un catalizador de metal de transición no sea necesaria para la eliminación del oxígeno.

Esta finalidad se consigue proporcionando un proceso de acuerdo con la reivindicación 9 para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno, proceso que comprende al menos el paso de añadir un catalizador de oxidación al polímero que contiene carbono. Un catalizador adecuado es un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo. Sorprendentemente, se ha encontrado que la adición de un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo es una alternativa a la adición de un catalizador de metal de transición. Adicionalmente, se ha encontrado que la adición de algunos de dichos componentes que contienen al menos un resto 1,2-dioxo da incluso como resultado que las propiedades de eliminación de oxígeno de la composición sean más eficientes que los catalizadores de la técnica anterior tales como, por ejemplo, el cobalto. Preferiblemente, el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I:



donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>+</sup>M<sup>+</sup>; en donde

R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio, y en donde cualquiera de X o Y representan un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente. Realizaciones preferidas de este resto 1,2-dioxo son como se ha descrito arriba.

En otra realización, se encontró ventajoso añadir en el proceso de acuerdo con la presente invención una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o sal de amonio como cocatalizador. Los autores de la invención han encontrado que la tasa de eliminación de oxígeno se incrementa cuando se añade un cocatalizador a la composición que comprende el polímero que contiene carbono y el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo. El orden en que se añaden el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el cocatalizador al polímero que contiene carbono no es particularmente relevante. El componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo puede añadirse primeramente, o se puede añadir en primer lugar el cocatalizador, o el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y el cocatalizador pueden añadirse al mismo tiempo, sea por separado o juntos. Se ha encontrado que la adición del cocatalizador en el método para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno de acuerdo con la invención es especialmente ventajosa en combinación con un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I. Ejemplos adecuados del cocatalizador y detalles de su uso son como se ha descrito arriba.

El componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo y/o el cocatalizador pueden añadirse a la composición de polímero por métodos y con aparatos conocidos generalmente por el experto en la técnica de preparación de composiciones de polímero.

En una realización de la invención, el componente que contiene carbono oxidable es un (co)polímero. Polímeros oxidables preferibles son polímeros orgánicos que contienen posiciones alílicas; polímeros orgánicos que contienen carbonos terciarios; polímeros orgánicos que contienen posiciones bencílicas y polímeros orgánicos que contienen segmentos éter con exclusión de los poliésteres insaturados.

Ejemplos de polímeros orgánicos que contienen posiciones alílicas son (co)polímeros que contienen butadieno; (co)polímeros que contienen isopreno o (co)polímeros de ciclohexeno, como por ejemplo copolímeros etileno-ciclohexeno.

Ejemplos de polímeros orgánicos que contienen carbonos terciarios son (co)polímeros que contienen propileno, como por ejemplo homopolímero de propileno o copolímero etileno-propileno.

Ejemplos de polímeros orgánicos que contienen posiciones bencílicas son poliamidas que contienen m-xilil-amina, como por ejemplo la poliamida MXD6.

Polímeros oxidables preferidos son polímeros orgánicos que contienen segmentos éter o (co)polímeros que contienen butadieno, por ejemplo polímeros que contienen etilenglicol, propilenglicol, tetrametilenglicol o segmentos basados en polibutadieno. Polímeros orgánicos preferidos que contienen segmentos éter son copolímeros que comprenden segmentos de propilenglicol, preferiblemente segmentos de 1,2-propilenglicol o, y segmentos de polímero. Más preferiblemente, dichos segmentos de copolímero que comprenden propilenglicol y segmentos de polímero se ha preparado por copolimerización de los monómeros correspondientes en presencia de segmentos funcionalizados de propilengli-

col. Para permitir que los monómeros se fijen a los segmentos de propilenglicol, estos segmentos se funcionalizan con grupos terminales que pueden reaccionar con sitios reactivos del monómero. Ejemplos de tales grupos funcionales terminales y sitios reactivos monómeros son v.g. –OH, –NH<sub>2</sub>, ácido, epoxi y otros grupos funcionales conocidos en la técnica como reactivos con monómeros poliamídicos. Segmentos de propilenglicol adecuados son oligómeros lineales de propilenglicol y son del tipo sustituido. En la nomenclatura IUPAC este propilenglicol se designa como polioxi-1,2-propanodiilo. Los mismos están constituidos por 2 a 5.000 unidades monómeras de propilenglicol, preferiblemente por 10 a 2500 unidades, y en esta forma y tamaño los mismos se han copolimerizado con los monómeros. En este intervalo, se consigue una distribución uniforme de los copolímeros en el policondensado. Durante esta copolimerización, se forman copolímeros del tipo –ABABA– que comprenden segmentos de polímero A de longitud variable alternados con segmentos de propilenglicol B.

En otra realización, los segmentos de propilenglicol están presentes como ramificaciones en un compuesto ramificado de dos, tres, cuatro o más estrellas, cuya unidad central puede ser v.g. un éster, amida, éter o uretano di-, tri-, tetrafuncional o de mayor funcionalidad. En el proceso de preparación del copolímero aplicado en la composición de la invención, los segmentos de polímero crecen luego a partir de los extremos libres de las ramificaciones del segmento de propilenglicol. Durante esta copolimerización pueden formarse copolímeros lineales del tipo ABA o copolímeros ramificados que tienen ramas del tipo BA.

Los segmentos de polímero en los copolímeros son preferiblemente segmentos poliamida o poliéster, más preferiblemente segmentos poliamida. Ejemplos de poliésteres adecuados son poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(tereftalato de butileno) (PBT), poli(naftanoato de etileno) (PEN) y poli(naftanoato de butileno) (PBM). Ejemplos de poliamidas (PA) adecuadas poliamidas alifáticas, que pueden ser eventualmente poliamidas ramificadas, tales como PA6, PA4,6, PA6,6, PA11, PA12, poliamidas semi-aromáticas como MXD6, PA6,1,6,T, PA6,6/6,T, poliamidas totalmente aromáticas y copolímeros y mezclas de las poliamidas y poliésteres citados.

Segmentos PPO adecuados son oligómeros lineales de PPO y son del tipo sustituido. En la nomenclatura IUPAC este PPO se designa como polioxi-1,2-propanodiilo. Los mismos están constituidos por 2 a 5000 unidades monómeras de poli(óxido de propileno), preferiblemente 10 a 2500 unidades, y en esta forma y tamaño los mismos se han copolimerizado con los monómeros. En este intervalo, parece alcanzarse una distribución uniforme de los copolímeros en el policondensado. Durante esta copolimerización se forman copolímeros del tipo –ABABA– que comprenden segmentos polímeros A de longitud variable, alternados con segmentos B de óxido de propileno.

En otra realización, los segmentos PPO sustituidos están presentes como ramificaciones en un compuesto ramificado de dos, tres, cuatro o más estrellas, cuya unidad central puede ser un éster, amida, éter, o uretano di-, tri-, tetrafuncional o de mayor funcionalidad. En el proceso de preparación del copolímero aplicado en la composición de la invención, los segmentos de polímero crecen luego a partir de los extremos libres de las ramificaciones de los segmentos PPO. Durante esta copolimerización, pueden formarse copolímeros lineales del tipo ABA o copolímeros ramificados que tienen ramificaciones del tipo BA.

Aparte de los segmentos PPO, pueden estar presentes también opcionalmente otros segmentos éter, como p.ej. poli(óxido de etileno), pero en cantidades menores que el PPO. Preferiblemente, los otros segmentos éter están presentes en cantidades menores que 40% en peso, más preferiblemente menores que 30% en peso o menores que 10% en peso de la cantidad de PPO. Asimismo, los segmentos PPO propiamente dichos pueden comprender una menor proporción, es decir estar presentes en cantidades menores que 40% en peso, más preferiblemente menores que 30% en peso o menores que 10% en peso de la cantidad de PPO, de otras unidades poli(óxido de alquileno), usualmente como co-bloques. Un ejemplo de esto es un segmento tribloque de tipo bloque poli(óxido de etileno) –bloque PPO sustituido – bloque poli(óxido de etileno).

En otra realización de la invención, el componente que contiene carbono oxidable es un componente orgánico que contiene posiciones alílicas, como por ejemplo ácido ascórbico, ácido iso-ascórbico, escualeno, un ácido graso insaturado, aceite de ricino, d-limoneno o dihidroantraceno.

La composición de acuerdo con la invención contiene preferiblemente además un policondensado. El policondensado es preferiblemente (co)poliamida o (co)poliéster o mixturas de los mismos; más preferiblemente el policondensado es poliamida.

Adicionalmente, la composición de acuerdo con la invención puede comprender otros aditivos usuales que pueden conferir una cierta propiedad adicional requerida a la composición, ejemplos de los cuales son fibras, cargas, nanopartículas, antioxidantes, retardantes de la llama, agentes de desmoldeo y otros compuestos conocidos en la técnica para esta finalidad.

La composición que contiene el componente que contiene carbono oxidable y el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo puede prepararse por mezcla del componente que contiene carbono oxidable con el componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo en un paso separado o en un paso comprendido en el proceso de fabricación del objeto de eliminación de oxígeno. Esta mezcladura puede conducirse en equipo conocido en la técnica tal como extrusores y mezcladores. El proceso aplica mezcladura en fusión, es decir que la mezcladura tiene lugar por

encima del punto de fusión del componente que contiene carbono oxidable pero por debajo de su temperatura de descomposición.

La presente invención se refiere también al uso de una composición obtenida por un proceso de acuerdo con la invención y a la preparación de un objeto de eliminación de oxígeno. La presente invención se refiere adicionalmente a objetos que contienen una capa de eliminación de oxígeno que contiene una composición de este tipo.

La presente invención se refiere también adicionalmente a la composición con una tasa incrementada de eliminación de oxígeno obtenida por el método de acuerdo con la invención. La misma se refiere también al uso de la composición de la invención para la preparación de un objeto de eliminación de oxígeno, como por ejemplo un recipiente para alimentos, envase para bebidas o alimentos tal como una película, una botella, un vaso o una envoltura. En una realización preferida de la presente invención, la composición se utiliza para la preparación de un objeto que tiene al menos una superficie que debe exponerse a un ambiente que contiene oxígeno, en donde el objeto comprende una capa que contiene la composición de acuerdo con la invención. De modo más particular, la presente invención se refiere a un objeto multicapa que contiene una capa de la composición de la invención. En una realización, el objeto es un objeto multicapa que contiene una capa de la composición de la invención en donde dicha capa está separada de una primera superficie del objeto por una o más primeras capas que tienen una permeabilidad global al oxígeno de como máximo  $500 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  (cuando se mide de acuerdo con el estándar ASTM D3985 en condiciones secas sobre una película que tiene un espesor de  $60 \mu\text{m}$ ). En otra realización, la composición está presente en al menos una capa que forma una segunda superficie del objeto, opuesta a la primera superficie, o que está separada de dicha segunda superficie por una o más segundas capas, teniendo las segundas capas una permeabilidad global al oxígeno mayor que  $500 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 14 \text{ h} \cdot \text{atm}$  (cuando se mide de acuerdo con el estándar ASTM D3985 en condiciones secas sobre una película que tiene un espesor de  $60 \mu\text{m}$ ). En otra realización adicional de la invención, la capa que contiene la composición está separada de una segunda superficie del objeto opuesta a la primera superficie, por una o más segundas capas, teniendo las segundas capas una permeabilidad global al oxígeno de como máximo  $500 \text{ cm}^3/\text{m}^2 \cdot 24 \text{ h} \cdot \text{atm}$  (cuando se mide de acuerdo con el estándar ASTM D3985 en condiciones secas sobre una película que tiene un espesor de  $60 \mu\text{m}$ ).

En realizaciones específicamente preferidas de la invención en la descripción anterior, las composiciones de la invención, o bien la composición con una tasa incrementada de absorción de oxígeno o la composición con tasa incrementada de oxo-biodegradabilidad, o la composición con propiedades de eliminación de oxígeno, están esencialmente exentas de cobalto. Con "esencialmente exentas de cobalto" se entiende aquí y en lo sucesivo que la concentración de cobalto es menor que 10 ppm. Más preferiblemente, la concentración de cobalto es menor que 5 ppm, y aún más preferiblemente menor que 1 ppm, calculada con respecto al peso total de la composición, y muy preferiblemente la composición está exenta de cobalto.

Con preferencia, no sólo la concentración de cobalto está dentro de los límites que se indican, sino que más preferiblemente, la concentración de la invención está esencialmente exenta de cualquier metal de transición. Con "esencialmente exenta de metales de transición" se entiende que la concentración de metales de transición es menor que 10 ppm. Más preferiblemente, la concentración de metales de transición es menor que 5 ppm, y aún más preferiblemente, la concentración de metales de transición es menor que 1 ppm, calculada con respecto al peso total de la composición. Muy preferiblemente, la composición está exenta de metales de transición. En el caso de que estén presentes en la composición varios metales de transición diferentes, las concentraciones dadas se entienden para cada metal de transición individual.

Para todas las composiciones arriba descritas, o bien la composición con una tasa incrementada de absorción de oxígeno o la composición con tasa incrementada de oxo-biodegradabilidad, o la composición con propiedades de eliminación de oxígeno, pueden añadirse otros componentes. Ejemplos de otros componentes que pueden añadirse adecuadamente, son estabilizadores para aumentar la procesabilidad y adaptar el tiempo de vida del polímero que contiene carbono oxidable.

Una clase de estabilizadores que pueden añadirse es la clase de antioxidantes primarios como antioxidantes fenólicos y aminas aromáticas. Ejemplos de estos antioxidantes primarios son: 2,6-di-t-butil-4-metilfenol, 2,6-di-t-butil-4-etilfenol, ácido benzenopropanoico, éster 3,5-bis(1,1-dimetiletil)-4-hidroxi-octadecílico, 2,2'-metilenobis-(6-t-butil-4-metilfenol), 2,2'-metilenobis-6-(3-metilciclohexil)-p-resol, 4,4'-butilidenobis-(6-t-butil-3-metil-fenol), tereftalato de bis-(2-t-butil-4-metil-6-(3-t-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)-fenil), 1,1,3-tris-(2-metil-4-hidroxi-5-p-butil-fenil)-butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil-benceno, éster 3,3-bis(3-t-butil-4-hidroxifenil)-etilénico de ácido butírico, 1,3,5-tris(3',5'-di-t-butil-4'-hidroxibencil)-s-triazina-2,4,6-(1H,3H,5H)triona, isocianurato de 1,3,5-tris(4-t-butil-2,6-dimetil-3-hidroxi-bencilo), éster del ácido 3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-fenil)-propiónico con isocianurato de 1,3,5-tris-(2-hidroxi-etilo), tetrakis-[metileno-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaamato)]-metano, N,N'-hexametileno-bis-(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinaamida, 3,9-bis(1,1-dimetil-2-(β-(3-t-butil-4-hidroxi-5-metil-fenil)-propionil-oxi)-etil)-2,4,8,10-tetraoxospiro, 2,2'-etilidenobis-(4,6-di-t-butilfenol), 4,4'-metilenobis-(2,6-di-t-butilfenol), propionato de tri-etilen-glicol-bis-3-(t-butil-4-hidroxi-5-metil-fenilo), propionato de 1,6-hexano-diol-bis-3-(3,5-di-t-butil-4-hidroxifenilo), hidroxianisol butilado, 2,6-di-t-butil-4-sec-butil-fenol, [2-propileno-ácido-2-isopentano-6-[(3-isopentano-2-hidroxi-5-isopentano-fenil)-etil]-4-metil-fenil-éster], [2-propileno-ácido-2-t-butil-6-[(3-t-butil-2-hidroxi-5-metil-fenil)-metil]-4-metil-fenil-éster], producto de reacción p-cresol/diciclopentadieno butilado, di-etil-éster del ácido 3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil-fosfórico, 2,5,7,8-tetra-

metil-2-(4',8',12'-tri-metil-tri-decil)-6-cromanol, N,N'-1,3-propanodiolbis(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-hidrocinnamida), bis[monoetil(3,5-di-t-butil-4-hidroxi-bencil)fosfonato de calcio, 4,4'-di-cumil-di-fenil-amina y polímero 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína.

Otra clase de estabilizadores que pueden añadirse es la clase de los antioxidantes secundarios como los fosfitos y los tioéteres. Ejemplos de estos antioxidantes secundarios son: fosfito de trisnonylfenilo, fosfito de tris-(2,4-di-t-butilfenilo), fosfito de 2,2-metileno-bis-(4,6-di-t-butil-fenil)-octilo, fluorofosfito de 2,2'-etilidenobis-(4,6-di-t-butilfenilo), fosfito de bis-(2,4-di-terc-butil-6-metilfenil)etilo, fosfito de 2,4,6-tri-t-butilfenil-2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, difosfito de diestearil-pentaeritritol, di-fosfito de tetrakis-(2,4-di-terc-butil-fenil)-4,4'-bi-fenileno, difosfito de bis-(2,4-di-t-butilfenil)-pentaeritritol, di-fosfito de bis-(2,6-di-t-butil-4-metil-fenil)-pentaeritritol, difosfito de bis-(2,4-dicumilfenil)-pentaeritritol, 1,3-bis-(difenilfosfina)-2,2-dimetil-propano, fosfito de 2,2',2''-nitrito-trietil-tris[3,3',5,5'-tetraterc-butil-1,1'-bifenil-2,2'-dílo], tioldipropionato de dilaurilo, tioldipropionato de di-miristilo, tioldipropionato de diestearilo, disulfuro de diestearilo y tetrakis-(β-lauriltiopropionato de pentaeritritilo).

Para regular el periodo de vida en condiciones de exteriores, pueden añadirse al polímero que contiene carbono oxidable estabilizadores UV como absorbedores UV y estabilizadores de aminas impedidas (HALS). Ejemplos de los absorbedores UV son hidroxi-benzofenonas tales como 2-hidroxi-4-n-octoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-n-dodeciloxibenzofenona; hidroxi-benzotriazoles como: 2-(2'-hidroxi-3'-t-butil-5'-metilfenil)-5-clorobenzotriazol, 2-(2-hidroxi-5-t-octilfenil)-benzotriazol, bis[2-hidroxi-5-t-octil-3-(benzotriazol-2-il)fenil]metano, 2-[2-hidroxi-3,5-di(1,1-dimetilbencil)fenil]-2H-benzotriazol y otros tipos como las oxalanilidas, hidroxibenzoatos, difenilacrilatos e hidroxitriazinas. Ejemplos de los estabilizadores HALS son: compuestos que contienen piperidil-, piperidinil- o piperazinona alquil-sustituídos tales como por ejemplo 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol, malonato de bis-(1,2,2,6,6-pentametilpiperidil)-(3',5'-di-terc-butil-4'-hidroxibencil)-butilo, sebacato de di-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidilo), polímero de succinato de dimetilo con 4-hidroxi-2,2,6,6-tetrametil-1-piperidina-etanol, poli[[6-[(1,1,3,3-tetrametilbutil)amino]-s-triazina-2,4-diil][2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil]imino]hexametileno[(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino]], succinato de bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo), sebacato de bis-(1-octiloxi-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinilo), sebacato de bis-(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinilo), tetracarboxilato de tetrakis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)-1,2,3,4-butano, N,N'-bis-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidil)hexano-1,6-diamina, N-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, 2,2'-[(2,2,6,6-tetrametil-piperidinil)imino]-bis-[etanol], poli((6-morfolina-S-triazina-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)iminohexametileno-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino), 5-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-2-ciclo-undecil-oxazol, 1,1'-(1,2-etano-diil)-bis-(3,3',5,5'-tetrametil-piperazinona), 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaspiro(4,5)decano-2,4-diona, polimetilpropil-3-oxi-[4-(2,2,6,6-tetrametil)-piperidinil]-siloxano, 1,2,3,4-butano-tetra-carboxilzuur-1,2,3-tris(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-4-trideciléster, copolímero de alfa-metilestireno-N-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)maleimida y N-estearil-maleimida, N-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-N-amino-oxamida, 4-acriloloxi-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidina, mixturas de ésteres de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol y ácidos grasos y 1,5,8,12-tetrakis[2',4'-bis(1'',2'',6'',6''-pentametil-4''-piperidinil(butil)amino)-1',3',5'-triazin-6'-il]-1,5,8,12-tetraazadodecano.

La composición de acuerdo con la invención podría contener adicionalmente: cargas, otros componentes degradables, fotoiniciadores y pigmentos. Preferiblemente, todos estos componentes tienen un tamaño de partícula inferior a la malla 150. Las cargas pueden seleccionarse de los carbonatos inorgánicos, carbonatos sintéticos, talco, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio, tierra de diatomeas, mica, sílices naturales o sintéticas y arcillas calcinadas o mixturas de las mismas. Un ejemplo de un fotoiniciador es benzofenona. Ejemplos de otros componentes degradables son almidón o poli(ácido láctico), poli(caprolactona), poli(hidroxibutirato y/o valerato), y poli(adipato de etileno). Ejemplos de pigmentos son negro de carbono y dióxido de titanio.

La invención se demuestra a continuación por medio de una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos sustentan el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no está limitada a las realizaciones específicas que se muestran en los ejemplos.

#### Parte experimental

##### Preparación del catalizador

1-Fenil-1,2-propanodiona, formiato de metil-benzoilo y acetato de cobalto se adquirieron de Aldrich y se utilizaron tal como se recibieron. 12,13-tetracosadiona, 2-oxo-2-fenilacetato de octadecilo, 6,7-dioxododecanodioato de dimetilo, 1-feniltridecano-1,2-diona, poli-suberdicetona y 1,2-bis(4-butilfenil)-1,2-etanodiona se prepararon de acuerdo con los procedimientos siguientes.

##### 12,13-Tetracosadiona

Se preparó 12,13-tetracosadiona en un proceso de dos pasos. En el primer paso, se preparó 13-hidroxi-12-tetracosanona, que se utilizó en el segundo paso como material de partida para preparar a partir de ella la 12,13-tetracosadiona.

##### *Paso 1: Preparación de 13-hidroxi-12-tetracosanona*

A una solución de 6,27 g de dodecanal y 10 ml de etanol (99,8%), se añadieron 458 mg de cloruro de tiazolio y 1,4 ml de trietilamina. Mientras se agitaba, la mezcla de reacción se calentó a 80°C, bajo una corriente lenta de nitrógeno. Después de 2,5 h, se vertió la solución etanólica en 15 ml en agua enfriada con hielo, con lo que precipitó 13-hidroxi-12-tetracosanona y pudo aislarse por filtración. Finalmente, este producto se recrystalizó en 15 ml de etanol. Después de filtración, la 13-hidroxi-12-tetracosanona se lavó 3 veces con 4 ml de etanol enfriado con hielo.

*Paso 2: Preparación de 12,13-tetracosadiona*

Se añadieron lentamente 870 mg de Br<sub>2</sub> a una mezcla de 2 g de 13-hidroxi-12-tetracosanona como se obtuvo en el paso 1, 20 ml de diclorometano y 10 ml de agua, mientras se agitaba enérgicamente a la temperatura ambiente (23°C). Después de 1,5 horas, se separó la capa orgánica y se lavó con 10 ml de agua. Finalmente, se secó la capa orgánica sobre NaSO<sub>4</sub>, después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida y se aisló la 12,13-tetracosadiona.

2-Oxo-2-fenilacetato de octadecilo

Una solución de 5,6 g de alcohol estearílico, 3,4 g de ácido benzoilfórmico, 0,28 g de ácido p-toluenosulfónico monohidratado y 250 ml de tolueno, se calentó a reflujo con eliminación azeotrópica del agua. Después de 24 horas se eliminó el disolvente a presión reducida. Para purificar el producto, la mezcla bruta se cromatógrafió utilizando una columna de gel de sílice y, como eluyente, acetato de etilo/heptano (50:50).

6,7-Dioxododecanodioato de dimetilo

Se preparó 6,7-dioxododecanoato de dimetilo en un proceso de dos pasos. En el primer paso se preparó 6-hidroxi-7-oxododecanodioato, que se utilizó en el segundo paso como material de partida para preparar a partir de él el 6,7-dioxododecanodioato de dimetilo.

*Paso 1: Preparación de 6-hidroxi-7-oxododecanodioato de dimetilo*

A una solución de 3 g de 6-oxohexanoato y 10 ml de etanol (99,8%), se añadieron 280,6 mg de cloruro de tiazolio y 0,87 ml de trietilamina. Mientras se agitaba, la mezcla de reacción se calentó a 80°C bajo una corriente lenta de nitrógeno. Después de 2,5 horas, se vertió la solución etanólica en un embudo de separación, que contenía 15 ml de agua/20 ml de diclorometano. La capa orgánica se lavó dos veces, con 10 ml de bicarbonato de sodio saturado y 10 ml de agua, respectivamente. Finalmente, la capa orgánica se secó sobre NaSO<sub>4</sub>, después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida y se aisló 6-hidroxi-7-oxododecanodioato de dimetilo.

*Paso 2: Preparación de 6,7-dioxododecanodioato de dimetilo*

Se añadieron lentamente 731 mg de Br<sub>2</sub> a una mezcla de 1,2 g de 6-hidroxi-7-oxododecanodioato de dimetilo como se obtuvo en el paso 1, 20 ml de diclorometano y 10 ml de agua mientras se agitaba enérgicamente a la temperatura ambiente. Después de dos horas, se separó la capa orgánica y se lavó con: 10 ml de agua, dos veces con 10 ml de tiosulfato de sodio (100 mM) cada vez, 10 ml de bicarbonato de sodio y la última vez con 10 ml de agua, respectivamente. Por último, la capa orgánica se secó sobre NaSO<sub>4</sub>, después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida y se aisló 6,7-dioxododecanodioato de dimetilo.

1-Feniltridecano-1,2-diona

Se preparó 1-feniltridecano-1,2-diona en un proceso de dos pasos. En el primer paso, se preparó una mezcla de 2-hidroxi-1-feniltridecano-1-ona y 1-hidroxi-1-feniltridecano-2-ona.

*Paso 1: Preparación de una mezcla de 2-hidroxi-1-feniltridecano-1-ona y 1-hidroxi-1-feniltridecano-2-ona*

Se mezclaron 7,96 g de benzaldehído con 4,6 g de dodecanal en 100 ml de etanol bajo N<sub>2</sub>. La reacción se inició por la adición de cloruro de tiazolio y trietilamina. La mezcla se agitó durante 16 horas a 80°C. Mientras se enfriaba la mezcla de reacción a la temperatura ambiente, se formó un precipitado que se aisló por filtración. El filtrado se extrajo 3 veces con 50 ml de diclorometano. La capa orgánica se lavó con 30 ml de bicarbonato saturado y 30 ml de salmuera, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró (3,6 g). Los productos se purificaron por cromatografía en columna utilizando una columna de gel de sílice y, como eluyente, heptano/acetato de etilo (9:1), dando un aceite incoloro.

*Paso 2: Preparación de 1-feniltridecano-1,2-diona*

Se obtuvo 1-feniltridecano-1,2-diona a partir de los productos purificados obtenidos en el paso 1 por oxidación, siguiendo el mismo procedimiento que se describe en el paso 2 para la preparación de 12,13-tetracosadiona.

Poli-suberdicetona

Se preparó poli-suberdicetona en un proceso de 3 pasos. En el paso 1, se sintetiza suberaldehído, seguido por la reacción para dar poli-suberhidroxacetona y a partir de ella la oxidación a poli-suberdicetona.

*Paso 1: Síntesis de suberaldehído*

Se añadieron gota a gota 262 ml de NaIO<sub>4</sub> acuoso a una suspensión agitada enérgicamente de 105 g de gel de sílice de grado cromatográfico en 500 ml de diclorometano, con lo cual se formó una suspensión blanca. Se añadió a la suspensión una solución de 6,1 g de cis-1,2-ciclo-octanodiol en 100 ml de diclorometano. La mixtura de reacción se agitó durante una noche a la temperatura ambiente, después de lo cual se filtró la mixtura, y se lavó el residuo 3 veces con 100 ml de diclorometano. Finalmente, se secó el filtrado sobre NaSO<sub>4</sub>, después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida.

*Paso 2: Síntesis de poli-suberhidroxiketona*

Se disolvieron 210 mg de cloruro de tiazolio en 15 ml de etanol (99,8%), después de lo cual se añadieron 474 µl de trietilamina. Se añadió gota a gota a la mixtura de reacción una solución de 2 g de suberaldehído obtenido en el paso 1 en 15 ml de diclorometano. Mientras se agitaba, la mixtura de reacción se calentó a 80°C durante 6 horas bajo una corriente lenta de nitrógeno. Después de 16 horas de agitación a la temperatura ambiente, se vertió la solución etanólica en un embudo de separación que contenía 20 ml de agua/100 ml de diclorometano. La capa orgánica se lavó con 20 ml y 20 ml de salmuera, respectivamente. Finalmente, la capa orgánica se secó sobre NaSO<sub>4</sub>, después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida.

*Paso 3: Síntesis de poli-suberdicetona*

La poli-suberdicetona se obtuvo por oxidación de la poli-suberhidroxiketona siguiendo el mismo procedimiento que se ha descrito en el paso 2 para la preparación de 12,13-tetracosadiona.

1,2-Bis(4-butilfenil)-1,2-etanodiona*Paso 1: Síntesis de 1,2-bis(4-butilfenil)-2-hidroxi-1-etanona*

A una solución de 159 mg de catalizador de tiazolio en 5 ml de etanol se añadieron 2,06 ml de 4-butilbenzaldehído y 0,47 ml de trietilamina. La mixtura de reacción se agitó durante una noche a 80°C, después de lo cual se enfrió a la temperatura ambiente. El etanol se eliminó por evaporación a vacío y el producto se disolvió en diclorometano. La capa orgánica se lavó con bicarbonato saturado y salmuera, se secó sobre sulfato de sodio, se filtró y se concentró. El producto se purificó por cromatografía en columna con una columna de gel de sílice y, como eluyente, pentano/acetato de etilo (9:1).

*Paso 2: Síntesis de 1,2-bis(4-butilfenil)-1,2-etanodiona*

Se disolvieron 641 mg de CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O en 1,28 ml de agua, después de lo cual se añadieron 0,67 ml de piridina (cambio de color de azul a púrpura). Subsiguientemente, se añadieron 500 mg de 1,2-bis(4-butilfenil)-2-hidroxi-1-etanona, y la mixtura resultante se calentó a 100°C. La mixtura de reacción se diluyó con CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> y la capa orgánica se extrajo con HCl 1M (aq) y salmuera (aq., saturada). Finalmente, la capa orgánica se secó sobre NaSO<sub>4</sub>, después de lo cual se eliminó el disolvente a presión reducida.

Preparación de compuestos PP mezclados en disolvente

Se añadieron diferentes catalizadores a un polvo de polipropileno (PP isotáctico con una viscosidad en solución en decalina a 135°C de 1,58 dg/ml) por mezcla en disolvente (añadiendo los catalizadores como una solución, seguido por evaporación del disolvente).

Ejemplos I-V y Experimentos Comparativos A-B:Determinación de la efectividad de los catalizadores sobre la tasa de absorción de oxígeno del PP

Se determinó la efectividad de los catalizadores sobre la tasa de absorción de oxígeno de los compuestos de PP. En un vaso de 65 ml, al cual estaba conectado un transductor de presión, se puso en contacto 1 gramo de polvo de polímero que comprendía el catalizador, con una atmósfera que contenía 100% de oxígeno. Se registró la caída de presión en el vaso a 50°C. A partir de la caída de presión, se calculó la absorción de oxígeno.

Como medida de la actividad del catalizador, se determinó el tiempo para una absorción de oxígeno de 50 mmol/kg. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

En el Experimento Comparativo A, no se añade al polímero ningún catalizador o cocatalizador. El tiempo determinado es por consiguiente el tiempo necesario para que el polímero no catalizado absorba la cantidad dada de oxígeno.

Tabla 1

Ejemplo	Catalizador	Cantidad (% p)	Cocatalizador	Cantidad (% p)	Tiempo para una absorción de oxígeno de 50 mmol/kg (horas)
I	1-Fenil-1,2-propanodiona	1	Octanoato de potasio	0,25	25
II	Benzoilformiato de metilo	1	Octanoato de potasio	0,25	135
III	12,13-tetracosadiona	1			50
IV	acetato de octadecil-2-oxo-2-fenilo	1	Octanoato de potasio	0,25	175
V	6,7- dioxododecanodio-ato de dimetilo	1	Octanoato de potasio	0,37	35
VI	1,2-bis(4-butilfenil) - 1,2-etanodiona	1	Octanoato de potasio	0,25	75
VII	1-feniltridecano-1,2-diona	1	Octanoato de potasio		35
A	-	-	-	-	>1000
B	Acetato de cobalto	0,1			>120

5 Los ejemplos y experimentos comparativos demuestran claramente la capacidad de absorción de oxígeno de las composiciones de acuerdo con la invención. Adicionalmente, los mismos demuestran claramente la eficiencia mejorada que puede obtenerse por adición de un cocatalizador de acuerdo con la invención. Adicionalmente, se demuestra que el uso de ciertos componentes que contienen al menos un resto 1,2-dioxo, da incluso como resultado que las propiedades de eliminación de oxígeno de la composición sean más eficientes, es decir, que la absorción de oxígeno es mayor, en comparación con el uso de un compuesto de cobalto como catalizador de oxidación.

#### Ejemplo VIII y Experimentos Comparativos C-D

10 Para algunas muestras después de 5 días (120 horas) en oxígeno a 50°C, se midió la viscosidad en solución en decalina a 135°C. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

La viscosidad en solución de las muestras no expuestas era 1,58 dg/ml. En el Experimento Comparativo C, no se añade al polímero catalizador o cocatalizador alguno. El tiempo determinado es por tanto el tiempo necesario para que el polímero sin catalizador absorba la cantidad dada de oxígeno.

15

Tabla 2

Ejemplo	Catalizador	Cantidad (% p)	Cocatalizador	Cantidad (% p)	Viscosidad de la solución (dg/ml) después de 5 días de exposición
VIII	1-Fenil-1,2-propanodiona	1	Octanoato de potasio	0,25	1,08
C	-	-	-	-	1,58
D	Acetato de cobalto	0,1	-	-	1,49

Del ejemplo VIII puede deducirse que la viscosidad de la composición de la invención, y por consiguiente el peso molecular del polipropileno, disminuye en alto grado. La disminución del peso molecular es una medida de la degradación del polímero.

#### Preparación de películas PP de eliminación de oxígeno

Diferentes catalizadores como los arriba descritos se mezclaron en fusión con polipropileno. La mezcladura se llevó a cabo a una temperatura del tambor de 190°C, una velocidad de rotación de 120 rpm y un tiempo de residencia de 3 minutos. Todos los experimentos se llevaron a cabo en atmósfera de nitrógeno. La información concerniente a estas muestras se da en la Tabla 3.

Todas las muestras se molieron en condiciones criogénicas. Los polvos resultantes se prensaron entre placas planas calientes para dar películas con un espesor de aproximadamente 200 micrómetros. Las condiciones de prensado eran: temperatura de las placas: 190°C, tiempo entre placas sin presión: 0,5 minutos, con presurización subsiguiente del sistema durante 2 minutos a 150 kN.

Estas películas se pusieron en un horno con tiro de aire (Binder FDL115) a 50°C. Con espectroscopia FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One), se midió el aumento de la absorbancia de carbonilo (absorbancia a 1713  $\text{cm}^{-1}$  menos la absorbancia a 1860  $\text{cm}^{-1}$ ) en función del tiempo de residencia en el horno. El tiempo hasta alcanzar esta absorbancia de carbonilo de 0,1 se toma como criterio de degradación. Este tiempo se menciona en la Tabla 3.

Tabla 3

Ejemplo	Catalizador	Cantidad (% p)	Cocatalizador	Cantidad (% p)	Tiempo (horas) hasta un aumento de la absorbancia de carbonilo de 0,1
E	-		-		>1500
F	-		Octanoato de potasio	0,76	>1500
IX	12,13- tetracosadiona	0,25			1250
X	12,13- tetracosadiona	0,5			1200
XI	12,13- tetracosadiona	1			1000
XII	12,13- tetracosadiona	0,5	Octanoato de potasio	0,25	1000
XIII	1-feniltridecano-1,2-diona	1	Octanoato de potasio	0,25	600
XIV	poli-suberdicetona	1	Octanoato de potasio	0,76	940

Preparación del copoliéster de eliminación de oxígeno

Un reactor de 2 l equipado con columna de destilación y agitador se cargó con 410 g de tereftalato de dimetilo, 290 g de 1,4-butanodiol, 550 g de un oligómero basado en óxido de propileno, 250 mg de tetrabutóxido de titanio y 150 mg de acetato de magnesio tetrahidratado.

Después de realizar tres purgas del reactor con nitrógeno, el contenido del reactor se calentó gradualmente a la presión atmosférica durante una hora a una temperatura de 150°C. Durante el calentamiento se agitó el contenido. El reactor se mantuvo a esta temperatura durante media hora y subsiguientemente se continuó calentando durante 2 horas a una temperatura de 220°C. El producto trans-esterificado así obtenido se polimerizó luego adicionalmente a 240°C a vacío (por debajo de 2 mbar) durante 180 minutos a una velocidad de agitación de 20 rpm. El producto polimerizado se retiró del reactor bajo presión de nitrógeno en forma de un cordón, se enfrió en agua, y se granuló en un peletizador.

Preparación de compuestos de copoliéster y polipropilenglicol

Se molieron los gránulos de copoliéster. A este polvo se añadieron como catalizador de oxidación diferentes componentes que contenían al menos un resto 1,2-dioxo por mezcla en disolvente (adición de los aditivos en forma de solución, seguida por evaporación del disolvente).

La efectividad del catalizador que contenía resto 1,2-dioxo se determinó también en polipropilenglicol (Mn2700) (PPG) en lugar del copoliéster. En este caso, el catalizador se mezcló directamente con el propilenglicol.

Ejemplos XV-XXI, XXII y Experimentos Comparativos G-H, J:Determinación de la efectividad de los catalizadores en el copoliéster y el polipropilenglicol

Se determinó la efectividad de los catalizadores sobre la tasa de absorción de oxígeno del polímero. En un vaso de 65 ml, al que estaba conectado un transductor de presión, se puso en contacto 1 gramo de polvo de polímero con una atmósfera que contenía 100% de oxígeno. Se registró la caída de presión en el vaso a 25 (para el copoliéster) o 30°C (para el polipropilenglicol). A partir de la caída de presión, se calculó la absorción de oxígeno.

Como medida de la actividad de los catalizadores, se determinó el tiempo para una absorción de oxígeno de 50 mmol/kg. Los resultados se muestran en la Tabla 4 para el copoliéster y la Tabla 5 para el polipropilenglicol (PPG).

Tabla 4: Efectividad de los catalizadores en el copoliéster a 25°C

Ejemplo	Catalizador	Cantidad de catalizador (% p)	Cocatalizador	Cantidad de cocatalizador (% p)	Tiempo para una absorción de oxígeno de 50 mmol/kg (minutos)
XV	1-Fenil-1,2-propanodiona	0,5	-		230
XVI	1-Fenil-1,2-propanodiona	1			130
XVII	1-Fenil-1,2-propanodiona	0,1	Octanoato de potasio	0,13	420
XVIII	1-Fenil-1,2-propanodiona	0,25	Octanoato de potasio	0,13	130
IXX	1-Fenil-1,2-propanodiona	0,5	Octanoato de potasio	0,06	100

XX	1-Fenil-1,2-propanodiona	0,5	Octanoato de potasio	0,13	45
XXI	2,3- Butanodiona	1	-		1300
G	-	-	-	-	>20,000
H	Acetato de cobalto	0,1			1000

Tabla 5: Efectividad de los catalizadores en PPG a 30°C

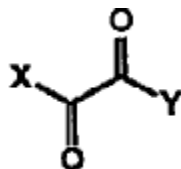
Ejemplo	Catalizador	Cantidad de catalizador (% p)	Cocatalizador	Cantidad de cocatalizador (% p)	Tiempo para una absorción de oxígeno de 50 mmol/kg (minutos)
XXII	2,3- Butanodiona	1,0	-		5000
J	Acetato de cobalto	0,1			>7000

5 Los ejemplos y experimentos comparativos demuestran claramente la capacidad de eliminación de oxígeno de las composiciones de acuerdo con la invención. Además, los mismos demuestran claramente la eficiencia mejorada que puede obtenerse por adición de un cocatalizador de acuerdo con la invención. Adicionalmente, demuestran que se pueden utilizar múltiples polímeros de acuerdo con la invención. Además, se demuestra que el uso de ciertos componentes que contienen al menos un resto 1,2-dioxo da uniformemente como resultado que las propiedades de eliminación de oxígeno de la composición sean más eficientes, es decir, la tasa de absorción de oxígeno es mayor, comparada con el uso de un compuesto de cobalto como catalizador de oxidación.

10

## REIVINDICACIONES

1.- Composición que contiene un polímero que contiene carbono y un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I:



Fórmula I

5 donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>; en la cual

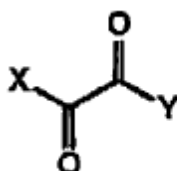
10 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo, independientemente uno de otro, seleccionado de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio

y en donde cualquiera de X o Y puede estar representando un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente, y en donde el polímero que contiene carbono es un poliéster saturado, polímero de hidrocarburo saturado, o una mezcla de cualquiera de los polímeros anteriores.

15 2.- Composición de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada porque la composición contiene adicionalmente una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio.

3.- Proceso para aumentar la tasa de absorción de oxígeno en una composición de polímero que comprende al menos el paso de añadir un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I como catalizador de oxidación a la composición de polímero:



Fórmula I

20 donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>; en donde

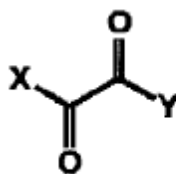
25 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino, o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio

y en donde cualquiera de X o Y puede estar representado un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente.

30 4.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque se añade una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo, o una sal de amonio.

5.- Proceso para aumentar la oxo-biodegradabilidad de un polímero que contiene carbono, método que comprende al menos el paso de añadir un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I como catalizador de oxidación al polímero que contiene carbono:



Fórmula I

donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>; en donde

5 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

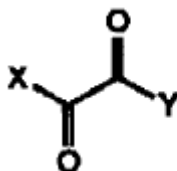
10 M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino, o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio y cualquiera de X o Y puede representar un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente y en donde el polímero que contiene carbono es una poliolefina saturada, polímeros que contienen enlaces éster, y polímeros que contienen enlaces amida, con exclusión de los poliésteres insaturados.

6.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque se añade una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio.

7.- Uso de la composición que puede obtenerse por el proceso de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6 para la preparación de un artículo con oxo-biodegradabilidad incrementada.

15 8.- Artículo con oxo-biodegradabilidad incrementada obtenido a partir de una composición que puede obtenerse por el proceso de acuerdo con la reivindicación 5 ó 6.

9.- Proceso para aumentar la tasa de eliminación de oxígeno de un polímero que contiene carbono, proceso que comprende al menos el paso de añadir un componente que contiene al menos un resto 1,2-dioxo de acuerdo con la fórmula I:



20

Fórmula I

donde X e Y son idénticos o diferentes uno de otro, y representan respectivamente:

X, Y: OR, SR, NR<sub>1</sub>R<sub>2</sub>, R, O<sup>-</sup>M<sup>+</sup>; en la cual

25 R, R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>: un grupo seleccionado independientemente uno de otro de los grupos constituidos por H, un grupo alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo arilo C<sub>6</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido, y un grupo arilalquilo C<sub>7</sub>-C<sub>20</sub> opcionalmente sustituido;

M<sup>+</sup>: un catión de metal alcalino o catión de metal alcalinotérreo, o un ion amonio

y en donde cualquiera de X o Y puede representar un residuo oligómero o polímero, que puede estar sustituido opcionalmente.

30 10.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizado porque se añade una sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o una sal de amonio.

11.- Proceso de acuerdo con la reivindicación 10, caracterizado porque la cantidad de sal de metal alcalino o sal de metal alcalinotérreo o sal de amonio está comprendida entre 0,2% en peso y 20% en peso.

12.- Uso de una composición obtenida por el proceso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9-10 en la preparación de un objeto para eliminación de oxígeno.

35 13.- Objeto para eliminación de oxígeno obtenido a partir de la composición que se obtiene por el proceso de acuerdo con la reivindicación 11.

14.- Objeto que contiene una capa de eliminación de oxígeno producido a partir de una composición que se obtiene por el proceso de acuerdo con la reivindicación 11.