



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 944**

51 Int. Cl.:
C08K 5/07 (2006.01)
C08L 23/12 (2006.01)
C08L 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07765043 .0**
96 Fecha de presentación : **04.07.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2038340**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **25.03.2009**

54 Título: **Proceso para mejorar la biodegradabilidad de un polímero.**

30 Prioridad: **11.07.2006 EP 06017792**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
14.04.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
14.04.2011

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, María Isabel**

ES 2 356 944 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).

DESCRIPCION

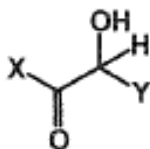
Proceso para mejorar la biodegradabilidad de un polímero.

La presente invención se refiere a un proceso para mejorar la biodegradabilidad de un polímero, más específicamente un proceso para mejorar la velocidad de oxobiodegradación de un polímero que contiene carbono. Es sabido que se añaden sustancias a los polímeros para promover su degradación, de manera que se desintegren y posteriormente se degraden en el medioambiente. En los últimos años, varias aplicaciones de estos sistemas han cobrado importancia para reducir la cantidad de residuos de plástico que se entierran en los vertederos y para volver a incorporar los polímeros basados en carbono al ciclo biológico ya sea en forma de compost, o bien esparciéndolos sobre la tierra después de la degradación. Las aplicaciones a corto plazo suponen una aplicación importante de los plásticos biodegradables (por ejemplo, envases para comida y cubiertas para vertederos), en las cuales el tiempo de vida del producto tiene que ser simplemente lo suficientemente prolongado como para proporcionar la vida útil y la vida eficaz apropiadas que requiere el usuario del producto. En el pasado, se ha conseguido cumplir este requisito mediante la adición de iones de metales de transición a los polímeros que contienen carbono, dichos iones de metales de transición promueven la oxidación y, de este modo, la degradación del polímero. Una desventaja de este método que utiliza catálisis de metales de transición para acelerar la absorción de oxígeno es que resulta inevitable que parte del metal de transición causará contaminación medioambiental. No es necesario mencionar que esto no es deseable.

Dicho método de la técnica anterior se encuentra en la patente US-5.350.783, en la cual se describe como se degradan los productos termoplásticos para obtener materiales de peso molecular bajo con una mayor biodegradabilidad en presencia de un agente promotor del compostaje. El agente promotor del compostaje se selecciona del grupo que consiste en agentes complejantes de metales no metálicos y agentes complejantes de metales metálicos no oxidantes. El agente promotor del compostaje se convierte en un oxidante activo en presencia de un compuesto metálico oxidante. Algunos ejemplos mencionados de agentes promotores del compostaje son beta-dicetonas (1,3-dicetonas) y beta-cetoésteres. El agente promotor del compostaje siempre necesita combinarse con un compuesto metálico oxidante. Algunos ejemplos del compuesto metálico oxidante son hierro, cobre, manganeso, cobalto, cerio, plata, cromo y níquel.

El objetivo de la presente invención es superar las desventajas mencionadas anteriormente y proporcionar un proceso para aumentar la velocidad de oxobiodegradación de un polímero que contenga carbono sin necesidad de utilizar metales nocivos para el medioambiente y alcanzar aun así velocidades de oxobiodegradación deseables y aceptables.

Este objetivo se alcanza proporcionando un proceso para aumentar la velocidad de oxobiodegradación de un polímero que contiene carbono, donde dicho proceso, de acuerdo con la reivindicación 1, comprende el paso de añadir, como un catalizador de oxidación, un componente que contenga al menos un grupo 1,2-oxohidroxi de acuerdo con la fórmula I



donde X e Y pueden ser idénticos o distintos entre sí, y representan, respectivamente:

X: OR, SR, NR₁R₂, R, O⁻M⁺;

Y: OR, SR, NR₁R₂, R;

R, R₁, R₂: un grupo que se selecciona de forma independiente uno de otro entre los grupos que consisten en H, un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido y un grupo arilalquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido;

M⁺ es un catión metálico alcalino o un catión metálico alcalinotérreo, o un ion amonio;

y donde X e Y se pueden unir entre sí para formar una estructura cíclica de al menos 5 átomos de carbono, y/o donde X o Y representan un residuo oligomérico o polimérico, el cual puede estar opcionalmente sustituido.

Preferentemente, X e/o Y son R, más preferentemente X e Y son R, aun más preferentemente, X e/o Y son un grupo arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido o un grupo arilalquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido; o X es un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido e Y es un grupo arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido. En otra realización preferida, X es OH. En otra realización preferida, X es un grupo alcoxi opcionalmente sustituido con 1-20 átomos de carbono e Y es un grupo arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido. En todavía otra realización preferida de la invención, X es O⁻M⁺, donde M⁺ representa un catión metálico alcalino o un catión metálico alcalinotérreo, o un ion amonio. Cuando

X e Y se unen entre sí para formar una estructura cíclica, entonces la estructura cíclica contiene preferentemente al menos 7 átomos de carbono.

Algunos ejemplos de sustituyentes de los grupos alquilo, arilo, alquilarilo o arilalquilo son grupos tales como halógenos, grupos amino, alcoholes, éteres, ésteres, cetonas, aldehídos, residuos polialquilenoxi, carboxilatos, anhídridos, amidas, ureas o uretanos.

Algunos ejemplos de residuos poliméricos son, por ejemplo, polietileno, polipropileno, poliestireno, óxido de polietileno, óxido de polipropileno, policarbonato, poliuretano o poliéster.

Preferentemente, desde el punto de vista de la procesabilidad, la composición de la presente invención contiene un componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi con un peso molecular de al menos 200 g/mol, más preferentemente al menos 350 g/mol, aun más preferentemente al menos 500 g/mol. El peso molecular del componente que contiene el grupo 1,2-oxohidroxi se expresa como el peso molecular promedio en número (Mn), según se determina por espectroscopía de masas. Más preferentemente, la composición de la presente invención contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi de acuerdo con la fórmula I descrita anteriormente, con un peso molecular de al menos 200 g/mol, más preferentemente al menos 350 g/mol y, aun más preferentemente, al menos 500 g/mol. Los componentes de peso molecular más bajo son menos preferidos, ya que son difíciles de utilizar en el proceso de mezcla.

En el caso que el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi sea ácido cítrico o ácido tartárico, preferentemente la composición estará esencialmente exenta de metales de transición, más preferentemente exenta de metales de transición. En el caso que el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi contenga un grupo 1,2-oxohidroxi según la fórmula I donde X sea OH, preferentemente la composición estará esencialmente exenta de metales de transición, más preferentemente exenta de metales de transición. La expresión "esencialmente exenta de metales de transición" significa aquí y en adelante que la concentración del metal de transición es menor de 10 ppm (partes por millón). Más preferentemente, la concentración del metal de transición es menor de 5 ppm y, aun más preferentemente, menor de 1 ppm, calculada en función del peso total de la composición. Más preferentemente, la composición está exenta de metal de transición.

La cantidad del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi puede variar dentro de unos intervalos bastante amplios y se puede seleccionar en función del tipo de aplicación para la cual se aplica la composición de la invención. El experto puede evaluar fácilmente mediante experimentación rutinaria la cantidad de dicho componente que conduce a unos resultados satisfactorios, dependiendo del tipo de aplicación seleccionada.

Preferentemente, la cantidad del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en la composición es de al menos el 0,001% en peso, preferentemente al menos el 0,01% en peso y, aun más preferentemente al menos el 0,05% en peso, calculada en función del peso total de la composición. Preferentemente, la cantidad del componente que contiene al menos un grupo 1,2-dioxohidroxi en la composición es menor del 80% en peso. Preferentemente, la cantidad del grupo 1,2-dioxo se encuentra entre el 0,1% en peso y el 50% en peso, más preferentemente esta cantidad se encuentra entre el 0,2% en peso y el 20% en peso. Cuando el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi se utiliza en el proceso como una mezcla madre, la cantidad del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en la mezcla madre se encuentra preferentemente entre el 2 y el 80% en peso. Cuando se describen intervalos numéricos en la presente, los límites inferior y superior se incluyen como parte del intervalo.

Como un experto entenderá por lo dicho anteriormente, también es posible utilizar más de un componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi. En tal situación, las cantidades mencionadas se refieren al total de los componentes que contienen al menos un grupo 1,2-oxohidroxi.

Los componentes adecuados que contienen al menos un grupo 1,2-oxohidroxi se pueden adquirir comercialmente o se pueden preparar de acuerdo con el siguiente método general. Los derivados 1-hidroxi-2-oxo se pueden preparar a partir de la condensación de los aldehídos apropiados utilizando cloruro de tiazolio como catalizador (H. Stetter y H. Kuhlmann, "Acyloin condensation by thiazolium ion catalysis", Organic Syntheses, Coll. Vol. 7, pág. 95 (1990); Vol. 62, pág. 170 (1984)).

El polímero que contiene carbono es un polímero que contiene carbono oxidable, excluidos los poliésteres insaturados. No solo los homopolímeros son adecuados para utilizar en la presente invención, sino que también se pueden utilizar copolímeros y mezclas de homo- y/o copolímeros adecuados. El polímero utilizado se determinará generalmente según sea el uso que se tenga previsto para la composición polimérica final.

Más preferentemente, el polímero que contiene carbono es un polímero que se puede degradar en un entorno al aire libre, principalmente a través de un mecanismo de oxidación, para obtener, después de completar la oxobiodegradación, fundamentalmente dióxido de carbono y agua. Los polímeros preferidos son poliolefinas saturadas, por ejemplo, polietileno de densidad muy baja, polietileno de densidad baja, polietileno lineal de densidad baja, polietileno de densidad elevada, polipropileno y sus copolímeros; (co)polímeros de estireno y sus mezclas con polímeros poliinsaturados; polímeros insaturados tales como caucho de polidieno, 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 en bloque, por ejemplo, estireno-butadieno-estireno (SBS); polímeros que contienen enlaces éster, por ejemplo, tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, tereftalato succinato de polibutileno, (co)polímeros polilácticos de tereftalato adipato de polibutileno, policaprolactona, polihidroxialcanoatos (como polihidroxibutirato), poliésteramidas; polímeros que contienen enlaces amida, por ejemplo, poliamida 6, poliamida 66, poliamida 46; polímeros que contienen enlaces éter, como polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrahidrofurano y mezclas; y copolímeros en bloque de cualquiera de los polímeros anteriores. Más preferentemente, se utiliza polietileno de baja densidad, polietileno lineal de baja densidad, polietileno de densidad elevada, polipropileno y sus copolímeros; (co)polímeros de estireno y sus mezclas con polímeros poliinsaturados.

Resulta conveniente y operacionalmente preferible preformar un concentrado (denominado "mezcla madre") del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en un polímero que contiene carbono adecuado. Este polímero que contiene carbono en la mezcla madre puede ser el mismo que el polímero que contiene carbono al cual se tiene que añadir, sin embargo, también es posible añadir el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi a otro tipo de polímero que contiene carbono distinto del polímero que contiene carbono de la composición final prevista. La "mezcla madre", que comprende el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi y el polímero que contiene carbono, se puede añadir al polímero que contiene carbono de la composición final mediante cualquier método adecuado conocido por el experto en la técnica. Algunos ejemplos de técnicas adecuadas son extrusión, mezcla y mezcla en seco.

La concentración requerida del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en el polímero que contiene carbono final se puede alcanzar mediante dilución, por consiguiente, mediante la adición de tanta mezcla madre al polímero que contiene carbono final como sea necesaria para alcanzar la concentración deseada del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en el polímero que contiene carbono final. El experto en la técnica puede calcular fácilmente, una vez conozca la "carga" de la mezcla madre, la cantidad de mezcla madre necesaria para alcanzar el nivel deseado del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en la composición final. El término "carga" de la mezcla madre significa la cantidad del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi presente en el polímero que contiene carbono que se utiliza para preparar la mezcla madre. Normalmente, la carga se expresa como un porcentaje en peso. La expresión "composición final" significa aquí y en adelante la composición que contiene el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi y el polímero que contiene carbono. Cuando se utiliza una mezcla madre en la cual se utiliza otro tipo de polímero que contiene carbono distinto al polímero que contiene carbono que necesita ser activado por el catalizador de oxidación, la cantidad de polímero que contiene carbono de la mezcla madre se incluye en el cálculo de la composición final.

Además del "método de la mezcla madre" para preparar la composición, también existen otros métodos y generalmente son conocidos por los expertos en la técnica. También es posible mezclar el polímero que contiene carbono con el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi en la cantidad deseada desde el principio, en contraposición al método de la mezcla madre, en el cual se prepara en primer lugar una composición, la "mezcla madre", con una cantidad más elevada del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi de la que se desea tener finalmente en la composición polimérica. El paso de mezcla mencionado anteriormente se puede llevar a cabo como un paso separado o como un paso dentro del proceso de fabricación de un artículo de la composición polimérica.

Otro método para preparar la composición polimérica consiste en la "mezcla con disolvente" del componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi con el polímero que contiene carbono. La mezcla con disolvente es especialmente adecuada para componentes con grupos 1,2-oxohidroxi que tengan un peso molecular relativamente bajo.

La mezcla, ya sea mediante el "método de la mezcla madre" o mediante el "método directo", se puede llevar a cabo en el equipo generalmente conocido en la técnica, tal como por ejemplo extrusoras y mezcladoras. La mezcla puede producirse como una mezcla por fusión, es decir, la mezcla tiene lugar por encima del punto de fusión del polímero que contiene carbono pero por debajo de su temperatura de descomposición.

Los inventores han descubierto que, en el proceso de acuerdo con la invención, la velocidad de oxobiodegradación aumenta mediante la adición de una sal metálica alcalina o una sal metálica alcalinotérrica o una sal de amonio, que actúa como cocatalizador, a la composición que comprende el polímero que contiene carbono y el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi. La invención se refiere a un proceso de acuerdo con la invención, donde el proceso comprende el paso de añadir una sal metálica alcalina, una sal metálica alcalinotérrica o una sal de amonio a la composición que comprende el polímero que contiene carbono y el componente que contiene un grupo 1,2-oxohidroxi.

También es posible dentro del alcance de la presente invención, utilizar una combinación de dos o más cocatalizadores. La composición comprende un polímero que contiene carbono, al menos un componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi y al menos una sal metálica alcalina o una sal metálica alcalinotérrica o una sal de amonio, que actúa como cocatalizador.

Algunos ejemplos de aniones adecuados en estas sales son carboxilato, nitrato, borato, halogenuro, sulfato, sulfato o hidróxido. Preferentemente, la sal metálica alcalina o la sal metálica alcalinotérrica es una sal de K, Li o Na, más preferentemente, un carboxilato de K, Li o Na, aun más preferentemente, un carboxilato de K.

5 Generalmente, los carboxilatos que se pueden utilizar de forma adecuada en esta realización preferida de la invención serán carboxilatos que tienen entre 2 y 50 átomos de carbono. Algunos ejemplos de carboxilatos adecuados que se pueden utilizar en esta realización preferida de la presente invención son, por ejemplo, propionato, acetato, etilhexanoato, lactato o butirato. Otro tipo de carboxilatos adecuados son los aniones de ácidos grasos, ya sean de ácidos grasos saturados, mono- o poliinsaturados. Algunos ejemplos adecuados son estearatos, palmitatos, linoleatos, linolenatos y oleatos. Preferentemente, se utilizan carboxilatos que tengan al menos 4 átomos de carbono. 10 Preferentemente, los carboxilatos tienen menos de 40 átomos de carbono. Más preferentemente, los carboxilatos tienen entre 6 y 32 átomos de carbono. Dentro de este intervalo, se alcanza el equilibrio más favorable entre la facilidad del proceso de mezcla y la eficiencia del cocatalizador.

15 Preferentemente, la cantidad de sal metálica alcalina o sal metálica alcalinotérrica o sal de amonio, en el caso que se encuentre presente, en la composición es de al menos el 0,001% en peso, preferentemente al menos el 0,01% en peso y, aun más preferentemente, al menos el 0,1% en peso, calculada como la sal con relación al peso total de la composición. Preferentemente, la cantidad de sal metálica alcalina o sal metálica alcalinotérrica o sal de amonio en la composición es menor del 80% en peso, más preferentemente menor del 50% en peso. Un intervalo muy favorable es entre el 0,1 y el 50% en peso, más preferentemente entre el 0,2% en peso y el 10% en peso.

20 El cocatalizador se puede añadir de la misma manera y utilizando los mismos métodos que se han descrito anteriormente para la adición del catalizador de oxidación al polímero.

En realizaciones específicamente preferidas de la invención, la composición obtenida mediante el proceso de la invención está esencialmente exenta de cobalto, más preferentemente exenta de cobalto. La expresión “esencialmente exenta de cobalto” significa aquí y en adelante que la concentración de cobalto es menor de 10 ppm (partes por millón). Preferentemente, la concentración de cobalto es menor de 5 ppm y, aun más preferentemente, menor de 1 ppm, calculada en función del peso total de la composición. Aun más preferentemente, la composición de la invención está esencialmente exenta de metales de transición, más preferentemente exenta de metales de transición. La expresión “esencialmente exenta de metales de transición” significa aquí y en adelante que la concentración del metal de transición es menor de 10 ppm. Preferentemente, la concentración del metal de transición es menor de 5 ppm y, aun más preferentemente, menor de 1 ppm, calculada en función del peso total de la composición.

30 Se pueden añadir estabilizantes para aumentar la procesabilidad y para adaptar el tiempo de vida del polímero que contiene carbono oxidable. Un tipo de estabilizantes que se pueden añadir son los antioxidantes primarios, como los antioxidantes fenólicos y las aminas aromáticas. Algunos ejemplos de estos antioxidantes primarios son: 2,6-di-*t*-butil-4-metilfenol, 2,6-di-*t*-butil-4-etilfenol, ácido bencenopropanoico, 4-hidroxi-octadecanoato de 3,5-bis(1,1-dimetiletilo), 2,2'-metileno-bis(6-*t*-butil-4-metilfenol), 2,2'-metileno-bis[6-(1-metilciclohexil)-*p*-cresol], 4,4'-butilideno-bis(6-*t*-butil-3-metilfenol), 35 tereftalato de bis(2-*t*-butil-4-metil-6-(3-*t*-butil-5-metil-2-hidroxi-bencil)fenilo), 1,1,3-tris(2-metil-4-hidroxi-5-*t*-butilfenil)butano, 1,3,5-trimetil-2,4,6-tris(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi-bencil)benceno, ácido butírico, éster 3,3-bis(3-*t*-butil-4-hidroxi-fenil)etilénico, 1,3,5-tris(3',5'-di-*t*-butil-4'-hidroxibencil)-s-triazina-2,4,6-(1*H*,3*H*,5*H*)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-hidroxietilo), 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-metilfenil)propionilo)etil)-2,4,8,10-tetraoxoespiro, 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-*t*-butilfenol), 4,4'-metileno-bis(2,6-di-*t*-butilfenol), bis-3-(*t*-butil-4-hidroxi-5-metilfenil)propionato de trietilenglicol, bis-3-(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi-fenil)propionato de 1,6-hexanodiol, hidroxianisol butilado, 2,6-di-*t*-butil-4-sec-butilfenol, 2-propilenato de 2-isopentano-6-[(3-isopentano-2-hidroxi-5-isopentano-fenil)etil]-4-metilfenilo, 2-propilenato de 2-*t*-butil-6-[(3-*t*-butil-2-hidroxi-5-metilfenil)metil]-4-metilfenilo, el producto de la reacción entre *p*-cresol y dicitlopentadieno 45 butilado, éster dietílico del ácido 3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi-bencilfosfórico, 2,5,7,8-tetrametil-2-(4',8',12'-trimetiltridecil)-6-cromanol, *N,N*-1,3-propandiilbis(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi-hidrocinaamida), bis[monoetil(3,5-di-*t*-butil-4-hidroxi-bencil)fosfonato de calcio, 4,4'-dicumildifenilamina y polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

Otro tipo de estabilizantes que se pueden añadir son los antioxidantes secundarios, como los fosfitos y los tioéteres. Algunos 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*-butilfenil)octilo, fluorofosfonito de 2,2'-etilideno-bis(4,6-di-*t*-butilfenilo), fosfito de bis(2,4-di-*tert*-butil-6-metilfenil)etilo, fosfito de 2,4,6-tri-*t*-butilfenil-2-butil-2-etil-1,3-propanodiol, difosfito de diestearilpentaeritritol, difosfonito de tetrakis-(2,4-di-*tert*-butilfenil)-4,4'-bifenileno, difosfito de bis(2,4-di-*t*-butilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,6-di-*t*-butil-4-metilfenil)pentaeritritol, difosfito de bis(2,4-dicumilfenil)pentaeritritol, 1,3-bis(difenilfosfino)-2,2-dimetilpropano, fosfito de trietiltris[3,3',5,5'-tetra-*tert*-butil-1,1'-bifenil-2,2'-diil]-2,2',2''-nitrilo, 55 tiodipropionato de dilaurilo, tiodipropionato de dimiristilo, tiodipropionato de diestearilo, disulfuro de diestearilo y tetrakis(β-lauriltiopropionato) de pentaeritritilo.

Para regular el tiempo de vida en condiciones al aire libre, se pueden añadir estabilizantes de UV como absorbentes de UV y estabilizantes de aminas impedidas (HALS, del inglés Hindered Amine Stabilizers) al polímero que contiene carbono oxidable. Algunos ejemplos de absorbentes de UV son hidroxibenzofenonas, como 2-hidroxi-4-*n*-octoxibenzofenona, 2-hidroxi-4-*n*-dodecilo-benzofenona; hidroxibenzotriazoles, 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]-2*H*-benzotriazol; y otros tipos, tales como oxalanilidas, hidroxibenzoatos, difenilacrilatos e hidroxitriazinas. Algunos ejemplos de los estabilizantes HALS son: compuestos que contienen grupos piperidilo, piperidinilo o piperazinona alquilsustituidos, por ejemplo: 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidona, 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol, (3',5'-di-*tert*-butil-4'-hidroxibencil)butilmalonato de bis(1,2,2,6,6-pentametilpiperidilo), 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-triazin-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)hexan-1,6-diamina, *N*-butil-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinamina, 2,2'-[(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)imino]bis[etanol], poli((6-morfolin-s-triazin-2,4-diil)(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino)hexametileno(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)imino), 5-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)-2-cicoundeciloxazol), 1,1'-(1,2-etandil)bis(3,3',5,5'-tetrametilpiperazinona), 8-acetil-3-dodecil-7,7,9,9-tetrametil-1,3,8-triazaespiro(4,5)decan-2,4-diona, polimetilpropil-3-oxi-[4-(2,2,6,6-tetrametilpiperidinil)siloxano, 1,2,3,4-butantetracarboxilato de 1,2,3-tris(1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidinil)-4-tridecilo, copolímero de *alfa*-metilestireno-*N*-(2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil)maleimida y *N*-estearilmaleimida, *N*-2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinil-*N*-aminooxamida, 4-acriloloxi-1,2,2,6,6-pentametil-4-piperidina, mezclas de ésteres de 2,2,6,6-tetrametil-4-piperidinol y ácidos grasos, 1,5,8,12-tetrakis[2',4'-bis(1'',2'',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 puede contener adicionalmente: rellenos, otros componentes biodegradables, fotoiniciadores y pigmentos. Preferentemente, todos estos componentes tienen un tamaño de partícula menor de malla 150. Los rellenos se pueden seleccionar entre carbonatos inorgánicos, carbonatos sintéticos, talco, hidróxido de magnesio, trihidrato de aluminio, tierra diatomácea, mica, sílices y arcillas calcinadas naturales o sintéticas o mezclas de estas. Un ejemplo de fotoiniciador es la benzofenona. Algunos ejemplos de otros componentes degradables son almidón o ácido poliláctico, policaprolactona, polihidroxibutirato y/o polivalerato, polietilenadipato. Algunos ejemplos de pigmentos son negro de carbón y dióxido de titanio.

La invención también se refiere a una composición que tiene una mayor velocidad de oxobiodegradación obtenida mediante el proceso de acuerdo con la invención. La invención se refiere además al uso de dicha composición para preparar un producto con una mayor velocidad de oxobiodegradación al producto obtenido con una mayor velocidad de oxobiodegradación.

Mediante el uso del proceso de acuerdo con la invención, el cual comprende al menos el paso de añadir un catalizador de oxidación al polímero que contiene carbono y opcionalmente añadir un cocatalizador, se puede obtener una composición que tiene una mayor velocidad de oxobiodegradación incluso en ausencia de un metal de transición que actúe como catalizador de degradación. La composición se puede utilizar de forma favorable para preparar un producto con una mayor velocidad de oxobiodegradación. Este tipo de productos se encuentra de forma favorable dentro del grupo de productos con un tiempo de vida controlado o limitado.

La expresión "tiempo de vida limitado" significa aquí y en adelante que el tiempo de vida del producto es menor de 2 años, preferentemente menor de 1 año. La expresión "tiempo de vida" significa aquí y en adelante el periodo de tiempo durante el cual las propiedades del producto todavía son suficientes como para que el producto cumpla su propósito. Preferentemente, las propiedades físicas siguen siendo suficientes durante su tiempo de vida. Que las propiedades sigan siendo "suficientes" quiere decir que el producto todavía puede cumplir el objetivo para el cual se fabricó, así por ejemplo, una bolsa de plástico que ya no sea suficientemente resistente para llevar la compra tendrá unas propiedades insuficientes. Preferentemente, la propiedad todavía es suficiente cuando el valor inicial se ha reducido al 80%, con lo cual la reducción es del 20%. La expresión "valor inicial" se refiere al valor de la propiedad en el momento en el que fabrica el producto. Así, cuando una bolsa de plástico está hecha de polietileno y la resistencia de la bolsa tiene un valor de 100, entonces la resistencia dejará de ser suficiente cuando la resistencia se reduzca a 79.

La velocidad de oxobiodegradación se puede determinar como la velocidad de oxidación. La velocidad de oxidación se puede determinar con diferentes métodos. Un método consiste en determinar la acumulación de los productos químicos con grupos carbonilo mediante espectroscopía FTIR (absorción a 1713 cm⁻¹ menos absorción a 1860 cm⁻¹) en función del tiempo de exposición a, por ejemplo, 50 °C. Como criterio para la velocidad de oxidación de un polímero, se puede utilizar el periodo de tiempo transcurrido hasta que la absorción de los grupos carbonilo alcanza un aumento de 0,1.

Otro método para determinar la velocidad de oxidación consiste en determinar la absorbancia de oxígeno de una composición en un sistema cerrado relleno con oxígeno en función del tiempo a, por ejemplo, 50 °C. Como criterio para la velocidad de oxidación de un polímero, se puede utilizar el periodo de tiempo transcurrido hasta que el polímero ha absorbido 50 mmol de oxígeno por kg de polímero.

El proceso para preparar un producto con una mayor velocidad de degradación comprende al menos los pasos de introducir en un molde una composición obtenida mediante el método de acuerdo con la invención, moldear la composición para obtener la forma deseada y retirar el producto formado del aparato. Se define un molde como un

aparato que da una forma particular a la composición. Algunos ejemplos de moldes son moldes de inyección de aire, de fusión, de extrusión y de película.

La presente invención se relaciona además con el uso de la composición obtenida mediante el método de acuerdo con la invención para preparar artículos con una mayor oxo-biodegradabilidad. Estos artículos se fabrican a partir de la composición obtenida mediante el método de acuerdo con la invención. Estos artículos tienen una mayor velocidad de oxobiodegradabilidad en comparación con artículos fabricados a partir de composiciones que no contienen un catalizador de oxidación y estos artículos no emiten al medioambiente metales nocivos para el medioambiente procedentes del catalizador de oxidación en comparación con otros materiales de la técnica previa.

La presente invención también se relaciona con los artículos que tienen una mayor oxo-biodegradabilidad obtenidos mediante el uso de la composición de acuerdo con la invención o a partir de la composición obtenida mediante el método de acuerdo con la invención. Los artículos de acuerdo con la invención pueden adoptar cualquier forma y, por lo tanto, no se limitan a una forma específica. La forma vendrá dictada generalmente por el uso del artículo. Algunos ejemplos sin carácter limitante de productos que se benefician de un tiempo de vida controlado o limitado son envases de alimentos, bolsas (para el pan, de la compra, de abono, de mensajería, de basura, para recoger los excrementos de los animales de compañía), botellas, cajas, contenedores, tazas, vasos y bandejas de plástico, películas (de inyección de aire, de fusión, de compresión, formadas por vía térmica, laminadas, de adhesión), cubertería, pajitas para las bebidas, películas agrícolas (películas de recubrimiento, películas de invernadero), cubiertas para vertederos, productos médicos e higiénicos (compresas de incontinencia para adultos, pañales, compresas para higiene femenina).

La invención se demostrará a continuación mediante una serie de ejemplos y ejemplos comparativos. Todos los ejemplos quedan amparados en el alcance de las reivindicaciones. Sin embargo, la invención no se limita a las realizaciones específicas mostradas en los ejemplos.

Parte experimental

Preparación de oxo-catalizadores

La benzoína, la hidroxilactona y el acetato de cobalto se adquirieron de Aldrich y se utilizaron tal y como se recibieron. La 13-hidroxi-12-tetracosanona, polihidroxiketona subérica y 1,2-bis(4-butilfenil)-2-hidroxi-1-etanona se prepararon de acuerdo con los procedimientos siguientes.

Preparación de 13-hidroxi-12-tetracosanona

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

Preparación de polihidroxiketona subérica

La polihidroxiketona subérica se sintetizó siguiendo un procedimiento de dos pasos. En el primer paso se sintetizó aldehído subérico, el cual se oxidó a polihidroxiketona subérica en el segundo paso.

Paso 1: Síntesis de aldehído subérico

Se añadieron gota a gota 262 ml de una solución acuosa de NaIO_4 a una suspensión agitada enérgicamente de 105 g de gel de sílice de calidad cromatográfica en 500 ml de diclorometano y se formó una suspensión blanca. Se añadió una solución de 6,1 g de cis-1,2-ciclooctanodiol en 100 ml de diclorometano a la suspensión. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a temperatura ambiente, a continuación la mezcla se filtró y el residuo obtenido se lavó 3 veces con 100 ml de diclorometano. Finalmente, el filtrado se secó con NaSO_4 y a continuación el disolvente se eliminó bajo presión reducida.

Paso 2: Síntesis de polihidroxiketona subérica

Se disolvieron 210 mg de cloruro de tiazolio en 15 ml de etanol (99,8%) y a continuación se añadieron 474 μl de trietilamina. Se añadió gota a gota a la mezcla de reacción una solución de 2 g del aldehído subérico obtenido en el paso 1 en 15 ml de diclorometano. La mezcla de reacción se calentó a 80 °C durante 6 h bajo una ligera corriente de nitrógeno manteniendo la agitación. Después de agitar durante 16 h a temperatura ambiente (23 °C), la solución etanólica se vertió en un embudo de extracción que contenía 20 ml de agua / 100 ml de diclorometano. La fase orgánica se lavó, respectivamente, con 20 ml y 20 ml de salmuera. Finalmente, la fase orgánica se secó con NaSO_4 y a continuación el disolvente se eliminó bajo presión reducida.

Síntesis de 1,2-bis(4-butilfenil)-2-hidroxi-1-etanona

5 Se añadieron 2,06 ml de 4-butilbenzaldehído y 0,47 ml de trietilamina a una solución de 159 mg de catalizador de tiazolio en 5 ml de etanol. La mezcla de reacción se agitó durante toda la noche a 80 °C y a continuación se enfrió a temperatura ambiente. Se eliminó el etanol mediante evaporación al vacío y se disolvió el producto en diclorometano. La fase orgánica se lavó con una solución saturada de bicarbonato y con salmuera, se secó con sulfato sódico, se filtró y se concentró. El producto se purificó mediante cromatografía en columna con una columna de gel de sílice utilizando como eluyente pentano / acetato de etilo (9:1).

Preparación de compuestos mezclados con disolvente

10 Se añadieron distintos catalizadores a polipropileno en polvo (PP isotáctico con una viscosidad en solución de decalina a 135 °C de 1,58 dg/) mediante una mezcla con disolvente (se añade el catalizador en forma de disolución y a continuación se evapora el disolvente) y se obtuvo un compuesto polimérico. El efecto de los catalizadores en la oxo-biodegradabilidad del PP se determinó como la eficacia en la velocidad de absorción de oxígeno.

Ejemplos I-III y experimentos comparativos A-B:Determinación de la eficacia de los catalizadores

15 Se determinó la eficacia de los catalizadores en la velocidad de absorción de oxígeno del PP. En un recipiente de 65 ml conectado a un transductor de presión, se puso en contacto 1 gramo de compuesto polimérico con una atmosfera que contenía el 100% de oxígeno. Se registró la caída de la presión en el recipiente a 50 °C. Se calculó la absorción de oxígeno a partir de la caída en la presión.

20 Se determinó el periodo de tiempo necesario para absorber una cantidad de oxígeno de 50 mmol/kg, como una medida de la actividad de los catalizadores. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

| Ejemplo | Catalizador | Cantidad (% en peso) | Cocatalizador | Cantidad (% en peso) | Tiempo (h) |
|---------|---|-------------------------|----------------------|-------------------------|---------------|
| I | Benzoína | 1 | Octanoato de potasio | 0,25 | 36 |
| II | Hidroxiacetona | 1 | Octanoato de potasio | 0,25 | 220 |
| III | 1,2-bis(4-butilfenil)-2-hidroxi-1-etanona | 1 | Octanoato de potasio | 0,25 | 220 |
| A | - | - | - | - | >1000 |
| B | Acetato de cobalto | 0,1 | | | >120 |

Los ejemplos y experimentos comparativos demuestran claramente una mayor capacidad de absorción de oxígeno en las composiciones de acuerdo con la invención.

25 Preparación de películas atrapadoras de oxígeno

30 Se mezclaron varios catalizadores por fusión con polipropileno. La mezcla se llevó a cabo a una temperatura de barril 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 bajo atmosfera de nitrógeno. En la Tabla 2 se muestra la información referente a estas muestras. El experimento comparativo C no contiene ningún catalizador ni cocatalizador. El experimento comparativo D solo contiene un cocatalizador y no contiene ningún catalizador.

Todas las muestras se trituraron bajo condiciones criogénicas. Los polvos resultantes se prensaron entre placas planas calientes para obtener películas con un grosor de aproximadamente 200 micrómetros. Las condiciones de prensado fueron las siguientes: temperatura de las placas: 190 °C, periodo de tiempo entre placas sin aplicar presión: 0,5 min, a continuación se prensa el sistema durante 2 minutos a 150 kN.

5 Estas películas se introdujeron en un horno con rejilla de ventilación (Binder FDL115) a 50 °C. Se midió el aumento de la absorbancia del carbonilo (absorbancia a 1713 cm^{-1} menos la absorción a 1860 cm^{-1}) en función del tiempo de residencia en el horno, mediante espectroscopía FT-IR (Perkin Elmer Spectrum One). En la Tabla 2 se menciona el periodo de tiempo necesario para alcanzar un aumento en la absorción del carbonilo de 0,1, como un criterio de degradación.

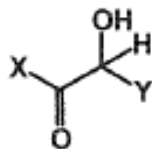
10 Tabla 2

| Ejemplo | Catalizador | Cantidad (% en peso) | Cocatalizador | Cantidad (% en peso) | Tiempo (h) |
|----------|---------------------------------|-------------------------|-------------------------|-------------------------|---------------|
| C | - | - | - | | >1500 |
| D | - | - | Octanoato de potasio | 0,76 | >1500 |
| Ejemplo* | 13-hidroxi-12- tetracosanona | 1 | | 0,76 | 1250 |
| Ejemplo | polihidroxi- cetona subérica | 0,4 | Octanoato de potasio | 0,6 | 800 |

* no pertenece a la invención

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para aumentar la velocidad de oxobiodegradación de un polímero que contiene carbono, el cual comprende al menos el paso de añadir un componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi de acuerdo con la fórmula I al polímero que contiene carbono, siempre que cuando X sea OH, la concentración de metal de transición en la composición sea menor de 10 ppm:



fórmula I

donde X e Y pueden ser idénticos o distintos entre sí, y representan, respectivamente:

X: OR, SR, NR₁R₂, R, O⁻M⁺;

Y: OR, SR, NR₁R₂, R;

R, R₁, R₂: un grupo que se selecciona de forma independiente uno de otro entre los grupos que consisten en H, un grupo alquilo C₁-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo arilo C₆-C₂₀ opcionalmente sustituido, un grupo alquilarilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido y un grupo arilalquilo C₇-C₂₀ opcionalmente sustituido;

M⁺ es un catión metálico alcalino o un catión metálico alcalinotérreo, o un ion amonio;

y donde X e Y se pueden unir entre sí para formar una estructura cíclica de al menos 5 átomos de carbono, y/o donde X o Y representan un residuo oligomérico o polimérico, el cual puede estar opcionalmente sustituido; y donde el polímero que contiene carbono es una poliolefina saturada, un (co)polímero de estireno y/o la mezcla de este con polímeros poliinsaturados, un polímero insaturado, un copolímero de polímeros insaturados con polímeros saturados, un copolímero en bloque, un polímero que contiene enlaces éster, un polímero que contiene enlaces amida, un polímero que contiene enlaces éter y mezclas y copolímeros en bloque de cualquiera de los polímeros anteriores; y donde el proceso comprende además el paso de añadir una sal metálica alcalina, una sal metálica alcalinotérrea o una sal de amonio a la composición.

2. Un proceso de acuerdo con la reivindicación 1 que se caracteriza por que el componente que contiene al menos un grupo 1,2-oxohidroxi tiene un peso molecular de al menos 200 g/mol.
3. Un proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-2 que se caracteriza por que la sal metálica alcalina o la sal metálica alcalinotérrea es una sal de K, Li o Na.
4. Una composición que se obtiene mediante el proceso de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3.
5. El uso de una composición de acuerdo con la reivindicación 4 para preparar un producto con una mayor velocidad de oxobiodegradación.
6. Un producto con una mayor velocidad de oxobiodegradación obtenido a partir de la composición de acuerdo con la reivindicación 4.