



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 356 354**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

C08K 5/5313 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05076115 .4**

96 Fecha de presentación : **27.10.1998**

97 Número de publicación de la solicitud: **1593705**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.11.2005**

54

Título: **Utilización de ácidos fosfónicos o fosfónicos orgánicos, o de óxidos, hidróxidos o de sales de ácidos carboxílicos de metales como estabilizadores térmicos para polihidroxicanoatos.**

30

Prioridad: **31.10.1997 US 63959 P**

73

Titular/es: **METABOLIX, Inc.**
21 Erie Street
Cambridge, Massachusetts 02139, US

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.04.2011

72

Inventor/es: **Pierre, Jean R. y**
Asrar, Jawed

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.04.2011

74

Agente: **Urizar Anasagasti, José Antonio**

ES 2 356 354 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

Utilización de ácidos fosfónicos o fosfónicos orgánicos, o de óxidos, hidróxidos o de sales de ácidos carboxílicos de metales como estabilizadores térmicos para polihidroxialcanoatos.

Esta invención se refiere en general a la estabilización térmica de composiciones de poliéster biodegradables y en particular de polihidroxialcanoatos de alto peso molecular (PHAs) conteniendo uno o más plastificantes. También se refiere al uso de tales composiciones en la producción de objetos/artículos conformados de PHA.

Antecedentes de la invención

Ha habido un interés considerable en estos últimos años en el uso de polímeros biodegradables para hacer frente a la preocupación sobre la acumulación de residuos de plástico. El potencial mercado mundial para polímeros biodegradables es enorme (> 10 B lbs/yr). Algunos de los mercados y las aplicaciones más susceptibles para el uso de tales biopolímeros involucran a aquellos que tienen solo, aplicaciones de uso corto, incluyendo el envasado, higiene personal, bolsas de basura, y otros. Estas aplicaciones, aunque poco adecuadas para el reciclaje, son ideales para la biodegradación a través de compostaje.

Los biopolímeros PHA son poliésteres producidos por numerosos microorganismos en respuesta a la limitación de nutrientes. El potencial comercial para PHA abarca muchas industrias, y se deriva ante todo de ciertas propiedades ventajosas que distinguen los polímeros PHA de polímeros derivados de petroquímicos y otros polímeros derivados de recursos renovables, es decir, excelente biodegradabilidad y/o capacidad de renovación natural comparadas los polímeros derivados de petroquímicos, e hidrofobicidad comparada a otros polímeros derivados de recursos renovables.

El uso y la aceptación generalizados de PHA, sin embargo, ha sido algo obstaculizado por ciertas propiedades físicas y químicas indeseables de estos polímeros. Por ejemplo, PHA es uno de los más termosensibles de todos los polímeros comercialmente disponibles. Como tal, se observa un ritmo espectacular de degradación de polímeros a temperaturas normalmente requeridas para el procesamiento convencional de PHA en productos finales tales como películas, recubrimientos, fibras etc. Una limitación adicional de la utilidad potencial de los polímeros PHA se refiere a la observación de que ciertas características tales como la ductilidad, flexibilidad y alargamiento del polímero disminuyen con el tiempo. Este rápido "envejecimiento" de ciertos productos derivados de PHA es inaceptable su vida útil prevista. El éxito de PHA como una alternativa viable a los polímeros derivados de petroquímicos y los polímeros no-PHA degradables, dependerá de nuevos enfoques para superar las dificultades únicas asociadas con el proceso del polímero PHA y con productos derivados de ellos.

Películas poliméricas con propiedades adecuadas para diversas aplicaciones han sido difíciles de preparar usando PHAs debido a sus características mecánicas frecuentemente inaceptables, por ejemplo una pobre resistencia en fase fundida, envejecimiento rápido, y fragilidad.

GB 2,243,327 enseña que polímeros PHA biodegradables, tales como el copolímero polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV), no pueden ser formados en películas delgadas mientras se mantiene la fuerza requerida y resistencia al desgarro para aplicaciones tales como una lámina posterior de un pañal. Este problema se abordó por la combinación de una película delgada de polímero termoplástico biodegradable en una hoja laminada con al menos una capa de un sustrato de fibra compuesto de fibras biodegradables. Sin embargo, una película moldeada de PHBV (6.5% HV) 20 - 24 micras de espesor cuando se lamina con un rayón no tejido mostró alargamiento a la rotura no menor de 10% en la dirección de máquina que fue menor que la de la porción rayón sola.

La Patente U.S. No. 4,880,592 revela un medio para conseguir una película PHBV aislada para aplicaciones de lámina posterior de pañal por coextrusión del PHBV entre dos capas de polímero sacrificial, por ejemplo poliolefinas, estirando, y orientando la película multicapa, y luego despojando las capas de poliolefina después de que el PHBV haya tenido tiempo de cristalizarse. La película PHBV es luego laminada a ya sean películas solubles en agua o películas insolubles en agua tales como PVDC u otras poliolefinas.

WO 94/00293 revela películas multicapa donde el componente PHBV puede ser coextruido como una capa interior rodeada por capas exteriores de películas (ej., películas biodegradables) para ser usado en la aplicación (ej., películas de pañales) de modo que las capas exteriores no son eliminadas de la capa PHBV. Permanecen como una parte integral de la película multicapa biodegradable.

EP 736,563 describe un proceso para producir películas moldeadas y sopladas de copolímeros PHBV que han sido compuestos con plastificantes, agentes de nucleación y/o otros aditivos. No se revelaron especificaciones del copolímero mas que un contenido de HV de 4 - 16%. Los pesos moleculares del polvo PHBV usados en los ejemplos se elevan hasta 520,000 antes de la composición y extrusión en pellets. En sus procesos revelados, películas de del compuesto PHBV fueron extruidos en una burbuja de apoyo preformada de resina EVA o LDPE con MFI menor que 2.5 g/10 min. WO 94/28061 describe gránulos de PHA plastificados con adipatos de poliéster. US 56 46 217 describe gránulos de PHA que comprenden un catalizador de transesterificación y un plastificante.

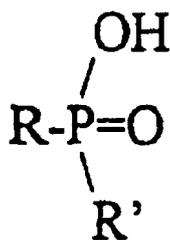
Así, intentos para utilizar PHAs en la producción de películas y otros objetos conformados han resultado generalmente en propiedades menos que deseables. Ha sido difícil, por ejemplo, desarrollar un proceso continuo para la producción de película que no dependa de la presencia de una mas capas de polímero no PHA con el fin de mejorar la procesabilidad y/o propiedades de la película. Se desea, por tanto, desarrollar métodos y composiciones útiles en la producción de artículos PHA conformados que tengan características mecánicas globales mejoradas como se requiere para las numerosas aplicaciones en las que los artículos resultantes de plástico son normalmente empleados. Además, se desea que los medios para producir productos PHA mejorados sean un proceso simple y rápido que sea fácilmente susceptible de producción a gran escala, donde los artículos PHA no requieren la presencia de materiales poliméricos no PHA para lograr un rendimiento de proceso y/o propiedades de productos aceptables.

Resumen de la invención

La presente invención describe el uso de ciertos compuestos como estabilizadores térmicos en composiciones de pellets que comprenden PHA, donde el Mw de PHA en los pellets es preferiblemente mayor que 470.000. Los pellets son producidos normalmente fundiendo polvo PHA que tiene un Mw mayor que 500,000, extruyendo un cordón del PHA fundido, enfriando y cristalizando el cordón extruido y cortando los cordones en pellets. Los pellets así producidos son adecuados para su uso en la producción de numerosos productos finales de PHA por extrusión, moldeado, recubrimiento, hilado y operaciones de calandrado, en particular contenedores y botellas extruidos moldeados por presión de líquido y estirados moldeados por presión de líquido, láminas calandradas y termoformadas y en general partes extruidas. Las composiciones de pellets son útiles particularmente en la producción de películas aisladas por soplado y moldeado como aquí se describe.

Las composiciones de pellets de PHA incluyen uno o más plastificantes de poliéster según la reivindicación 1.

Los estabilizadores térmicos comprenden compuestos que tienen la estructura general siguiente:



donde R' es R o OH, y R es un grupo C₁-C₃₀ saturado ramificado o no ramificado, un grupo C₂-C₃₀ insaturado ramificado o no ramificado, un grupo C₆-C₃₀ aromático, o un grupo cicloalifático C₆-C₃₀ saturado o insaturado. Los compuestos pueden contener uno o mas átomos O, N o S en las cadenas alquilo y puede opcionalmente ser sustituido con uno o mas grupos seleccionado de hidroxilo, halo, ácido carboxílico o éster, ciano, arilo, amino, hidroxilamino, mono-, di-, o trialquil amino o ácido fosfónico.

Ejemplos de estabilizadores térmicos adecuados de esta clase de compuestos conteniendo fósforo incluyen ácido ciclohexilfosfónico, ácido 1-ciclohexenilfosfónico, ácido 1-hidrociclohexenilfosfónico, ácido 1-hexanofosfónico, 1-hidroxietilideno-1, ácido 1-difosfónico, ácido dicitlohexilfosfónico y 2,4,4-(trimetilpentil) ácido ciclohexilfosfónico.

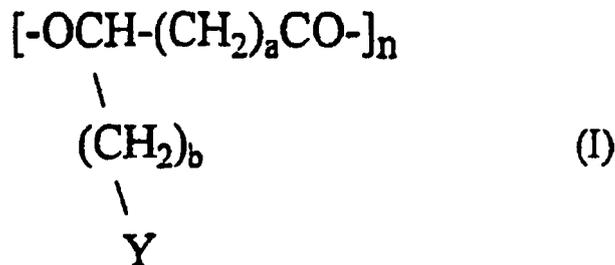
El estabilizador térmico puede también comprender óxidos, hidróxidos, y sales de ácido carboxílico saturadas o insaturadas de metales de los grupos I a V de la Tabla Periódica. Por ejemplo, estearato de calcio, estearato de bario, estearato de magnesio, estearato de zinc, y óxido de zinc son particularmente adecuados para el uso como estabilizadores térmicos PHA según la presente invención. El estabilizador térmico puede comprender uno de los compuestos revelados o puede comprender una mezcla de los mismos.

Cuando los estabilizadores térmicos de la presente invención son usados, se observa menos pérdida de Mw PHA cuando se compone polvo PHA en pellets PHA, y cuando se procesan pellets PHA en películas PHA. Como tal, las composiciones de pellets adecuadas para la producción de películas PHA pueden tener un Mw PHA tan bajo como unos 435,000, mientras sigue manteniendo la capacidad de producir película que tenga el Mw deseado mayor que 420,000. Similarmente, si un estabilizador térmico esta presente cuando se produce los pellets PHA de 435,000 Mw de polvo PHA, el Mw del polvo PHA puede ser tan bajo como unos 480,000.

Las composiciones PHA estabilizadas por calor son útiles para la producción de objetos poliméricos para numerosas aplicaciones. Los objetos pueden ser producidos, por ejemplo, por operaciones de extrusión, moldeado, recubrimiento, hilado y calandrado, en particular contenedores y botellas extruidos moldeados por presión de líquido y estirados moldeados por presión de líquido películas fundidas y extruidas, láminas calandradas y termoformadas, partes generales extruidas, fibras hiladas por solución y fusión, materiales y productos espumosos.

Descripción de realizaciones ilustrativas

Los PHAs son polímeros o copolímeros biodegradables y tienen la siguiente estructura general para uno o mas de las unidades repetidas:

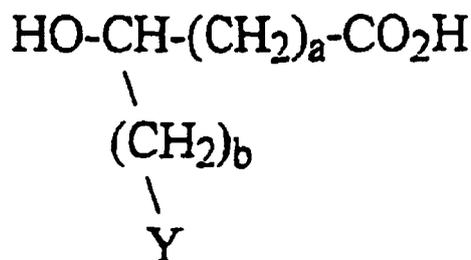


donde a es 0 a 6, b es 0 a 15, Y es H, F, Cl, Br, CN, OH, CO₂H, CO₂R (donde R es alquilo, bencilo etc.), metilo, ciclohexilo, fenilo, p-nitrofenoxi, p-cianofenoxi, fenoxi, acetoxi, vinilo, 2-propilo, 2-butilo, 2-pentil, 2-hexil, etc., y n es un entero normalmente entre 10 y 25,000. Los grupos colgantes de las unidades repetitivas pueden contener funcionalización adicional tales como enlaces dobles, enlaces dobles epoxidados, grupos hidroxilo, grupos alquilo, grupos alquenilo etc o combinaciones de los mismos. La cadena principal del polímero puede contener hasta 8 carbonos en las unidades repetitivas y puede haber funcionalización adicional en o sobre la cadena principal tal como enlaces dobles, grupos alquilo, grupos alquenilo, grupos hidroxilo etc o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente el PHA es uno capaz de ser producido biológicamente, por ejemplo en una planta o un organismo microbiano. Más normalmente, es un producto de fermentación, particularmente de un proceso microbiológico, por el cual un microorganismo deposita polihidroxicanoato durante un crecimiento normal o manipulado. La manipulación puede ser lograda por eliminación o falta de producción de uno o mas nutrientes necesarios para la multiplicación celular. Numerosas especies microbiológicas son conocidas en la técnica como adecuadas para la producción de polímeros de polihidroxicanoato (ver por ejemplo, Anderson y Dawe Micro. Rev. 54 (4): 450-472, 1990). Los microorganismos pueden ser de un tipo salvaje o mutado o pueden tener el material genético necesario introducido en él, por ejemplo por cualquiera de los métodos o tecnología ADN recombinante. Se debe enfatizar que no es necesario que el organismo productor de PHA sea un microorganismo, pero en la actualidad estos organismos son preferidos.

Los PHAs preferiblemente tienen como constituyentes hidroxicanoatos (HA) monómeros que son sustratos para enzimas PHA sintasa. Los polímeros PHA producidos biológicamente son el producto de enzimas microbianas PHA sintasa, y son producidos ya sea en una célula bacteriana que contiene naturalmente una PHA sintasa, o en una bacteria u otro tipo de célula, por ejemplo una célula de planta, que ha sido genéticamente modificada para expresar tal enzima. Los enzimas microbianos PHA sintasa tienen amplios rangos de sustrato y son capaces de incorporar un gran número de monómeros HA como constituyentes de PHA biosintético dependiendo de las condiciones de crecimiento, disponibilidad del sustrato precursor, y la fuente del enzima PHA sintasa. La diversidad en la composición de polímeros PHA biosintéticos es subrayada por el hecho que al menos 91 monómeros HA han sido identificados como sustratos para PHA sintasas (Steinbuechel, A. y Valentín, H. FEMS Micro. Letters 128 (1995) 219-228).

Monómeros HA adecuados pueden incluir aquellos que tienen la siguiente formula:



donde a es 0 a 6, b es 0 a 15 e Y es H, F, Cl, Br, CN, OH, CO₂H, CO₂R (donde R es alquilo, bencilo etc.), metilo, ciclohexilo, fenilo, p-nitrofenoxi, p-cianofenoxi, fenoxi, acetoxi, vinilo, 2-propilo, 2-butilo, 2-pentil, 2-hexil, etc. Como en la descripción anterior, puede haber funcionalización adicional en o sobre las cadenas colgantes y/o principal. Los monómeros pueden ser homopolimerizados o copolimerizados ya sea bioquímicamente o sintéticamente para producir el polímero.

ES 2 356 354 T3

Monómeros HA preferidos incluyen aquellos donde $a=1-4$, $B=0-15$, e Y s H. Más preferiblemente, los monómeros son aquellos donde $a=1-2$ y $b=0-3$, y Y es H.

En un polímero más preferido, PHA es de fórmula (I) donde a es 1, b es 1 o 2 e Y es H y especialmente donde hay unidades con $b=1$ y $b=2$ copolimerizadas juntas. Poliésteres adecuados contienen una preponderancia de $b=1$, especialmente con al menos 70 mol% de tales unidades, el resto siendo unidades en las que $b=2$. El polímero conteniendo $a=1$, $b=1$, Y = H como las únicas unidades es poliéster polihidroxibutirato (PHB) mientras que el que contiene adicionalmente $b=2$ es polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV).

El polímero puede también ser una mezcla de dos o más PHAs que difieren en el valor de m . Un ejemplo particular contiene:

- a) un polímero que consiste esencialmente de unidades de Fórmula I en las cuales 2-5 mol% de unidades tienen $a=1$, $b=2$ e Y = H, el resto $a=1$, $b=1$, e Y = H, y
- b) un polímero que consiste esencialmente de unidades de fórmula I en las cuales 5-30 mol% de unidades tienen $a=1$, $b=2$ e Y = H, el resto $a=1$, $b=1$, e Y = H.

Las proporciones del polímero en la mezcla de este tipo son preferiblemente tales como para dar un contenido promedio $a=1$, $b=2$ y Y = H en el rango de 2 a 28 mol% y normalmente 4 a 18 mol%. Así, en una forma más preferida el polímero es un poli (hidroxibutirato/valerato) copolímero o mezcla de copolímeros.

Las composiciones de la invención pueden contener una mezcla de poliésteres biodegradables. Mezclas de interés particular son mezclas de PHA con policaprolactona, ácido poliláctico, y ésteres de celulosa y hasta 50% en peso de la mezcla comprenden preferiblemente uno o más polímeros seleccionados de policaprolactona, ácido poliláctico, y ésteres de celulosa.

Como se usa en este documento, el término "peso molecular", a menos que se especifique lo contrario, se refiere al peso promedio del peso molecular (M_w) en contraposición al número promedio de peso molecular (M_n). La mayoría de los polímeros sintéticos tienen una amplia distribución de pesos moleculares, y los pesos moleculares reportados para tales polímeros representan promedios, muy frecuentemente definidos por M_w o M_n según las siguientes fórmulas:

$$M_w = \frac{\sum_i n_i M_i^2}{\sum_i n_i M_i}$$

$$M_n = \frac{\sum_i n_i M_i}{\sum_i n_i}$$

donde n_i = el número de moléculas de peso molecular M_i . La técnica más comúnmente usada para determinar M_w y M_n es por cromatografía de permeación en gel (CPG). Este método es capaz de determinar la distribución total del peso molecular de una muestra de polímero del cual los promedios de pesos moleculares pueden ser determinados. Otros métodos conocidos en la técnica para determinar M_w y M_n incluyen la osmometría, la dispersión y la sedimentación (ver por ejemplo, W. R. Sorensen & T. W. Campbell: Preparative Methods of Polymer Chemistry, Interscience Publishers, NY, 1961).

Pellets de PHA

Para la mayoría de los procesos que producen productos de polímero termoplástico tales como películas y artículos moldeados, es deseable tener un polímero, mezcla de polímero o formulación de polímero suministrado al procesador en la forma de pellets. Esto permite al material polimérico ser facilitado al procesador preformulado para una aplicación particular. En adición, el uso de pellets tiene la ventaja de que estos evitan problemas con el polvo normalmente encontrado cuando se manejan polvos. Generalmente, tales pellets son preparados por extrusión en fusión de cordones continuos de un polímero, una mezcla de polímero o la formulación de polímero y luego cortando los cordones en pellets de una longitud deseada.

Se encontró que los pellets que contienen PHA de pesos moleculares mayores que 470,000 son extremadamente útiles en la producción de películas PHA que tengan características deseables no observadas previamente. Por ejemplo, debido a la baja resistencia en fase fundida de PHA, soplado de películas PHA no han sido producidas exitosamente sin emplear el uso de una película de apoyo. Las composiciones de pellets estabilizadas según esta invención permiten la producción de películas PHA aisladas por soplado y moldeado que tienen propiedades excelentes mientras no se

ES 2 356 354 T3

requiere el uso de una película de apoyo. Las composiciones de pellets PHA tienen un bajo índice del flujo de fusión (IF) menor que 20, preferiblemente menor que 14, y más preferiblemente menor que 8 g/10 min (170°C/5 kg de carga).

En adición a su utilidad en la producción de películas PHA como se describe adicionalmente en este documento, tales pellets son también útiles en la producción de otros productos finales de PHA por extrusión, moldeado, recubrimiento, hilado y operaciones de calandrado, en particular contenedores y botellas extruidas moldeadas por presión de líquido y estiradas moldeadas por presión de líquido, láminas calandradas y termoformadas, partes generales extruidas, fibras hiladas en solución y fusión y materiales y productos espumados.

Los pellets que tienen pesos moleculares elevados han sido difíciles de producir debido a la termosensibilidad de PHA en las condiciones de proceso normalmente usadas en la técnica de producción de pellet. Es bien conocido en la técnica que las altas temperaturas producen degradación de PHA muy rápida, (ver por ejemplo, Grassie, N., Murray, E. J. y Holmes, P.A.-Polym. Degrad. Stab. 6, pp. 47,95,127 (1984)). Las condiciones de proceso reveladas aquí sirven para minimizar la degradación térmica del PHA durante la transformación en pellets. Los factores que pueden afectar tal degradación incluyen la temperatura a la cual la extrusión es realizada, el tiempo de exposición a tales temperaturas, velocidad de husillo, calentamiento por fricción, y diseño de molde y husillo.

Los pellets son generalmente producidos por extrusión de polvo PHA bajo condiciones de bajo control de fricción y temperatura, ya sea en un extrusor de husillo simple o doble. Por ejemplo, los pellets pueden ser producidos usando un extrusor de husillo simple con una longitud de espiga corta ($L/D=20$) y una velocidad de husillo baja a media mientras se mantiene la temperatura de baño fundido por debajo de 170°C, enfriando y cristalizando un cordón extruido en un baño largo de agua mantenido a 55 a 60°C, y cortando el cordón en pellets. El presente método permite la producción de pellets PHA de alto peso molecular sin comprometer excesivamente la estabilidad del polímero en respuesta a las condiciones requeridas para su producción.

No se esperaba que solo cuando el PHA en los pellets fuera de un Mw mayor que 470,000 serían los pellets procesables en películas sopladas autoportantes. El peso molecular del PHA en las composiciones de los pellets es determinado en parte por el peso molecular del polvo PHA usado como el material de partida para hacer los pellets. Así, cuando se hacen los pellets, es necesario elegir un peso molecular adecuado del polvo PHA y utilizar condiciones de proceso apropiadas con el fin de llegar a pellets que tengan el peso molecular deseado mayor que 470,000. Bajo las condiciones de proceso reveladas anteriormente y en los Ejemplos que siguen, es normal observar un 10 a 30% de reducción en el peso molecular del PHA en los pellets en comparación con el peso molecular del PHA en el polvo usado para producirlos. Así, el PHA en el polvo usado para producir los pellets que contienen PHA normalmente tiene un peso molecular mayor que 500,000.

Plastificantes

Los pellets de PHA contienen uno o más plastificantes. Los plastificantes para uso en las composiciones de pellets PHA son conocidos por la persona experta en la materia, particularmente los descritos en WO 94/28061. Tales plastificantes son muy adecuados para aplicaciones donde la resistencia al impacto mejorada y/o ductilidad son importantes.

El plastificante es un material capaz de plastificar PHA, i.e. capaz de mejorar la ductilidad del poliéster y en especial un material capaz de plastificar PHB o PHBV. Puede haber uno o más plastificantes presentes. Para la relación de plastificantes a PHAs, el rango de hasta 40 phr en peso (particularmente 1 a 40 phr en peso) incluye la mayoría de los usos probables y, para la fabricación de artículos eficazmente rígidos pero no frágiles, el rango 5-25 phr w/w es generalmente adecuado.

Los plastificantes adecuados son (en la descripción, ejemplos y reivindicaciones aquí en este documento un * indica un nombre comercial o marca registrada) ésteres adípicos, tales como poli(1,3-butileno glicol-co-1,2-propileno glicol ácido adípico) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer*S409A; Mw = 3700, disponible de Solutia Inc.), poli(neopentilo glicol-co-1,4-butileno glicol ácido adípico) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer*S433; Mw = 3500, disponible de Solutia Inc.), poli(ácido adípico butileno-1,3 glicol) no terminado (Santicizer*S430; Mw = 2500, disponible de Solutia Inc.), poli(ácido adípico butileno-1,3 glicol) no terminada (Santicizer*S421; Mw = 1250, disponible de Solutia Inc.), poli(1,2-propilenglicol de ácido adípico-co-ácido ftálico) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer*S438; Mw = 1900, disponible de Solutia Inc.), poli(ácido adípico neopentilo glicol) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer*S435; Mw = 2500; disponible de Solutia Inc.), poli(1,2-propilenglicol ácido adípico-co-ácido ftálico) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer *431; Mw = 1200; disponible de Solutia Inc.), poli(1,2-propileno glicol-co-1,4-butileno glicol ácido adípico) terminado con 2 etilhexanol (Santicizer*S4212; Mw = 950; disponible de Solutia Inc.), poli(ácido adípico butileno-1,3 glicol) terminado con ácidos grasos mixtos (Santicizer*S405; Mw = 2000; disponible de Solutia Inc.), poli(ácido adípico propileno-1,2 glicol) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer*S436; Mw = 3500; disponible de Solutia Inc.), poli(1,2-propileno glicol-co-1,4-butileno ácido adípico glicol) terminado con 2-etilhexanol (Santicizer*S449; Mw = 3700; disponible de Solutia Inc.), poli(ácido adípico butileno-1,4 glicol), o poli(ácido adípico butileno-1,4 glicol-co-etileno glicol).

La composición puede contener uno o más plastificantes seleccionados de los aquí definidos y puede adicionalmente contener uno o más plastificantes previamente conocidos para plastificar polihidroxialcanoatos, por ejemplo, citratos que contienen ácidos hidroxycarboxílicos doblemente esterificados que tienen al menos 3 grupos éster en la molécula, triacetato de glicerol y diacetato de glicerol.

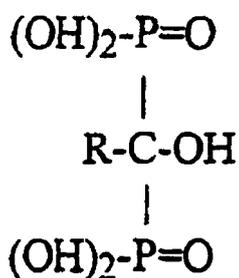
ES 2 356 354 T3

Las composiciones pueden adicionalmente contener los aditivos usuales de procesamiento de polímero tales como rellenos, fibras, nucleantes y pigmentos tales como dióxido de titanio. Pueden ser en forma de moldeados, extruidos, recubrimientos, películas o fibras, incluyendo recubrimientos multicapa, películas o fibras. Debido a que muchos de los plastificantes anteriores proveen propiedades de alargamiento mejoradas que pueden mantenerse a lo largo del tiempo que las propiedades de materiales no plastificados, formas intermedias de las composiciones plastificadas, tales como láminas y películas, son ventajosas ya que retendrían propiedades suficientes para transformarse en productos finales durante un periodo de varios meses.

Nucleantes

Los nucleantes son también usados normalmente en la producción de pellets PHA. Nucleantes adecuados pueden ser seleccionados de aquellos conocidos en la técnica, por ejemplo partículas nucleantes tales como la sacarina, talco, nitruro de boro, cloruro de amonio, cristales simientes PHB, nucleantes "solubles en polímero" tales como ácidos orgánicos fosfónicos y sus combinaciones con sales del ácido esteárico (véase, por ejemplo WO 91/19759).

Un nucleante preferido es aquel que tiene la siguiente estructura:



donde R puede ser hidroxilo, hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₂₅ (con o sin uno o mas grupos sustituyentes tales como -OH, -CO₂H, -Cl, -Br, -NH₂, -N(alquilo)H o N(alquilo)₂), grupos cicloalquilo, grupos aril o arilalquilo (tales como el fenil, bencilo, etc con o sin sustituyentes en los anillos aromáticos). Síntesis de estos compuestos se puede lograr, por ejemplo, por reacción de ácidos organocarboxílicos, PC13 en un medio acuoso. Los compuestos y sus síntesis han sido descritos en la técnica anterior para uso como productos químicos para tratamiento de agua, ingredientes de detergentes, etc. (por ejemplo ver U.S. 3,855,284, U.S. 3,400,147, U.S. 3,400,150, U.S. 4,254,063, Aus. 599,950, FR 1,521,961 y CA 93:182031). La síntesis puede también ser aplicada a ácidos dibásicos tales como el ácido adípico, ácido succínico, etc para dar el correspondiente ácido fosfónico tetrakis (es decir, di-ODPAs) que pueden también usarse como nucleantes. Por ejemplo, con ácido adípico, ácido tetrafosfónico dihexanodilideno-1,6-dihidroxi-1,6 es obtenido (Aus. 599950). Otros compuestos que pueden ser usados como nucleantes incluyen ácido difosfónico metileno (CA 93:182031). Tales compuestos están aquí referidos a veces como ácidos organodifosfónicos o AODFs, que es el término entendido para incluir AODFs y di-AODFs. El AODF o di-AODF pueden también estar formados *in situ*, por ejemplo por reacción del ácido fosfónico correspondiente.

AODFs preferidos incluyen ácidos difosfónico-1,1-hidroxi-bajo-alquilideno-1 tales como ácido difosfónico -1,1-hidroxietileno-1 (DFHE), ácido difosfónico-1,1-hidroxipropileno-1, ácido fosfónico-1,1-hidroxibutilideno-1, ácido difosfónico-1,1-hidroxiciclohexilideno-1. En un nucleante preferido, ambas fracciones de ácido son fracciones de ácido fosfónico, R1 es un grupo metilo y R2 es grupo hidroxilo (i.e., DFHE). DFHE esta disponible como una mezcla de DFHE en agua de Monsanto Company (800 N. Lindbergh, St. Louis, MO 63167) bajo el nombre comercial DEQUEST 2010. El AODF es usado en cantidades normalmente en el rango de 0.01 - 5.0 phr (partes por cien de resina), mas preferiblemente unos 0.02 - 1.0 phr, lo más preferible 0.02 - 0.5 phr.

Los nucleantes pueden ser además sales metálicas de AODFs, preferiblemente sales mono-metálicas. Sin embargo, es generalmente preferido que no todas, ej., menos del 70%, mas preferiblemente menos del 60% de las fracciones del ácido fosfónico estén involucradas en la formación de sal ya que se ha encontrado que la excesiva formación de sal puede influir negativamente en la eficacia de ciertos nucleantes.

Sales orgánicas de metales y/o ciertos compuestos inorgánicos pueden ser usados para mejorar aun mas la actividad de nucleación y/o reducir la extensión de decoloración y/o mejorar la claridad de productos derivados de PHA cuando se usan en combinación con los AODFs de la invención. La sal orgánica de metal es preferiblemente una sal de ácido orgánico, mas preferentemente sal metálica de ácido graso. El compuesto inorgánico es preferiblemente un óxido de metal, un hidróxido de metal o un carbonato de un metal. Metales adecuados incluyen los seleccionados de los grupos I a V de la tabla periódica, preferiblemente aluminio, antimonio, estaño, sodio, calcio, magnesio, bario o zinc. Mas preferiblemente el metal es uno que tenga propiedades ambientales y toxicológicas tales como magnesio, calcio y bario. Los ácidos grasos preferidos incluyen ácido esteárico, ácido palmitito, ácido acético, ácido propiónico, ácido caproico, ácido oleico, ácido behénico y ácido montánicos. Mas preferiblemente, la sal metálica de ácido graso de

ES 2 356 354 T3

la invención es estearato de calcio o estearato de magnesio que han demostrado ser muy eficaces en combinación con AODFs en la nucleación de poliésteres termoplásticos. La sal metálica orgánica o el óxido metálico inorgánico, hidróxido metálico o carbonato metálico se usan en una cantidad normalmente en el rango de 0.001 a 5 phr (partes por cien de resina), preferiblemente unos 0.005 a 2 phr, y mas preferiblemente unos 0.01 a 0.5 phr.

Una formulación nucleante preferiblemente comprende sal metálica orgánica (u óxido metálico inorgánico, hidróxido metálico o carbonato metálico) y AODF en relaciones de peso de unos 0.01:1 a 10:1, preferiblemente unos 0.05:1 a 7.5:1, y mas preferiblemente unos 0.1:1 a 5:1. Cuando el estearato de calcio se usa en una formulación nucleante preferida, se ha encontrado que una proporción 3:1 que provee un soporte sólido adecuado para la solución disolvente de AODF y para producir un nucleante PHA con actividad deseable.

La base orgánica débil es una que es efectiva en la mejora de las propiedades de alargamiento y/o claridad del material polimérico. La base orgánica débil debería ser miscible o soluble en polímero y fusionarse a temperaturas suficientemente altas de modo que, si se desea, el disolvente de agente nucleante pueda ser fácilmente eliminado durante la preparación. La base orgánica débil preferiblemente comprende un mono-, bis-, o tri- amida de ácido graso, ya que estos generalmente exhiben buena estabilidad hidrolítica en la presencia de AODFs. Mas preferiblemente la base orgánica débil es una estearamida, por ejemplo bistereamida de etileno (EBS), disponible de Lonza o Henkel bajo el nombre comercial Acrawax C o Loxamid EBS. La base orgánica débil esta normalmente presente en las composiciones poliméricas en una cantidad entre unos 0.01 a 9.0 phr, preferiblemente entre unos 0.05 a 1.0 phr, mas preferiblemente unos 0.1 a 0.5 phr.

Un sistema nucleante que puede ser usado comprende fosfonato/estearato de calcio/EBS presente en porcentajes efectivos para la nucleación de PHA y la producción de artículos PHA conteniendo excelente claridad, color, alargamiento y propiedades de tracción. Este sistema es soluble en el polímero y también estabiliza PHA contra la degradación térmica. Los fosfonatos que pueden ser usados incluyen aquellos descritos como compuestos conteniendo fósforo bajo "Estabilización de Calor PHA" a continuación. Este sistema nucleante es especialmente adecuado para la nucleación de PHBV para obtener una composición clara para su uso como película.

Un nucleante mas preferido para su uso en esta invención comprende DFHE/estearato de calcio/EBS presente en porcentajes eficaces para la nucleación de PHA y la producción de artículos PHA teniendo excelente claridad, color, y propiedades de alargamiento de tracción. Mas preferiblemente, los constituyentes de esta formulación están presentes en porcentajes de peso de unos 0.8/1.5/1.7 respectivamente.

Los niveles adecuados de tal formulación de nucleante a ser añadidos al rango PHA de unos 0.01 a 5.0 partes por ciento de resina (phr). Preferiblemente, el nivel de la formulación nucleante es unos 0.05 - 1.0 phr, y mas preferiblemente es unos 0.1 - 0.6 phr.

Es ventajoso en la preparación del nucleante disolver/suspender el AODF, y opcionalmente la sal metal-orgánica, óxido metal-inorgánico, hidróxido metálico o carbonato metálico, y/o la base orgánica débil, en un disolvente de agente nucleante eficaz. Preferiblemente, el disolvente es luego eliminado, por ejemplo por evaporación al vacío, dando lugar a sólidos que son molidos, pulverizados, o tratados de otro modo a fin de producir partículas con diámetros menores que unas 710 micras, preferiblemente menos que unas 350 micras. El termino "disolvente de agente nucleante eficaz" en este documento se refiere a un disolvente que disuelve el AODF y preferiblemente mejora su actividad de nucleación pero que no reduce intolerablemente su eficacia como nucleante. Así, el AODF preparado usando un disolvente eficaz de agente nucleante como se describe en este documento tendrá al menos una actividad de nucleación tan eficaz, preferiblemente mayor actividad de nucleación, que el mismo AODP que no es disuelto en disolvente de agente nucleante eficaz durante su preparación o uso.

Los disolventes de agentes nucleantes para uso en esta invención incluyen pero no están limitados a C1 a C6 mono alifáticos, di- y tri- oles tales como metanol, etanol, etilenglicol, 1- o 2- propanol, propilenglicol, glicerol, 2-metilo-2-propanol, 2-butanol y similares, y además incluyendo mezclas de tales disolventes con cada uno de los demás y con agua. Disolventes de agentes nucleantes preferidos incluyen metanol, etanol, u otros alcoholes bajos, o mezclas de tales alcoholes con agua para permitir una eliminación mas fácil del disolvente. El disolvente de agente nucleante necesita ser seleccionado apropiadamente ya que se ha encontrado que algunos disolventes como la acetona y tetrahidrofurano cuando se usan con algunos AODFs como el DFHE no son disolventes eficaces de agentes nucleantes. Sin embargo, se sabe que mezclas de disolventes, ej., metanol y acetona, pueden servir como disolventes eficaces de agentes nucleantes como se define en este documento incluso uno de los disolventes en la mezcla no sea un disolvente eficaz de agente nucleante cuando se usa solo. Mientras no se ha esclarecido aún qué los disolventes serán disolventes eficaces de agentes nucleantes, una persona experta en la técnica puede fácilmente determinar si un disolvente propuesto para un AODF es "eficaz" por experimentación de rutina siguiendo la descripción presente.

Debería ser entendido por un experto en la técnica que la composiciones de pellets de PHA pueden incluir un numero de aditivos u otros componentes que son incluidos comúnmente en materiales poliméricos.

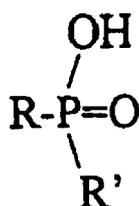
Estos pueden incluir, por ejemplo, colorantes, rellenos, estabilizadores, modificadores, aditivos antibloqueo, agentes antiestáticos etc.

Estabilización Térmica de PHA

Se encontró que la presencia de ciertos compuestos, en lo sucesivo denominados como estabilizadores térmicos, pueden reducir el alcance de la pérdida de peso molecular debido a la degradación de PHA normalmente observado durante la composición del polvo PHA en pellets de PHA, y durante el proceso de pellets de PHA en productos finales como películas. Dada la extrema termosensibilidad del PHA, el presente método es aplicable a cualquier situación donde sea deseable minimizar la degradación de PHA durante su exposición a temperaturas u otras condiciones que normalmente causarían tal degradación.

La degradación térmica de PHA generalmente se cree que tendrá lugar en la cadena de escisión incluyendo la formación de un estado de transición de seis elementos. A diferencia de la mayoría de los polímeros, donde la degradación térmica es un proceso de radical libre, se ha reportado y se acepta generalmente que los radicales libres y conocidos estabilizadores térmicos no han sido eficaces en la estabilización de PHA contra la degradación térmica.

Una clase de estabilizadores térmicos de la presente invención comprende compuestos que tienen la siguiente fórmula estructural:



donde R' es R o OH, y R es un grupo C₁-C₃₀ ramificado o no ramificado saturado, un grupo C₂-C₃₀ ramificado o no ramificado insaturado, un grupo aromático C₆ - C₃₀, o un grupo cicloalifático C₆-C₃₀ saturado o insaturado.

Los compuestos pueden contener uno o mas átomos de O, N o S en las cadenas de alquilo y pueden opcionalmente ser sustituidos con uno o mas grupos seleccionados de pero no limitados a hidroxilo, halo, ácido carboxílico o éster, ciano, aril, amino, hidroxilamino, mono-, di-, o trialquilo amino, ácido fosfónico, etc.

Ejemplos de estabilizadores térmicos adecuados de esta clase de compuestos que contienen fósforo incluyen ácido ciclohexilfosfónico (DZB), ácido 1-ciclohexenilfosfónico, ácido 1-hidroxiciclohexenilfosfónico, ácido 1-hexanofosfónico, 1-hidroxietilideno-1, ácido 1-di-fosfónico, o ácido dicitlohexilfosfónico, ácido ciclohexilfosfónico(trimetilpentil)-2,4,4. Son particularmente útiles el ácido ciclohexilfosfónico y 1-hidroxietilideno-1, ácido 1-difosfónico.

Los presentes hallazgos sugieren que, aunque la escisión aleatoria de la cadena es probablemente el modo principal de degradación de PHA térmicamente inducida, otros procesos tales como la degradación termo oxidativa pueden también ser operativos en la reducción del Mw de PHA durante el proceso térmico ya que los compuestos conteniendo fósforo pueden actuar como absorbedores de oxígeno.

Varios compuestos que contienen metal pueden también servir como estabilizadores térmicos PHA. Compuestos adecuados de metal para el uso en la presente invención incluyen óxidos, hidróxidos, y sales de ácido carboxílico saturadas o insaturadas de metales de los grupos I a V de la tabla periódica. Estos pueden incluir, por ejemplo, compuestos de aluminio, antimonio, bario, estaño, sodio, calcio, magnesio y zinc. Los ácidos carboxílicos pueden incluir estearatos y palmitatos. Especialmente útiles son las sales de ácidos grasos como el estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de zinc, y óxido de zinc. A pesar de que no se desea estar obligado por esta explicación, es posible que la capacidad de tales compuestos de actuar como estabilizadores térmicos pueda ser debido a sus efectos de lubricación. Esto puede resultar en reducido calentamiento de fricción generado durante el proceso, resultando por ello en menor calor interno del polímero y por lo tanto menor degradación.

Puede usarse un único estabilizador térmico en una cantidad suficiente para inhibir la degradación de PHA. Alternativamente, puede ser usada una combinación de estabilizadores térmicos. En una realización preferida, DZB y estearato de zinc son mezclados en seco con el polvo PHA usado para producir pellets de PHA. Aunque una combinación de DZB/estearato de zinc ha sido usada como un sistema nucleante en algunas configuraciones (ver por ejemplo WO 91/19759) la capacidad de tales compuestos de actuar como estabilizadores térmicos para PHA no ha sido previamente reconocida. Esta invención demuestra que la presencia de DZB y estearato de zinc da lugar a una degradación de PHA significativamente menor durante el proceso de formación del pellet. Como resultado, pellets PHA extruidos con DZB y estearato de zinc muestran una pérdida de peso molecular significativamente menor respecto al polvo de PHA usado para producirlos que pellets PHA extruidos con el nucleante comúnmente usado, nitrato de boro. Además, cuando estos pellets se procesan por fusión en películas, se observa, significativamente menos reducción de Mw durante la producción de la película como se describe mas adelante.

ES 2 356 354 T3

Artículos Formados con PHA

Los pellets estabilizados son especialmente útiles para hacer artículos conformados tales como películas, especialmente para embalaje, fibras, telas no tejidas, redes extruidas, productos de higiene personal, botellas y recipientes de bebidas, películas y recipientes agrícolas y hortícolas, bolsas de ostomía, productos revestidos (como papel, cartón, telas no tejidas), películas y recipientes agrícolas y hortícolas, dispositivos de liberación lenta. Alternativamente, la composición de polímero con aditivos adecuados puede ser usada como un adhesivo.

PHAs extruidas que tienen pesos moleculares mayores que 420,000 proveen una combinación deseable de resistencia en fase fundida durante la formación inicial de la película y suficiente aptitud para el estirado subsecuente para su uso en procesos estables de película soplada y película fundida.

Las diferencias en propiedades para películas que contienen PHA que tienen pesos moleculares menores que 420,000, comparadas a películas que contienen PHA de pesos moleculares mayores no se esperaban. Fue además inesperado que películas PHA de incluso mayor peso molecular (i.e. mayor que 420,000) puedan ser producidas sin encontrar dificultades de procesamiento debido a la viscosidad inaceptablemente alta. Polímeros fundidos con una resistencia en fase fundida y extensional deseable, a la vez que manteniendo una buena procesabilidad, sólo se lograron cuando el peso molecular del PHA en la película extruida fue mayor que 420,000.

Las películas PHA son preferiblemente orientadas, ya sea mono- o bi-axialmente, con el fin de maximizar las propiedades mecánicas. Orientado bi-axialmente significa estirar la película a lo largo de un sentido en la que viaja, llamada dirección de máquina, y en una dirección de 90° respecto la dirección de máquina en el plano de la película, conocida como dirección transversal, ampliando así la longitud y la anchura de la película a más que sus dimensiones iniciales. La orientación bi-axial puede implicar estiramientos simultáneos o secuenciales. Orientación mono-axial se refiere al estiramiento ya sea en dirección de la máquina o dirección transversal, pero no ambas. Las composiciones de la película PHA de la presente invención son transformadas en películas de un espesor uniforme que van desde unos 75 a 150 micras antes de la orientación, y que van desde unos 5 a 100 micras después de la orientación.

Normalmente las películas exhiben alargamiento a la rotura mayor que 65%, preferiblemente mayor que 75%, y más preferiblemente mayor que 100%. En adición, la fuerza de tracción de las películas es normalmente mayor que 50 MPa, preferiblemente mayor que 75 MPa, y más preferiblemente mayor que 90 MPa.

La presencia de DZB y estearato de zinc en los pellets usados para producir las películas resultaron solo en un 3% de pérdida de peso molecular de PHA durante el procesamiento de la película comparada al 14.1% cuando se usó el nitrato de boro como nucleante (ver ejemplo 21). Así, cuando están presentes los estabilizadores térmicos en el PHA pelletizado, el peso molecular del PHA en el pellet puede ser tan bajo como 435,000 al tiempo que permite aún la producción de la película soplada conteniendo PHA del peso molecular deseado mayor que 420,000.

Un experto en la técnica entendería que las composiciones de película de PHA pueden incluir un número de aditivos u otros componentes que son comúnmente incluidos en películas poliméricas.

Estos pueden incluir, por ejemplo, colorantes, rellenos, estabilizadores, modificadores, aditivos antibloqueo, agentes antiestáticos etc.

Las películas PHA son útiles para numerosas aplicaciones envolviendo envases, bolsas y/o membranas. Las películas están particularmente bien adaptadas para la producción de envases para alimentos y no alimentos, películas protectoras, bolsas de basura, blisters, bolsas tejidas de película dividida, bolsas de compostaje, bolsas de compras y películas burbuja.

En adición a la susceptibilidad de PHAs a la degradación térmica, baja resistencia en fase fundida y bajas velocidades de cristalización, complican aun más los métodos de procesamientos de películas. Una resistencia baja en fase fundida del polímero crea una necesidad de operar líneas de película fundida a velocidades de línea lentas o usar una película de soporte o banda sobre la cual el PHBV es moldeado y más tarde aislado como una película aislada pelando la película de soporte. La resistencia baja en fase fundida hace extremadamente difícil producir película de soplado sin el uso de un soporte de película de soplado. Adicionalmente, cuando se producen películas de soplado, una pegajosidad residual del PHA puede hacer que la película tubular se pegue a sí misma después de que ha sido enfriada y plegada para bobinado.

Previamente, un proceso continuo para la producción de película aislada de PHA soplada y moldeada ha sido difícil de desarrollar debido en parte a la baja resistencia en fase fundida del material. El método implica procesamiento por fusión de PHA, preferiblemente en la forma de pellets PHA de esta invención, transformando la fase fundida en una película, por ejemplo soplando una burbuja a través de un molde circular o por moldeado sobre rodillos de refrigeración a través de una matriz plana en forma de T, y orientando la película por continuos estiramientos mono- o bi-axiales. El peso molecular de PHA en la película es mayor que 420,000. El peso molecular de PHA en los pellets usados para producir la película puede ser tan bajo como 435,000 mientras que todavía son adecuados para producir película conteniendo PHA del peso molecular deseado mayor que 420,000.

ES 2 356 354 T3

Las películas pueden ser formados por una variedad de técnicas conocidas, tales como procesos de extrusión incluyendo calandrado, extrusión de matriz plana y soplado de película, en adición a soluciones de moldeado o suspensiones de composiciones de polímeros seguidas de la recuperación de disolventes.

- 5 Se ha encontrado que este método es particularmente útil en la producción de películas aisladas por soplado y moldeado con pesos moleculares mayores que 420,000. Muchos materiales de polímero usados para aplicaciones industriales y agrícolas son producidos de película soplada y fundida. Sin embargo, no se han descrito ni caracterizado por tener esta capacidad pellets PHA procesables en película no soportada por este enfoque.
- 10 El peso molecular de PHA en los pellets es crítico para lograr un proceso estable de soplado de película en conformidad con este método. Los pellets PHA que tienen pesos moleculares menores que 435,000 no son adecuados para la producción de películas sopladas debido en parte a la inestabilidad de burbuja causada por baja resistencia en fase fundida.
- 15 Los procesos de soplado de película son bien conocidos en la técnica (ver por ejemplo Rosato & Rosato, Plasticizer Processing Data handbook. Van Nostrand Reinhold (pub.), NY, 1990). El soplado de película normalmente implica extrusión en fase fundida de una preforma tubular, enfriar la preforma, soplar la preforma con aire tal de forma que se forma una burbuja estable, colapsando la burbuja entre rodillos de presión para producir una película. Durante el proceso de soplado de película, el porcentaje de hinchamiento determina la cantidad de orientación circunferencial y el porcentaje de estirado de la burbuja determina la orientación longitudinal. Con películas de PHA, la mono orientación puede ser lograda operando con una relación de velocidad de rodillo estirador a velocidad de rodillo alimentador suficiente para dar un coeficiente de estirado en el rango de 2-6. La velocidad de enfriamiento (flujo de aire), espesor, diámetro y altura de la burbuja se ajustan de modo que la película tubular de PHA es suficientemente cristalina para producir orientación y prevenir pegamiento y bloqueo, pero no demasiado cristalina que exhiba rigidez y fragilidad indeseables lo que impediría la operación continua de estirado.
- 25

Al orientar la película o lámina, puede usarse un marco ensanchador el cual tiene control continuo de velocidad y pistas divergentes con abrazaderas sujetadoras. Cuando las abrazaderas se separan en ángulos divergentes prescritos, el plástico caliente es estirado en la dirección transversal resultando en la orientación monodireccional. Para obtener orientación bidireccional, una serie en línea de rodillos de calor controlado están situados entre la extrusora y el marco estirador. La rotación de cada rodillo sucesivo puede ser incrementada dependiendo de las propiedades de estirado longitudinal deseado.

30

35

40

45

50

55

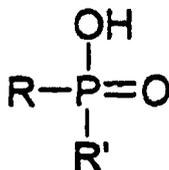
60

65

REIVINDICACIONES

1. Uso de un compuesto seleccionado de:

(a) un compuesto que tiene la formula estructural:



donde R' es R o OH, y R es un grupo C₁-C₃₀ ramificado o no ramificado saturado, un grupo C₂-C₃₀ ramificado o no ramificado insaturado, un grupo aromático C₆-C₃₀, o un grupo cicloalifático C₆-C₃₀ saturado o insaturado; (b) óxidos, hidróxidos, y sales ácidas carboxílicas saturadas o insaturadas de metales de los Grupos I a V de la Tabla Periódica;

como un estabilizador térmico de polihidroxialcanoato (PHA) mediante la inclusión del compuesto en una composición conteniendo PHA para formar un pellet para inhibir la degradación del PHA durante la exposición de la composición a temperaturas que causan la degradación de PHA, donde la composición conteniendo PHA comprende un compuesto plastificante seleccionado de poli(ácido adípico-1,3-butileno glicol-co-1,2-propileno glicol) terminado con 2-etilhexanol, poli(ácido adípico neopentilo glicol -co-1,4-butileno glicol) terminado con 2-etilhexanol; poli(ácido adípico-1,3-butileno glicol) no terminado, poli(ácido adípico-1,3-butileno glicol) no terminado, poli(ácido ftálico-co-ácido adípico-1,2-propileno glicol) terminado con 2-etilhexanol, poli(ácido adípico neopentilo glicol) terminado con 2-etilhexanol, poli(ácido adípico -1,2-propileno glicol-co-1,4-butileno glicol) terminado con 2-etilhexanol, poli(ácido adípico-1,3-butileno glicol) terminado con ácidos grasos mixtos, poli(ácido adípico-1,2-propileno glicol) terminado con 2-etilhexanol, poli(ácido adípico-1,2-propileno glicol-co-1,4-butileno glicol) terminado con 2-etilhexanol, poli(ácido adípico-1,4-butileno glicol) y poli(ácido adípico-1,4-butileno glicol-co-etileno glicol).

2. Uso según la reivindicación 1 donde el compuesto definido por la parte (a) de la reivindicación 1 contiene uno o mas átomos de O, N o S en la cadena de alquilo.

3. Uso según la reivindicación 1 o 2 donde el compuesto definido por la parte (a) de la reivindicación 1 es sustituido con uno o mas grupos seleccionados de hidroxilo, halo, ácido carboxílico o éster, ciano, aril, amino, hidroxilamino, mono, -di-, o trialquilo amino o ácido fosfónico.

4. Uso según la reivindicación 1 donde el compuesto definido por la parte (a) de la reivindicación 1 es ácido ciclohexilfosfónico, ácido 1-ciclohexenilfosfónico, ácido 1-hidroxiciclohexenilfosfónico, ácido 1-hexanofosfónico, 1-hidroxiethylideno, ácido 1-difosfónico, ácido dicitlohexilfosfónico o ácido ciclohexilfosfónico(trimetilpentilo)-2,4,4.

5. Uso según la reivindicación 1 donde el compuesto definido por la parte (b) de la reivindicación 1 es un compuesto de aluminio, antimonio, bario, estaño, sodio, calcio, magnesio o zinc.

6. Uso según la reivindicación 1 a 5 donde el compuesto definido por la parte (b) de la reivindicación 1 es un estearato o palmitato.

7. Uso según la reivindicación 1, 5 o 6 donde el compuesto definido por la parte (b) de la reivindicación 1 es estearato de calcio, estearato de magnesio, estearato de zinc u óxido de zinc.

8. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el compuesto es usado como un primer estabilizador térmico en combinación con un segundo estabilizador térmico, el cual segundo estabilizador térmico es también un compuesto como es definido por la reivindicación 1.

9. Uso según la reivindicación 8 donde el compuesto usado como un primer estabilizador térmico es estearato de zinc, y el segundo estabilizador es ácido ciclohexilfosfónico.

10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes donde el PHA en la composición de pellets de poliéster tiene un peso promedio de peso molecular de al menos 435,000.

11. Uso según cualquier reivindicación precedente para inhibir la degradación de PHA durante la producción de un objeto polimérico conformado que comprende fundir la composición y producir un objeto conformado de la misma por operaciones de extrusión, moldeado, recubrimiento, hilado o calandrado.

12. Uso según la reivindicación 11 donde el objeto conformado es una película soplada que comprende PHA que tiene un peso promedio de peso molecular de al menos 420,000.