(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 362 405**

(51) Int. Cl.:
C09J 167/04 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)
C08J 5/18 (2006.01)
C09D 167/04 (2006.01)
C08G 63/91 (2006.01)
C08G 63/06 (2006.01)
C08G 63/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **01988751 .2**
(96) Fecha de presentación : **25.10.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1330503**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **30.07.2003**

(54) Título: **Composiciones que comprenden polihidroxialcanoatos y monómeros reactivos.**

(30) Prioridad: **27.10.2000 US 243818 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI: **04.07.2011**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente: **04.07.2011**

(73) Titular/es: **METABOLIX, Inc.**
303 Third Street
Cambridge, Massachusetts 02142-1126, US

(72) Inventor/es: **Whitehouse, Robert, S.;**
Zhong, Luhua y
Daughtry, Sean

(74) Agente: **Miltényi Null, Peter**

ES 2 362 405 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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Composiciones que comprenden polihidroxialcanoatos y monómeros reactivos

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a composiciones de adhesivo de fusión en caliente, a composiciones de cera y composiciones de recubrimiento, y a métodos de uso de las mismas.

Con el fin de cuidar el medio ambiente, ha surgido una necesidad seria de productos biológicamente degradables Diversos materiales de cera y plástico, tales como adhesivos de fusión en caliente y recubrimientos protectores, se usan tan a menudo y en un volumen tan grande que estos productos tienen un impacto significativo sobre el medio ambiente. Existe una necesidad de materiales de adhesivo de fusión en caliente y de recubrimiento protector biodegradables.

Los adhesivos de fusión en caliente se usan en un gran número de aplicaciones y se emplean particularmente en materiales de envasado para todo tipo de productos. Desafortunadamente, los adhesivos de fusión en caliente más convencionales son no biodegradables, afectando así adversamente al medio ambiente. Aquellos productos que afirman que son biodegradables se basan normalmente en aditivos o polímeros sensibles al agua y por tanto el proceso de degradación es a través de disolución en vez de biodegradación. Existe una necesidad de una composición de adhesivo de fusión en caliente hidrófoba biodegradable que proporcionará suficiente adhesión para su uso previsto, se degradará todavía años después y, por tanto, será respetuosa con el medio ambiente.

Muchos productos no estables, particularmente productos alimenticios tales como queso, se recubren con una corteza sintética de plástico no biológicamente degradable para mejorar la maduración y la vida en almacenamiento del producto. El plástico de una corteza de este tipo no puede recuperarse o reciclarse y por tanto presenta un problema para el medio ambiente. Además, un recubrimiento de este tipo debe cumplir con un gran número de funciones y un gran número de requisitos. El material de recubrimiento debe servir para impedir el daño mecánico y el ataque por mohos. El recubrimiento debe ofrecer tanto protección mecánica como higiénica, y debe ser fácil de aplicar, por ejemplo, mediante una técnica de recubrimiento por inmersión o mediante recubrimiento con una esponja o un cepillo.

Los recubrimientos para queso deben afectar ventajosamente la formación de corteza y brillo y deben adherirse bien a la superficie húmeda del queso. Además, tras el secado, el recubrimiento no debe agrietarse ni pegarse, por ejemplo, a las tablas de corte u otros quesos. El recubrimiento también debe ser semi-impermeable dado que el CO_2 y ciertos componentes aromatizantes deben poder difundir a través del recubrimiento con el fin de no afectar adversamente a la maduración del queso. También debe permitirse que el vapor de agua pase a su través de una manera controlada de manera que la maduración natural pueda producirse sin ningún problema de pérdida de peso excesiva. Además, los componentes no deben difundir hacia el queso desde el recubrimiento. Además, el recubrimiento debe mantenerse bien durante el almacenamiento prolongado. Cualquier capa de cera parafínica que se aplique posteriormente al recubrimiento de látex no debe desprenderse tras el envasado a vacío. Además, las máquinas usadas para aplicar el recubrimiento deben ser fáciles de limpiar.

Aunque existen recubrimientos compostables y biológicamente degradables, generalmente son polímeros solubles en agua que por consiguiente son sensibles al agua. Ejemplos de éstos son poli(alcohol vinílico), poli(óxido de etileno), y también proteínas tales como gelatina, caseína y similares. En el pasado, no ha sido posible usar películas de polihidroxialcanoato como recubrimientos en la industria de los productos alimenticios debido al uso de disolventes orgánicos y debido a la necesidad de calentar los polihidroxialcanoatos hasta el punto de fusión de los mismos, lo que puede dañar innecesariamente el producto. Existe una necesidad de un recubrimiento protector, capa o película de polihidroxialcanoato que pueda usarse como recubrimiento protector para artículos tales como productos alimenticios, en particular, productos de queso, y que puedan procesarse a temperaturas relativamente bajas y no requieran el uso de disolventes orgánicos no consumibles.

También se usan comúnmente agentes tensioactivos y disolventes en una gran variedad de procesos y productos industriales. Debido al gran volumen de agentes tensioactivos y disolventes usados a nivel mundial en las muchas aplicaciones de procesos y productos industriales, existe una necesidad de una nueva clase de agentes tensioactivos y una nueva clase de disolventes que sean biodegradables. Los sistemas de tensioactivos biodegradables actuales o bien no cumplen con las especificaciones técnicas requeridas o bien tienen una desventaja de precio significativa que los hacen no competitivos con los sistemas a base de productos sintéticos.

Los documentos US 5.753.724; US 5.700.344; EP 0 899 274; y EP 0 741 177 dan a conocer composiciones de PHA. R.A. Gross *et al.*, Macromolecules 1993, 26, 888-894 y R. H. Marchessault *et al.*, Polymer 41 (2000) 1087-1098 dan a conocer polihidroxibutiratos.

SUMARIO DE LA INVENCIÓN

Por tanto, es un objeto de esta invención proporcionar composiciones poliméricas degradables, particularmente composiciones oligoméricas, que tienen características de biodegradación hidrófoba mejoradas y que pueden usarse como adhesivos de fusión en caliente, recubrimientos protectores, agentes tensioactivos y disolventes.

El contenido de la presente invención se define únicamente por las reivindicaciones adjuntas 1-28. Cualquier contenido en “exceso” contenida en la descripción, los ejemplos y/o dibujos que no esté cubierto por las reivindicaciones está presente simplemente para ilustrar la invención.

La presente invención se refiere, en parte, a composiciones de adhesivo de fusión en caliente que contiene polihidroxialcanoato, recubrimiento protector y agente tensioactivo. El polihidroxialcanoato útil en la presente invención es un oligómero que tiene un bajo peso molecular según se define en las reivindicaciones. Preferiblemente, el oligómero de polihidroxialcanoato tiene un peso molecular promedio en número que es de desde 500 hasta aproximadamente 8.000, y más preferiblemente, desde 500 hasta aproximadamente 3.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número del oligómero es superior a aproximadamente 1.000, por ejemplo, desde superior a aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 50.000, o desde superior a aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 8.000.

Debe entenderse que tanto la descripción general anterior como la siguiente descripción detallada son a modo de ejemplo y explicativas únicamente y pretenden proporcionar una explicación adicional de la presente invención, tal como se reivindica.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención proporciona composiciones de polihidroxialcanoato útiles como composiciones de adhesivo de fusión en caliente, y métodos de empleo de tales composiciones.

Las composiciones generalmente incluyen uno o más polihidroxialcanoatos de bajo peso molecular, uno o más polihidroxialcanoatos derivados para contener uno o más grupos terminales especificados, o una disolución de uno o más de tales polihidroxialcanoatos. Se describen polihidroxialcanoatos útiles y métodos de preparación de los mismos en las solicitudes de patente estadounidense n.ºs 60/218.384, 60/225.902 y 60/227.127. Las composiciones pueden incluir componentes adicionales (opcionales) para mejorar el procesamiento o las propiedades de las composiciones o productos finales en los que se emplean.

Se conocen varios tipos de polihidroxialcanoatos (PHAs). Es útil dividir ampliamente los PHAs en dos grupos según la longitud de sus cadenas laterales y según sus rutas para biosíntesis. Aquellos con cadenas laterales cortas, tales como polihidroxibutirato (PHB), un homopolímero de unidades de ácido R-3-hidroxibutírico, son compuestos termoplásticos cristalinos; los PHAs con cadenas laterales largas son más elastoméricos. Los primeros polímeros se conocen desde hace aproximadamente setenta años (Lemoigne & Roukhelman 1925), mientras que los últimos polímeros son un descubrimiento relativamente reciente (deSmet, *et al.*, J. Bacteriol., 154:870-78 (1983)). Sin embargo, antes de esta denominación, se identificaron PHAs de origen microbiano que contenían tanto unidades de ácido R-3-hidroxibutírico como unidades de cadenas laterales más largas desde C5 hasta C16, es decir, que contenían desde 5 hasta 16 átomos de carbono (Wallen & Rowheder. Environ. Sci. Technol., 8:576-79 (1974)). Se han identificado más recientemente varias bacterias que producen copolímeros de ácido D-3-hidroxibutírico y una o más unidades de hidroxiácido de cadena lateral larga que contienen desde cinco hasta dieciséis átomos de carbono (Steinbuchel & Wiese, Appl. Microbiol. Biotechnol., 37:691-97 (1992); Valentin *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 36:507-14 (1992); Valentin *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 40:710-16 (1994); Abe *et al.*, Int. J. Biol. Macromol., 16:115-19 (1994); Lee *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 42:901-09 (1995); Kato *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 45:363-70 (1996); Valentin *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 46:261-67 (1996); patente estadounidense n.º 4.876.331 concedida a Doi). Ejemplos útiles de copolímeros de dos componentes específicos incluyen PHB-co-3-hidroxihexanoato (Brandl *et al.*, Int. J. Biol. Macromol., 11:49-55 (1989); Amos & McInerey. Arch. Microbiol 155:103-06 (1991); patente estadounidense n.º 5.292.860 concedida a Shiotani *et al.*). También se han aplicado métodos de síntesis química para preparar copolímeros de PHB racémicos de este tipo para someter a prueba sus aplicaciones (documentos WO 95/20614, WO 95/20615 y WO 96/20621).

También se dan a conocer adhesivos de fusión en caliente en las patentes estadounidenses n.ºs 4.985.535; 5.583.187; 5.753.765; 5.900.473; 5.939.488; 5.939.499 y 5.952.405.

Puesto que los PHAs se han vuelto cada vez más disponibles, se han examinado para determinar su idoneidad en aplicaciones en las que sirven como adyuvante de procesamiento. Por ejemplo, el uso de película de látex de PHA en la producción de componentes de tubo CRT se describe en el documento WO 96/17369.

Para los fines de la presente invención, los PHAs de bajo peso molecular presentan un peso molecular promedio en número de desde 500 hasta menos de 50.000. Por ejemplo, menos de 20.000, más preferiblemente desde 500 hasta aproximadamente 8.000, y lo más preferiblemente desde 500 hasta aproximadamente 3.000. Preferiblemente, el peso molecular promedio en número del oligómero es superior a aproximadamente 1.000, por ejemplo, desde superior a aproximadamente 1000 hasta aproximadamente 50.000, o desde superior a aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 8.000. En una realización de la presente invención, el peso molecular de los PHAs es inferior a aproximadamente 20.000 y preferiblemente desde 500 hasta aproximadamente 9.500 o menor. Otro intervalo de peso molecular adecuado para los fines de la presente invención es de desde 500 hasta aproximadamente 5.000, o desde 500 hasta aproximadamente 1.000. Para aplicaciones de adhesivo de fusión en caliente, los PHAs con menor peso molecular en estos intervalos son más deseables que los PHAs con mayor peso molecular en estos intervalos.

Los PHAs preferiblemente contienen una o más unidades de la siguiente fórmula:

$T\text{-}[\text{-}OCR^1R^2(CR^3R^4)_nCO\text{-}]_p\text{-}Q$ (I)

en la que n es 0 o un número entero hasta aproximadamente 100; p es hasta 100: R^1, R^2, R^3 y R^4, que son iguales entre sí o diferentes entre sí, se seleccionan cada uno independientemente de radicales hidrocarbonados saturados e insaturados, radicales sustituidos con halógeno e hidroxilo, radicales hidroxilo, radicales halógeno, radicales sustituidos con nitrógeno, radicales sustituidos con oxígeno o átomos de hidrógeno; T se selecciona de hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo carboxilato R"'COO en el que R"' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; y Q se selecciona de:

un radical hidroxilo o un radical OR" en el que R" es un radical alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido que contiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono:

OAOH;

$OAOOC(CH_2)_xCHROH$;

$OAO\{OC(CH_2)_yCHRO\}_xH$;

en los que cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo saturado que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, un grupo alquilo insaturado que tiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; A es $(CH_2)_m$ o $(CH_2CHR'O)_m$, en los que m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 y R' es hidrógeno o metilo; x es desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50; y es desde 0 hasta aproximadamente 3; y

preferiblemente en el que el peso molecular promedio en número del compuesto es de al menos aproximadamente 1.000. Preferiblemente n es desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 50 y más preferiblemente desde 5 hasta aproximadamente 20. Ejemplos de R^1, R^2, R^3 y/o R^4 incluyen, pero no se limitan a, hidrógeno, metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo y similares.

Unidades monoméricas adecuadas incluyen unidades de hidroxibutirato, hidroxivalerato, hidroxihexanoato, hidroxiheptanoato, hidroxipropanoato, hidroxioctanoato, hidroxinonanoato, hidroxidecanoato, hidroxiundecanoato e hidroxidodecanoato. Pueden usarse PHA que incluyen monómeros y polímeros (homopolímeros, copolímeros y similares) y derivados de 3-hidroxiácidos, 4-hidroxiácidos, 5-hidroxiácidos, poli(ácido láctico) y poli(ácido glicólico), o combinaciones de los mismos. Se describen PHA representativos en Steinbüchel & Valentin. FEMS Microbiol. Lett., 128:219-28 (1995).

Los PHAs preferidos incluyen, pero no se limitan a, polihidroxibutirato; un copolímero de ácido hidroxibutírico y ácido hidroxivalérico (por ejemplo, un copolímero del 1-99% en peso de ácido hidroxibutírico y el 1-99% en peso de ácido hidroxivalérico); un copolímero de ácido 3-hidroxibutírico y ácido 4-hidroxibutírico (por ejemplo, un copolímero del 1-99% en peso de ácido 3-hidroxibutírico y el 1-99% en peso de ácido 4-hidroxibutírico); polihidroxihexanoato: polihidroxioctanoato; un copolímero que contiene grupos hidroxihexanoato o hidroxioctanoato distribuidos aleatoriamente a través de la cadena polimérica (por ejemplo, al menos el 10% en masa molar de grupos de hidroxioctanoato distribuidos aleatoriamente a través de la cadena polimérica de un copolímero); y combinaciones de los mismos. El polihidroxioctanoato también puede tener funcionalidades de cadena terminal tales como grupos seleccionados de vinilo; ácido carboxílico; éster de ácido carboxílico; acetato; butirato; propanoato; alcohol primario, secundario o terciario; amida; y/o un alcohol polihidroxilado.

El PHA también puede tener la fórmula $R^5CH{=}CH(CH_2)_{n-1}CO[OCHR^6(CH_2)_nCO]_pOH$. Alternativamente, el PHA puede tener la fórmula $H[OCHR^7(CH_2)_nCO]_pOR'$. Además, el PHA puede tener la fórmula $R''CO[OCHR^8(CH_2)_nCO]_pOH$. El PHA también puede ser un polímero de bloque que contiene segmentos de polihidroxialcanoato y al menos un segmento de polialquilenglicol. Preferiblemente, para un PHA de este tipo, el polímero de bloque contiene preferiblemente al menos el 20% en peso de un segmento de PHA y al menos un segmento de polialquilenglicol seleccionado de una o más unidades de repetición de óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de butileno, o mezclas de los mismos. En las fórmulas anteriores, p es desde 5 hasta 1000, n es 0 o un número entero, R' se deriva de un alcohol monohidroxilado o un alcohol polihidroxilado tal como metil-estirilo y R" se deriva de un ácido carboxílico que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, tal como metil-estirilo, R^5, R^6, R^7 y R^8 pueden representar radicales hidrocarbonados saturados o insaturados; radicales sustituidos con halógeno, hidroxilo, oxígeno o nitrógeno; o átomos de hidrógeno, tales como H, CH_3, C_2H_5, C_3H_7, C_4H_9 o C_5H_{11}.

En otra realización, los polihidroxialcanoatos biodegradables pueden tener al menos uno de los grupos de extremo terminal seleccionados de:

a) $-CO-CH=CR^9R^{10}$;

b) $-OR^{11}$;

c) $–COOR^{12}$;

d) $-COR^{13}$; o

e) $-O^-M^+$

en los que R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} o R^{13}, que son iguales o diferentes, representan radicales hidrocarbonados saturados o insaturados, radicales sustituidos con halógeno o hidroxilo, radicales hidroxilo, radicales sustituidos con nitrógeno, radicales sustituidos con oxígeno, o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R^{11} no sea un átomo de hidrógeno. M^+ es un contraión, tal como, pero sin limitarse a, amonio, y contraiones metálicos, como sodio, potasio, zinc, calcio y similares. Preferiblemente, los dos grupos de extremo terminal del PHA se seleccionan de uno de los grupos de extremo terminal a)-e) descritos anteriormente en los que los grupos de extremo terminal pueden ser iguales o diferentes. Alternativamente, el PHA puede tener uno de los grupos de extremo terminal a)-e) descritos anteriormente y el otro grupo de extremo terminal puede ser hidrógeno u -OH. Preferiblemente, cuando el grupo de extremo terminal es $-OR^{11}$, o $-COR^{13}$, el otro grupo terminal no es -OH. Estos diversos grupos de extremo terminal pueden ser los grupos de extremo terminal para la fórmula (I) de PHA expuesta y descrita anteriormente. Estos polihidroxialcanoatos degradables pueden tener cualquier peso molecular tal como desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 1,5 millones. Más preferiblemente, el peso molecular es de desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 100.000, más preferiblemente de desde aproximadamente 500 hasta inferior a 20.000, tal como desde aproximadamente 500 hasta aproximadamente 9.000. Estos polihidroxialcanoatos pueden ser polímeros, oligómeros o monómeros y se denominan colectivamente en el presente documento oligómeros.

Los PHAs preferidos útiles en las composiciones y los métodos de la presente invención incluyen las siguientes fórmulas en las que las diversas variables son tal como se describieron anteriormente.

$H(OCHRCH_2CO)_nOH$

$H(OCHRCH_2CO)_nOR'$ en la que R' es preferiblemente un grupo alquilo o grupo alquilo sustituido (por ejemplo diol, poliol etc.)

$H(OCHRCH_2CO)_nO^-M^+$ en la que M^+ se selecciona preferiblemente de amonio, sodio, potasio, zinc y calcio

$R''CO(OCHRCH_2CO)_nOH$ en la que R" es preferiblemente el grupo alquilo de un ácido carboxílico alifático

$R''CO(OCHRCH_2CO)_nOR'$ en la que R" es preferiblemente el grupo alquilo de un ácido carboxílico alifático y R' es preferiblemente un grupo alquilo o grupo alquilo sustituido (por ejemplo diol, poliol. etc.)

$R''CO(OCHRCH_2CO)_nO^-M^+$ en la que R" es preferiblemente el grupo alquilo de un ácido carboxílico alifático y M^+ se selecciona preferiblemente de amonio, sodio, potasio, zinc y calcio.

Otros PHAs que están englobados por la presente invención y que pueden ser particularmente muy adecuados para su uso como agentes tensioactivos incluyen PHA de las fórmulas (II)-(VI) a continuación:

Agentes que contienen un componente X hidrófobo $-\{OC(R)H(CH_2)_nCO\}_p-$ (II)

en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 12 átomos de carbono, n es desde 0 hasta aproximadamente 3, p es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 40, en la que el polímero es un homopolímero o un copolímero que contiene unidades estructurales del mismo grupo R y/o los mismos valores de n o que contiene unidades estructurales de mezclas aleatorias de diferentes grupos R y/o diferentes valores de n;

A - X - B (III)

en la que A y B son unidades de poli(óxido de alquileno) que comprenden unidades de óxido de etileno, óxido de propileno o mezclas de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en una disposición en bloques o aleatoria con la condición de que si las unidades están en una disposición en bloques que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, la disposición contiene bloques terminales de óxido de etileno, y en la que el número total de unidades de óxido de etileno y óxido de propileno en A y B es de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100, preferiblemente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40 y más preferiblemente en la que más de aproximadamente el 60% de las unidades de repetición totales son unidades de óxido de etileno, y X es el componente X mostrado en la fórmula (II) anteriormente

C-X-D (IV)

en la que C es una unidad de poli(óxido de alquileno) que comprende unidades estructurales de óxido de etileno, unidades estructurales de óxido de propileno, o mezclas de unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en una disposición en bloques o aleatoria con la condición de que si la disposición es una disposición en bloques que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, la disposición contiene bloques terminales de óxido de etileno, y en la que el número total de unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en C es de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100, preferiblemente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40, y más preferiblemente en la que más de aproximadamente el 60% de las unidades de repetición totales son unidades de óxido de etileno, X es el componente X mostrado en la fórmula (II) anterior, y D es un éster alquílico que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono u OM en la que M es hidrógeno, sodio, potasio, o amonio;

E-X-F (V)

en la que E es una unidad estructural de carboxilato en la que el grupo alquilo de la unidad estructural carboxílica contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 19 átomos de carbono, X es el componente X mostrado en la fórmula (II) anterior, y F se selecciona de

una unidad estructural de poli(óxido de alquileno) que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, unidades estructurales de óxido de propileno, o una mezcla de unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en una disposición en bloques o una disposición aleatoria con la condición de que si la disposición es una disposición en bloques que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, la disposición contiene bloques terminales de óxido de etileno, y en la que el número total de unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en F es de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100, más preferiblemente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40, y más preferiblemente en la que más de aproximadamente el 60% de las unidades de repetición totales son unidades de óxido de etileno,

$-OCH_2CH_2N(R')_2$ en la que R' es hidrógeno o una unidad de óxido de etileno que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 unidades de repetición.

$-N(CH_2CH_2OR'')R'''$ en la que cada uno de R" y R"' es independientemente un átomo de hidrógeno o una unidad estructural de óxido de etileno que contiene desde aproximadamente 1 unidad hasta aproximadamente 20 unidades de repetición,

$-OCH_2CH_2N(CH_2CH_2OR'''')$ en la que R"" es o bien un átomo de hidrógeno o bien una unidad estructural de óxido de etileno que contiene desde aproximadamente 1 unidad hasta aproximadamente 20 unidades de repetición, o

un poliol que puede etoxilarse posteriormente, en el que el poliol se selecciona de glicerol, trimetilolpropano o sacarosa; o

G-X-H (VI)

en la que X es el componente X mostrado en la fórmula (II) anterior, G se selecciona de

una unidad estructural de poli(óxido de alquileno) que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, unidades estructurales de óxido de propileno, o una mezcla de unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en una disposición en bloques o una disposición aleatoria con la condición de que si la disposición es una disposición en bloques que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, la disposición contiene bloques terminales de óxido de etileno, y en la que el número total unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en H es de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100, más preferiblemente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40, y más preferiblemente en la que más de aproximadamente el 60% de las unidades de repetición totales son unidades de óxido de etileno, y

y H se selecciona de

una unidad estructural de poli(óxido de alquileno) que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, unidades estructurales de óxido de propileno, o una mezcla de unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en una disposición en bloques o una disposición aleatoria con la condición de que si la disposición es una disposición en bloques que contiene unidades estructurales de óxido de etileno, la disposición contiene bloques terminales de óxido de etileno, y en la que el número total unidades estructurales de óxido de etileno y óxido de propileno en F es de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100, más preferiblemente de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 40, y más preferiblemente en la que más de aproximadamente el 60% de las unidades de repetición totales son unidades de óxido de etileno,

$-OCH_2CH_2N(R')_2$ en la que R' es hidrógeno o una unidad de óxido de etileno que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 unidades de repetición,

$-N(CH_2CH_2OR'')R'''$ en la que cada uno de R" y R"' es independientemente un átomo de hidrógeno o una unidad estructural de óxido de etileno que contiene desde aproximadamente 1 unidad hasta aproximadamente 20 unidades de repetición,

$-OCH_2CH_2N(CH_2CH_2OR'''')$ en la que R'''' es o bien un átomo de hidrógeno o bien una unidad estructural de óxido de etileno que contiene desde aproximadamente 1 unidad hasta aproximadamente 20 unidades de repetición, o

un poliol que puede etoxilarse posteriormente, en el que el poliol se selecciona de glicerol, trimetilolpropano o sacarosa.

La presente invención también se refiere a un grupo de oligómeros de éster de ácido alcanoico que tienen un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 1000 y que tienen una o más de las siguientes fórmulas:

$R'\{OCHR(CH_2)_nCO\}_mOCH_2CH_2OR'$ (VII)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo acetato, n es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, y m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3;

$R'\{OCHR(CH_2)_nCO\}_mOCH_2CH(CH_3)OR'$ (VIII)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, R' es un átomo de hidrógeno o un grupo acetato, n es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, y m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3; o

$R'\{OCHR(CH_2)_nCO\}_mOR''$ (IX)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo acetato, R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 átomos de carbono, n es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, y dicho oligómero tiene los siguientes parámetros de solubilidad de Hansen:

dispersivo - desde aproximadamente 16 hasta aproximadamente 22,

polar - desde aproximadamente 3 hasta aproximadamente 12, e

hidrógeno - desde aproximadamente 6 hasta aproximadamente 17.

En particular, los oligómeros de éster de ácido alcanoico de fórmulas (VII)-(IX) son muy adecuados como disolventes y son preferiblemente biodegradables. La presente invención también proporciona disoluciones que incluyen un soluto disuelto en o mezclado con un oligómero de éster de ácido alcanoico de fórmula (VII), (VIII) o (IX).

La presente invención también se refiere a un grupo de oligómeros de éster de ácido alcanoico que tienen un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 1.000 y que tienen una o más de las siguientes fórmulas:

$R'(OCHR'(CH_2)_p\{OCHR(CH_2)_nCO\}_mOR''$ (X)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo acetato, R'' es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono; n es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30, y p es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100;

$R'\{OCHR(CH_2)_nCO\}_mOCH_2CHR'')_qOR''$ (XI)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, R' es un átomo de hidrógeno o un grupo acetato, R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, n es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, y m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30, y q es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100; o

$R'(OCHR'CH_2)_p\{OCHR(CH_2)_nCO\}_m(OCH_2CHR'')_qOR''$ (XII)

en la que R representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, R' representa un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, R'' representa un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono, n es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 3, m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 30, p es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100, y q es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100.

En particular, los oligómeros de éster de ácido alcanoico de fórmulas (X)-(XII) son muy adecuados como agentes tensioactivos y son preferiblemente biodegradables. La presente invención también proporciona disoluciones o mezclas líquidas que incluyen un tensioactivo de oligómero de éster de ácido alcanoico de fórmula (X), (XI) o (XII).

Los PHAs pueden prepararse sintéticamente o prepararse a partir de una fuente biológica tal como un microorganismo que produce de manera natural los PHAs o que puede inducirse para que produzca los PHAs mediante la manipulación de las materias primas y las condiciones de cultivo, o prepararse a partir de microorganismos o un organismo superior tal como una planta, que se ha modificado mediante ingeniería genética de manera que produce los PHAs.

Se describen métodos que pueden usarse para producir polímeros de PHA a partir de microorganismos que producen de manera natural polihidroxialcanoatos en la patente estadounidense n.º 4.910.145 concedida a Holmes, *et al.*; Byrom, "Miscellaneous Biomaterials" en Biomaterials (Byrom, ed.) págs. 333-59 (MacMillan Publishers, Londres 1991): Hocking y Marchessault, "Biopolyesters" en Chemistry and Technology of Biodegradable Polymers (Griffin, ed.) págs. 48-96 (Chapman & Hall, Londres 1994): Holmes, "Biologically produced (R)-3-hydroxyalkanoate Polymers and Copolymers" en Developments in Crystalline Polymers (Bassett, ed.) vol. 2, págs. 1-65 (Elsevier, Londres 1988); Lafferty *et al.*, "Microbial Production of Poly-b-hydroxybutyric acid" en Biotechnology (Rehm & Reed, eds.) vol. 66, págs. 135-76 (Verlagsgesellschaft. Weinheim 1988): Müller & Seebach, Angew. Chem. Int. Ed. Engl. 32:477-502 (1993).

Se describen métodos para producir PHAs en organismos naturales o modificados mediante ingeniería genética por Steinbüchel, "Polyhydroxyalkanoic Acids" en Biomaterials (Byrom, ed.) págs. 123-213 (MacMillan Publishers, Londres 1991); Williams & Peoples, CHEMTECH. 26: 38-44 (1996); Steinbüchel & Wiese. Appl. Microbiol. Biotechnol., 37:691-97 (1992): patentes estadounidenses n.ºs 5.245.023; 5.250.430; 5.480.794; 5.512.669; 5.534.432 concedidas a Peoples y Sinskey; Agostini *et al.* Polym. Sci. Parte A-1, 9: 775-87 (1971); Gross *et al.*, Macromolecules, 21:2657-68 (1988); Dubois, *et al.* Macromolecules, 26:4407-12 (1993); Le Borgne & Spassky, Polymer, 30: 2312-19 (1989): Tanahashi & Doi, Macromolecules. 24:5732-33 (1991): Hori *et al.*, Macromolecules 26:4388-90 (1993); Kemnitzer *et al.*, Macromolecules, 26: 1221-29 (1993); Hori *et al.*, Macromolecules, 26:5533-34 (1993); Hocking & Marchessault. Polym. Bull 30: 163-70 (1993): Xie *et al.*, Macromolecules. 30: 6997-98 (1997); y la patente estadounidense n.º 5.563.239 concedida a Hubbs *et al.* Otros enfoques de síntesis de polímeros incluyendo la condensación directa y la polimerización con apertura de anillo de las lactonas correspondientes se describen en Jesudason & Marchessault, Macromolecules 27:2595-602 (1994); la patente estadounidense n.º 5.286.842 concedida a Kimura; la patente estadounidense n.º 5.563.239 concedida a Hubbs *et al.*; la patente estadounidense n.º 5.516.883 concedida Hori *et al.*; la patente estadounidense n.º 5.461.139 concedida a Gonda *et al.*; y la solicitud de patente canadiense n.º 2.006.508. El documento WO 95/15260 describe la fabricación de películas de PHBV, y las patentes estadounidenses n.ºs 4.826.493 y 4.880.592 concedidas a Martini *et al.* describen la fabricación de películas de PHB y PHBV. La patente estadounidense n.º 5.292.860 concedida a Shiotani *et al.* describe la fabricación del copolímero de PHA poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato).

Los PHAs de bajo peso molecular pueden prepararse, por ejemplo, usando en primer lugar un PHA de un mayor peso molecular promedio en número tal como superior a 80.000, por ejemplo, superior a 200.000 o superior a 500.000. Este PHA que tiene un mayor peso molecular puede someterse entonces a hidrólisis ácida, que dará como resultado un PHA de menor peso molecular. La hidrólisis ácida se produce preferiblemente en presencia de un alcohol, un diol o un alcohol polihidroxilado, o combinaciones de los mismos. Las condiciones preferidas para la hidrólisis ácida y las cantidades preferidas de los componentes en esta reacción que reduce el peso molecular del PHA son las siguientes. La hidrólisis ácida del PHA puede realizarse en presencia de alcohol, diol o polioles. Cuando se usa una cantidad en exceso de alcohol, diol o poliol, el PHA dará como resultado un PHA de bajo peso molecular, tal como un oligómero, con grupos hidroxilo en ambas posiciones terminales. Las condiciones de reacción se controlan de manera que preferiblemente al menos el 1% en peso de alcohol, diol o poliol residual permanece en el producto de reacción. Por ejemplo, la hidrólisis controlada de polihidroxibutirato en presencia de etilenglicol o 1,4-butanodiol produce oligómeros con la estructura:

Para etilenglicol:

$H(-OCH(CH_3)CH_2CO)_nOCH_2CH_2OH$;

y para 1,4-butanodiol:

$H(O-CH(CH_3)CH_2CO)_nOCH_2CH_2CH_2CH_2OH$;

en las que n es preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50.

Si se usa un exceso de un alcohol en el proceso de hidrólisis entonces se obtiene un hidroxiéster, que para polihidroxibutirato en presencia de metanol, tendría la estructura:

$H-(OCH(CH_3)CH_2CO)_nOCH_3$.

La hidrólisis de polihidroxialcanoatos puede producirse en presencia de un catalizador de ácido fuerte tal como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido fosfórico; siendo los más preferibles los ácidos sulfúrico o clorhídrico. Los oligómeros resultantes contienen grupos ácido carboxílico y un hidroxilo terminal. Si se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador de ácido fuerte y un alcohol, entonces los oligómeros tendrán grupos éster e hidroxilo terminal. Si se lleva a cabo la reacción en presencia de un catalizador de ácido fuerte y un ácido carboxílico, entonces los oligómeros tendrán un grupo éster generado a partir del ácido carboxílico y el grupo hidroxilo en los oligómeros, y un ácido carboxílico libre.

Aunque la reacción de hidrólisis ácida puede producirse a temperaturas ambientales, normalmente se utilizan temperaturas elevadas para aumentar la velocidad de reacción. Para la hidrólisis ácida de polihidroxialcanoatos, las condiciones de temperatura de reacción más preferibles son de desde aproximadamente 70ºC hasta aproximadamente 140ºC. En una realización de la presente invención, las reacciones de hidrólisis ácida que se producen por debajo de 140ºC normalmente tienen una mezcla de grupos vinilo e hidroxilo terminal así como el grupo éster o ácido libre.

El PHA de bajo peso molecular también puede prepararse mediante la termólisis de un PHA de mayor peso molecular tal como uno que tiene un peso molecular superior a aproximadamente 80.000. Las condiciones de termólisis pueden ser las siguientes. Pueden obtenerse oligómeros de ácido alquenoico con alto rendimiento mediante el tratamiento térmico de polihidroxialcanoatos a temperaturas suficientes, tales como de desde aproximadamente 160ºC hasta aproximadamente 250ºC a presión atmosférica durante un periodo suficiente, tal como de desde aproximadamente 1 minuto hasta aproximadamente 4 horas.

Cuando el polihidroxialcanoato producido de manera microbiana es un copolímero, entonces se genera una mezcla de ácidos alquenoicos con el tratamiento térmico descrito. Éstos pueden separarse en sus derivados de éster o ácido alquenoico individuales mediante destilación fraccionada convencional o bien en condiciones ambientales o bien a vacío.

Cuando se lleva a cabo el tratamiento térmico a vacío, entonces el rendimiento predominante se cambia a una mezcla de dímero, trímero y/o tetrámero del ácido alquenoico. Además, si se reduce la temperatura hasta de 180ºC a 220ºC, entonces pueden obtenerse especies oligoméricas que tienen grupos ácido carboxílico y vinilo terminal; controlándose el peso molecular mediante el tiempo de residencia a esta temperatura. Estos oligómeros tienen la estructura genérica: $RCH{=}CH(CH_2)_nCO[OCHR(CH_2)_nCO]_mOH$ en la que n = 1 a 8, R representa un grupo alquilo que tiene desde 1 hasta 18 átomos de carbono, y m = 0 a 100.

Aunque se ha usado previamente el ácido crotónico como comonómero en procesos de polimerización en masa, disolución y emulsión, no se han usado derivados de ácido alquenoico superiores. Los ácidos 2-alquenoicos sustituidos con alquilo superior ofrecen una funcionalidad ácido de manera similar a los ácidos acrílico, metacrílico y crotónico, sin embargo se espera que ofrezcan un aumento de hidrofobicidad por la cadena de alquilo más larga. Los polímeros generados por radicales libres que contienen estos monómeros de ácido alquenoico superiores conducen preferiblemente a un aumento de la resistencia al agua, resistencia al frotamiento, y/o baja energía libre superficial que los que contienen ácido crotónico. Se esperaría que el grupo alquilo tuviera un impacto sobre la temperatura de transición vítrea del polímero resultante: a medida que aumenta el número de átomos de carbono en la cadena de alquilo, entonces disminuye la temperatura de transición vítrea (Tg) del polímero. Por tanto estos derivados de ácidos alquenoicos superiores pueden producir una funcionalidad doble. Es decir, adhesión o reticulación a través del grupo ácido/éster e hidrofobicidad/reducción de Tg a través del grupo alquilo.

Otras maneras en que pueden obtenerse los PHAs con menor peso molecular incluyen, pero no se limitan a, polimerización sintética mediante métodos tales como condensación de los hidroxiácidos.

Varias características de los polímeros de polihidroxialcanoato los hacen particularmente atractivos en composiciones tales como adhesivos de fusión en caliente, adhesivos de fusión en caliente reactivos, ceras biodegradables y recubrimientos para productos alimenticios. Las composiciones de PHA pueden prepararse usando PHA en su forma sólida, en una forma de látex, en dispersiones acuosas o en disolución, por ejemplo, disueltos en un disolvente tal como acetona. Los PHAs pueden plastificarse y mezclarse con otros polímeros o agentes.

Puede producirse una variedad de PHAs, que tienen una amplia gama de propiedades físicas del polímero, dependiendo de la composición de monómero de hidroxiácido usada (Steinbuchel & Valentin. FEMS Microbiol. Lett., 128:219-28 (1995)). La gama de propiedades incluyen, por ejemplo, temperaturas de fusión de entre aproximadamente 40ºC y 180ºC, temperaturas de transición vítrea de entre aproximadamente -55ºC y 5ºC, grados de cristalinidad de entre aproximadamente el 0% y el 80%, y alargamiento a la rotura de entre aproximadamente el 5 y el 500%. Puede controlarse la velocidad de cristalización. El polihidroxibutirato, por ejemplo, tiene características similares a las del propileno, mientras que los polihidroxioctanoatos (un copolímero de D-3-hidroxioctanoato y D-3-hidroxihexanoato) y poli-D-4-hidroxibutirato se comportan más como elastómeros, y los PHA con cadenas laterales más largas tienen características similares a las ceras. La gama de polímeros de PHA disponibles con temperaturas de fusión que oscilan desde aproximadamente 40ºC hasta aproximadamente 180ºC proporciona flexibilidad adicional en la conformación. A medida que se reduce el peso molecular, la Tg permanece relativamente constante, sin embargo, la Tf se reduce. A pesos moleculares bajos (<50.000), las unidades de cadena terminales empiezan a tener un impacto sobre las propiedades físicas.

Los PHAs pueden existir en al menos dos formas físicas diferenciadas, como gránulos amorfos o como sólidos cristalinos. La tendencia de los PHAs a cristalizar tanto en cuanto al grado final de cristalinidad como a las velocidades de cristalización también varía con la composición. Los polímeros de PHA que ofrecen una rápida cristalización pueden usarse para una alta resistencia en verde. Éstos incluirían, por ejemplo PHB y PHBV, mostrando este último copolímero la característica única de isodimorfismo. Cuando se desea una mayor maleabilidad, podrían usarse PHOs y otros tipos de grupos colgantes más largos. Esta clase de polímeros tiene una menor temperatura de transición vítrea, de aproximadamente -35ºC en comparación con 5ºC para el homopolímero de PHB, lo que les permite formularse como

autolubricante. Esto reduce, a su vez, la necesidad de otros aditivos para obtener características de flujo adecuadas para la mezcla que se alimenta al sistema de conformación.

Una forma particularmente útil es como un látex de PHA en agua. La evaporación del agua cuando se moldean las conformaciones da como resultado la formación de película cuando coalescen los gránulos de PHA proporcionando una excelente unión. Los PHAs se eliminan fácilmente por degradación durante el posterior procesamiento térmico de las piezas conformadas. La gama de polímeros de PHA disponibles con temperaturas de fusión que oscilan desde aproximadamente 40ºC hasta aproximadamente 180ºC proporciona flexibilidad adicional en la conformación.

Las composiciones de monómero también pueden afectar a la solubilidad en disolventes orgánicos, permitiendo la elección de una amplia gama de disolventes. Los copolímeros de D-3-hidroxibutirato y otros comonómeros de hidroxiácido tienen características de solubilidad significativamente diferentes de las del homopolímero de PHB. Por ejemplo, la acetona no es un buen disolvente para PHB pero es muy útil para disolver copolímeros de D-3-hidroxibutirato con D-3-hidroxiácidos que contienen desde 6 hasta 12 átomos de carbono (Abe *et al.*, Int. J. Biol. Macromol. 16:115-19 (1994): Kato *et al.*, Appl. Microbiol. Biotechnol., 45: 363-70 (1996)). Mitomo *et al.*, Reports on Progress in Polymer Physics in Japan, 37: 128-29 (1994) describe la solubilidad de copoliésteres poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato), que contienen desde el 15 hasta el 75% molar de residuos de 4-hidroxibutirato, en acetona. Se describen otros varios disolventes adecuados para una gama de PHA en la patente estadounidense n.º 5.213.976 concedida a Blauhut *et al.*; la patente estadounidense n.º 4.968.611 concedida a Traussnig; la solicitud japonesa Kokai Tokkyo Koho JP 95.135.985; la solicitud japonesa Kokai Tokkyo Koho JP 95.79.788; los documentos WO 93/23554; DE 19533459; WO 97/08931 : y la solicitud brasileña PI BR 93 02.312.

Los PHAs pueden plastificarse y mezclarse con otros polímeros o agentes. Otros polímeros, no microbianos, que tienen estructuras y temperaturas de descomposición similares a las de los polihidroxialcanoatos incluyen polilactida (PLA) y poliglicolida (PGA). Estos polímeros pueden usarse en combinación con o en lugar de los aglutinantes de PHA. La producción y el uso de PLA se describen extensamente por Kharas *et al.*, “Polymers of Lactic Acid” en Plast. Microbes (Mobley, ed.) págs. 93-137 (Hanser, Munich, Alemania (1994)). Los oxígenos de éster de estos polímeros, PHA, PLA, PGA, son polares y proporciona una buena unión con otros componentes de la composición.

En el caso de los PHA que contienen monómeros insaturados, los ácidos alquenoicos pueden destruirse por sistemas catalíticos térmicos, por combustión, o una combinación de los mismos. La necesidad de un flujo de entrada de aire, oxígeno u otros oxidantes se elimina o reduce mediante el uso de aglutinantes de PHA, reduciéndose de ese modo las emisiones de gases residuales y la pérdida de calor. El evitar los oxidantes también minimiza la oxidación no deseada de componentes tales como polvos metálicos. Los PHAs también son compatibles con una atmósfera reductora o inerte, cuando se desea la exposición a tales atmósferas. Por ejemplo, el uso de atmósferas reductoras es ventajoso cuando se usan óxidos metálicos o mezclas que comprende óxidos metálicos.

En general, el evitar la necesidad de atmósferas protectoras u otros gases simplifica el proceso y protege los materiales constituyentes. Puede controlarse la velocidad de descomposición del PHA más fácilmente que la combustión de otros materiales de unión. La combustión requiere la difusión del producto de combustión desde el aglutinante de combustión y la difusión de oxígeno hasta el mismo conlleva el control del proceso y otras complejidades que se obvian mediante el uso del sistema de PHA. En otras palabras, se evitan los resultados impredecibles de la combustión puesto que ya no se requiere la penetración de oxígeno en la conformación que contiene polvo. El sistema de PHA también evita los residuos de carbono que se encuentran en otros sistemas de aglutinante que contienen materiales de poliolefina o poliestireno, conduciendo de ese modo a menos fallos y mayor resistencia en los productos finales.

Los PHAs también pueden eliminarse usando un proceso con disolventes. Se proporciona una variedad de opciones de aplicación y procesamiento, puesto que está disponible una gama de disolventes para PHA. La característica de solvencia de los PHAs también permite su eliminación de piezas compactas mal formadas, cinta no usada y otros residuos del proceso, reduciendo así los desechos. Además, los PHAs se preparan a partir de fuentes renovables y son degradables mediante la acción enzimática producida por microorganismos en, por ejemplo, sistemas de compostaje, proporcionando otro medio de deshacerse del material de desecho.

Las composiciones de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención pueden incluir al menos uno de los polihidroxialcanoatos de bajo peso molecular descritos anteriormente, al menos uno de polihidroxialcanoatos modificados de manera terminal descritos anteriormente, o ambos. Además, las composiciones de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención también pueden incluir otros componentes tales como un componente de monómero reactivo, un componente de cera, un agente de adhesividad, y otros aditivos. Preferiblemente, las composiciones de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención tienen una viscosidad inferior a aproximadamente 100.000 centipoises a 150ºC, más preferiblemente inferior a aproximadamente 5.000 centipoises a 150ºC. Preferiblemente, las composiciones de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención tienen una temperatura de transición vítrea y una viscosidad del fundido que proporcionan en conjunto un punto de reblandecimiento de desde aproximadamente 25ºC hasta aproximadamente 200ºC, más preferiblemente, de desde aproximadamente 50ºC hasta aproximadamente 150ºC, por ejemplo, de desde aproximadamente 85ºC hasta aproximadamente 115ºC.

Si se incluye un monómero reactivo en la composición de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención, el monómero reactivo es preferiblemente compatible con el polihidroxialcanoato y los demás componentes en la composición. Preferiblemente, el monómero reactivo puede seguir siendo reactivo en condiciones de procesamiento normales y preferiblemente reacciona tras calentarse la composición hasta una temperatura de aplicación de adhesivo, por ejemplo, una temperatura de desde aproximadamente 80ºC hasta aproximadamente 200ºC. Las resinas y los monómeros reactivos que pueden usarse incluyen monómeros epoxi que incluyen monómeros epoxi de novolaca y monómeros epoxi de bisfenol A, monómeros de acrilato, monómeros de metacrilato, monómeros de silicona, monómeros de siloxano, monómeros de silano, monómeros de isocianato, monómeros de uretano, monómeros de anhídrido, oximas y combinaciones de los mismos.

Los adhesivos de fusión en caliente según la presente invención que se diseñan para curado con humedad incluyen preferiblemente polihidroxialcanoatos que están terminados en isocianato y/o terminados en silano. Los adhesivos de fusión en caliente según la presente invención que se diseñan para curado con radiación, tal como curado con radiación ultravioleta o curado con radiación gamma, y/o curado con peróxido, incluyen preferiblemente polihidroxialcanoatos que están terminados en vinilo. La modificación de los polihidroxialcanoatos para que incluyan tales grupos terminales reactivos puede lograrse de la manera descrita en las patentes estadounidenses n.ºs 4.985.535; 5.583.187; 5.753.765; 5.900.473; 5.939.488; 5.939.499; y 5.952.405; todas incorporadas al presente documento en su totalidad como referencia.

Según una realización de la presente invención, puede incluirse una resina reactiva en la composición de adhesivo de fusión en caliente, preferiblemente una resina reactiva que es sólida a temperatura ambiente (25ºC), tal como una resina de epoxi o epóxido sólida, una resina de poliamina sólida, combinaciones de las mismas y similares. Preferiblemente, si se usa una resina reactiva sólida, la resina se combina en forma de polvo fino con el polihidroxialcanoato. Preferiblemente, el material reactivo en polvo no se reticula a temperatura ambiente pero sí se reticula con sí mismo o con el polihidroxialcanoato a la temperatura de aplicación o curado de la composición de adhesivo de fusión en caliente. Preferiblemente, si se usa una resina sólida, es sólida a temperatura ambiente y tiene un punto de fusión que es aproximadamente igual o ligeramente superior a la temperatura de aplicación para la composición de adhesivo de fusión en caliente.

Según realizaciones de la presente invención, los polihidroxialcanoatos pueden modificarse para que incluyan un grupo reactivo terminal tal como uno o más de los grupos reactivos mencionados anteriormente.

El monómero reactivo puede incluirse en las composiciones de adhesivo de fusión en caliente de la presente invención en una cantidad de desde aproximadamente el 5% en peso hasta aproximadamente el 95% en peso, más preferiblemente de desde aproximadamente el 35% en peso hasta aproximadamente el 55% en peso, basándose en el peso total de la composición de adhesivo.

Si se incluye un componente de cera en la composición de adhesivo de fusión en caliente, el componente de cera puede seleccionarse de ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad, ceras de polietileno subproducto, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas y ceras funcionalizadas tales como ceras de hidroxiestearamida y ceras de amidas grasas. Es común en la técnica usar la terminología ceras sintéticas de alto punto de fusión para que incluyan ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad, ceras de polietileno subproducto y ceras de Fischer-Tropsch.

Las ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad a modo de ejemplo incluyen homopolímeros de etileno disponibles de Petrolite, Inc. (Tulsa, Okla.) como Polywax™ 500, Polywax™ 1500 y Polywax™ 2000. Polywax™ 2000 tiene un peso molecular de aproximadamente 2000, un Mw/Mn de aproximadamente 1,0, una densidad a 16ºC de aproximadamente 0,97 g/cm^3, y un punto de fusión de aproximadamente 126ºC.

Las ceras de parafina útiles en el presente documento son aquellas que tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de aproximadamente 55ºC a aproximadamente 85ºC. Ceras de parafina preferidas son Okerin® 236 TP disponible de Astor Wax Corporation ubicada en Doraville, Ga.; Penreco® 4913 disponible de Pennzoil Products Co. en Houston. Tex.; cera de parafina R-7152 disponible de Moore & Munger en Shelton, Conn. : y cera de parafina 1297 disponible de International Waxes, Ltd en Ontario, Canadá.

Otras ceras parafínicas incluyen ceras disponibles de CP Hall con las denominaciones de producto 1230, 1236, 1240, 1245, 1246, 1255, 1260 y 1262, la cera parafínica CP Hall 1246 está disponible de CP Hall (Stow, Ohio). La cera parafínica CP Hall 1246 tiene un punto de fusión de 143ºF (62ºC), una viscosidad a 210ºF (99ºC) de 4,2 centipoises (0,042 gramos/(cm.segundo)), y un peso específico a 73ºF (23ºC) de 0,915 g/cm^3.

Las ceras microcristalinas útiles en el presente documento son aquellas que tienen un 50 por ciento en peso o más de cicloalcanos o alcanos ramificados con una longitud de entre 30 y 100 carbonos. Son generalmente menos cristalinas que las ceras de parafina y polietileno, y tienen puntos de fusión superiores a aproximadamente 70ºC. Los ejemplos incluyen cera ámbar Victory®, una cera con punto de fusión de 70ºC disponible de Petrolite Corp. ubicada en Tulsa, Okla.; cera ámbar Bareco® ES-796, una cera con punto de fusión de 70ºC disponible de Bareco en Chicago, Ill.; Okerin® 177, una cera con punto de fusión de 80ºC disponible de Astor Wax Corp.; ceras ámbar Besquare® 175 y 195 y ceras microcristalinas con punto de fusión de 80ºC y 90ºC ambas disponibles de Petrolite Corp. en Tulsa, Okla.; Indramic® 91, una cera con punto de fusión de 90ºC disponible de Industrial Raw Materials ubicado en Smethport. Pa; y

Petrowax® 9508 Light, una cera con punto de fusión de 90ºC disponible de Petrowax PA, Inc. ubicado en Nueva York, N. Y.

Las ceras sintéticas de alto punto de fusión (HMP) útiles en el presente documento son ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad, ceras de polietileno subproducto y ceras de Fischer-Tropsch. Ceras preferidas incluyen Petrolite® C-4040, Polywax® 1000, 2000 y 3000, ceras de polietileno de bajo peso molecular disponibles de Petrolite Corp.; Escomer® H-101, una cera de polietileno modificada disponible de Exxon Chemical Co.; Marcus® 100, 200 y 300, ceras de polietileno subproducto de bajo peso molecular disponibles de Marcu Chemical Co., una división de H.R.D. Corp. ubicada en Houston. Tex.: Paraflint® H-1, H-4 y H-8, ceras de Fischer-Tropsch disponibles de Sasol-SA/Moore & Munger en Shelton, Conn.: y Petrolite® PX-100, una cera de Fischer-Tropsch disponible de Bareco.

Otras ceras que pueden ser útiles según realizaciones de la presente invención incluyen ceras de polipropileno, ceras de etileno-acetato de vinilo, ceras de polietileno oxidadas, ceras de etileno-acrilato, y otras ceras disponibles de Hoechst Celanese y Eastman Chemical.

Las ceras preferidas, particularmente cuando se desea preparar los adhesivos de fusión en caliente de la invención en un esquema de reactor doble, serán ceras homogéneas preparadas usando una geometría restringida o catalizador de sitio único y usando procedimientos tal como se expusieron anteriormente y en los ejemplos a continuación. Tales polímeros serán o bien homopolímeros de etileno o bien interpolímeros de etileno y un comonómero que es una α-olefina C3-C20, estireno, estireno sustituido con alquilo, tetrafluoroetileno, vinilbenzociclobutano, dieno no conjugado, o nafténico, preferiblemente una α-olefina C4-C20 o estireno, y más preferiblemente una α-olefina C6-C20.

La cera homogénea tendrá una viscosidad del fundido a 350ºF tal como para proporcionar la viscosidad global y el tiempo cerrado deseados de la formulación de adhesivo de fusión en caliente. Normalmente, la cera homogénea tendrá una viscosidad del fundido a 350ºF (177ºC) de no más de 1.000 centipoises (10 gramos/(cm.segundo)), preferiblemente no más de 800 centipoises (8 gramos/(cm.segundo)), siendo útiles ceras homogéneas que tienen una viscosidad del fundido a 350ºF (177ºC) de no más de 500 centipoises (5 gramos/(cm.segundo)). La cera homogénea tendrá normalmente una viscosidad del fundido a 350ºF (177ºC) de al menos 100 centipoises (1 gramo/(cm.segundo)), normalmente de al menos 120 centipoises (1,2 gramos/(cm.segundo)), más normalmente de al menos 150 centipoises (1,5 gramos/cm.segundo), prefiriéndose particularmente ceras que tienen una viscosidad del fundido a 350ºF (177ºC) de al menos 200 centipoises (2 gramos/(cm.segundo)) desde el punto de vista de la economía del proceso.

Tales polímeros, al contrario que las ceras tradicionales, tendrán preferiblemente un Mw/Mn de desde 1,5 hasta 2,5, preferiblemente de desde 1,8 hasta 2,2.

La cera homogénea tendrá una densidad de al menos 0,885 g/cm^3, preferiblemente de al menos 0,900 g/cm^3, más preferiblemente de al menos 0,920 g/cm^3. La cera homogénea tendrá una densidad de no más de 0,970 g/cm^3, preferiblemente de no más de 0,965 g/cm^3, más preferiblemente de no más de 0,940 g/cm^3.

Particularmente en el caso de adhesivos de fusión en caliente formulados para aplicarse a temperaturas inferiores a 150ºC, las ceras son útiles en cantidades de desde el 0 por ciento hasta el 40 por ciento en peso en el adhesivo, preferiblemente de desde el 15 por ciento hasta el 35 por ciento en peso en el adhesivo y lo más preferiblemente de desde el 20 por ciento hasta el 30 por ciento en peso en el adhesivo, y pueden usarse en cualquier combinación. Sin embargo, las ceras son útiles para modificar la tasa de endurecimiento, reducir la viscosidad, aumentar la resistencia al calor y mejorar la maquinabilidad del adhesivo acabado. Por tanto, la cantidad y el tipo de cera usada se determinarán basándose en esos factores.

Las ceras mencionadas anteriormente también pueden combinarse con los polihidroxialcanoatos de la presente invención para proporcionar composiciones de cera biodegradables según la presente invención, que son útiles en muchos campos que incluyen películas protectoras, capas y recubrimientos para productos tales como productos alimenticios, tal como se describirá con más detalle a continuación.

Tal como se usa en el presente documento, la expresión “agente de adhesividad” significa cualquiera de varias composiciones a base de hidrocarburos útiles para conferir adhesividad a la composición de adhesivo de fusión en caliente. Por ejemplo, varias clases de agentes de adhesividad incluyen resinas C5 alifáticas, resinas politerpénicas, resinas hidrogenadas, resinas alifáticas-aromáticas mixtas, ésteres de colofonia y ésteres de colofonia hidrogenados.

Resina fijadoras a modo de ejemplo útiles en el presente documento incluyen hidrocarburos alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos e hidrocarburos modificados y versiones hidrogenadas; terpenos y terpenos modificados y versiones hidrogenadas; y colofonias y derivados de colofonia y versiones hidrogenadas; y mezclas de los mismos. Estas resinas fijadoras tienen un punto de reblandecimiento de anillo y bola de desde 70ºC hasta 150ºC, y tendrán normalmente una viscosidad a 350°F (177ºC), medida usando un viscosímetro Brookfield, de no más de 2000 centipoises (20 gramos/cm.segundo). También están disponibles con diferentes niveles de hidrogenación, o saturación, que es otro término usado comúnmente. Los ejemplos útiles incluyen Eastotac® H-100 H-115 y H-130 de Eastman Chemical Co. en Kingsport, Tenn., que son resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas con puntos de reblandecimiento de 100ºC, 115ºC y 130ºC, respectivamente. Están disponibles en grado E, grado R, grado L y grado W, que indican diferentes niveles de hidrogenación siendo E la menos hidrogenada y siendo W la más hidrogenada. El grado E tiene un índice de bromo de 15, el grado R un índice de bromo de 5, el grado L un índice de bromo de 3 y el grado W tiene un índice de bromo de 1. Eastotac® H-142R de Eastman Chemical Co.

tiene un punto de reblandecimiento de aproximadamente 140ºC. Otras resina fijadoras útiles incluyen Escorez® 5300 y 5400, resinas hidrocarbonadas de petróleo cicloalifáticas parcialmente hidrogenadas, y Escorez® 5600, una resina hidrocarbonada de petróleo modificada aromática parcialmente hidrogenada, todas disponibles de Exxon Chemical Co. en Houston, Tex.; Wingtack® Extra que es una resina hidrocarbonada de petróleo alifática, aromática disponible de Goodyear Chemical Co. en Akron. Ohio; Hercolit® 210, una resina hidrocarbonada de petróleo cicloalifática parcialmente hidrogenada disponible de Hercules, Inc. en Wilmington, Del.; y Zonatact® 105 y 501 Lite, que son resinas terpénicas tratadas con estireno preparadas a partir de d-limoneno y disponibles de Arizona Chemisai Co. en Panama City. Fla.

Hay numerosos tipos de colofonias y colofonias modificadas disponibles con diferentes niveles de hidrogenación que incluyen colofonias de goma, colofonias de madera, colofonias de aceite de resina, colofonias destiladas, colofonias dimerizadas y colofonias polimerizadas. Algunas colofonias modificadas específicas incluyen ésteres de glicerol y pentaeritritol de colofonias de madera y colofonias de aceite de resina. Las calidades comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, Sylvatac® 1103, un éster de colofonia de pentaeritritol disponible de Arizona Chemical Co., Unitac® R-100 Lite, un éster de colofonia de pentaeritritol de Union Camp en Wayne, N.J., Permalyn® 305, una colofonia de madera modificada con eritritol disponible de Hercules y Foral 105 que es un éster de colofonia de pentaeritritol altamente hidrogenado también disponible de Hercules. Sylvatac® R-85 y 295 son ácidos de colofonia con un punto de fusión de 85ºC y 95ºC disponibles de Arizona Chemical Co. y Foral AX es un ácido de colofonia hidrogenado con un punto de fusión de 70ºC disponible de Hercules, Inc. Nirez V-2040 es una resina terpénica modificada fenólica disponible de Arizona Chemical Co.

Otros agentes de adhesividad que pueden usarse según realizaciones de la presente invención incluyen resinas de alfa-metilestireno y resinas hidrocarbonadas hidrogenadas que pueden contener hidrocarburos alifáticos o aromáticos, por ejemplo, resinas de estos tipos disponibles de Hercules, Inc.

Otro agente de adhesividad a modo de ejemplo que puede usarse según la presente invención es Piccotac 115, que tiene una viscosidad a 350ºF (177ºC) de aproximadamente 1600 centipoises (16 gramos/(cm.segundo)). Otros agentes de adhesividad típicos tienen viscosidades a 350ºF (177ºC) de mucho menos que 1600 centipoises (16 gramos/(cm.segundo)), por ejemplo, desde 50 hasta 300 centipoises (de 0,5 a 3 gramos/(cm.segundo)).

Las resinas alifáticas a modo de ejemplo incluyen las disponibles con las denominaciones comerciales Escorez™, Piccotac™, Mercures™, Wingtack™, Hi-Rez™, Quintone™, Tackirol™, etc. Las resinas politerpénicas a modo de ejemplo incluyen las disponibles con las denominaciones comerciales Nirez™, Piccolyte™, Wingtack™, Zonarez™, etc. Las resinas hidrogenadas a modo de ejemplo incluyen las disponibles con las denominaciones comerciales Escorez™, Arkon™, Clearon™, etc. Las resinas alifáticas-aromáticas mixtas a modo de ejemplo incluyen las disponibles con las denominaciones comerciales Escorez™, Regalite™, Hercures™, AR™, Imprez™, Norsolene™ M. Marukarez™, Arkon™ M. Quintone™, etc. Pueden emplearse otros agentes de adhesividad, siempre que sean compatibles con el interpolímero de etileno/α-olefina homogéneo lineal o sustancialmente lineal y la cera.

En determinadas realizaciones, el adhesivo de fusión en caliente se prepara sin el uso de un agente de adhesividad o con una cantidad mínima de agente de adhesividad. Dado que los agentes de adhesividad tienen mal olor, tienden a provocar corrosión del equipo mecánico, y no pueden separarse fácilmente de la pasta de papel reciclado, los adhesivos de fusión en caliente que minimizan el uso de agentes de adhesividad son ventajosos. Además, dado que los agentes de adhesividad experimentan generalmente una degradación a temperaturas elevadas, los adhesivos de fusión en caliente que minimizan el uso de agentes de adhesividad muestran una estabilidad térmica mejorada. Se prefieren adhesivos de fusión en caliente que tienen menos de aproximadamente el 20 por ciento en peso de agente de adhesividad, preferiblemente menos de aproximadamente el 15 por ciento en peso de agente de adhesividad y más preferiblemente menos de aproximadamente el 10 por ciento en peso de agente de adhesividad, cuando se prepara el adhesivo de fusión en caliente en una configuración de reactor doble.

Sin embargo, particularmente para los adhesivos de fusión en caliente de la invención que son adecuados para su uso a temperaturas de aplicación bajas, el adhesivo de la presente invención contiene resinas fijadoras presentes en una cantidad de desde aproximadamente el 10 por ciento hasta aproximadamente el 60 por ciento en peso en el adhesivo, preferiblemente de desde aproximadamente el 20 hasta aproximadamente el 55 por ciento en peso en el adhesivo, más preferiblemente de desde aproximadamente el 25 por ciento hasta aproximadamente el 50 por ciento en peso en el adhesivo, y lo más preferiblemente de desde aproximadamente el 30 por ciento hasta aproximadamente el 45 por ciento en peso en el adhesivo.

También pueden incluirse aditivos tales como antioxidantes (por ejemplo, compuestos fenólicos impedidos (por ejemplo, Irganox™ 1010, Irganox™ 1076), fosfitos (por ejemplo, Irgafos™ 168), aditivos antibloqueo, pigmentos, tintes, agentes fluorescentes y cargas, en las formulaciones modificadas, hasta el punto en que no interfieran con las propiedades de formulación potenciadas.

Pueden añadirse estabilizador y antioxidantes para proteger al adhesivo de la degradación provocada por reacciones con oxígeno que están inducidas por cosas tales como calor, luz o catalizador residual de los materiales de partida. Reducir la temperatura de aplicación como en la presente invención también ayuda a reducir la degradación. Tales antioxidantes están disponibles comercialmente de Ciba-Geigy ubicada en Hawthorn, N.Y. e incluyen Irganox® 565, 1010 y 1076 que son antioxidantes fenólicos impedidos. Éstos son antioxidantes primarios que actúan como

eliminadores de radicales libres y pueden usarse solos o en combinación con otros antioxidantes tales como antioxidantes de fosfito como Irgafos® 168 disponible de Ciba-Geigy. Los antioxidantes de fosfito se consideran antioxidantes secundarios, generalmente no se usan solos, y se usan principalmente como agentes de descomposición de peróxido. Otros antioxidantes disponibles son Cyanox® LTDP disponible de Cytec Industries en Stamford, Conn. y Ethanox® 1330 disponible de Albemarle Corp. en Baton Rouge. La. Hay muchos otros antioxidantes disponibles para su uso por sí mismos, o en combinación con otros antioxidantes de este tipo. Cuando se emplea, el antioxidante está presente normalmente en una cantidad inferior a aproximadamente el 0,5 por ciento en peso, preferiblemente inferior a aproximadamente el 0,2 por ciento en peso, basándose en el peso total del adhesivo de fusión en caliente.

El adhesivo de fusión en caliente puede contener además un aceite. Los aceites están presentes normalmente para reducir la viscosidad del adhesivo de fusión en caliente. Cuando están presentes, los aceites están presentes preferiblemente en una cantidad inferior a aproximadamente el 15% en peso, preferiblemente inferior a aproximadamente el 10% en peso, y más preferiblemente inferior a aproximadamente el 5% en peso, basándose en el peso del adhesivo de fusión en caliente. Las clases de aceites a modo de ejemplo incluyen aceite mineral blanco (tal como aceite Kaydol™ (disponible de Witco), y aceite naftilénico Shellflex™ 371 (disponible de Shell Oil Company). No debe usarse hasta el punto en que el aceite disminuye el carácter de adhesión del adhesivo de fusión en caliente hasta niveles perjudiciales para el uso previsto.

Los adhesivos de fusión en caliente de la invención pueden prepararse mediante procedimientos de mezclado en estado fundido convencionales. En particular, el polímero de etileno homogéneo lineal o sustancialmente lineal, la cera y el/los agente(s) de fijación opcional(es) pueden mezclarse a una temperatura elevada (desde 150 hasta 200ºC) bajo una capa de gas inerte hasta que se obtiene una mezcla homogénea. Cualquier método de mezclado que produce una mezcla homogénea sin degradación de los componentes de fusión en caliente es satisfactorio, tal como mediante el uso de un recipiente calentado equipado con un agitador.

Además, el/los primer(s) polímero(s), cera(s) y el/los agente(s) de fijación opcional(es) pueden usarse con una recubridora por extrusión para la aplicación del sustrato. Como alternativa, cuando la cera es una cera homogénea, tal como se describe en el presente documento, se prefiere preparar los adhesivos de fusión en caliente usando una configuración de reactor doble, produciéndose uno del polímero de etileno homogéneo lineal o sustancialmente lineal o la cera en el primer reactor, produciéndose el otro del polímero de etileno homogéneo lineal o sustancialmente lineal o la cera en un segundo reactor, y proporcionándose opcionalmente un agente de adhesividad normalmente en un punto tras el segundo reactor, mediante una extrusora de brazo lateral. Se observa que los reactores pueden hacerse funcionar en serie o en paralelo. Junto con el procedimiento de la invención, pueden proporcionarse adhesivos de fusión en caliente en formas tales como aglomerados, cojines, o cualquier otra configuración deseada. Ejemplos de un procedimiento de este tipo que puede adaptarse según las enseñanzas de esta descripción para preparar mezclas de un interpolímero de etileno/α-olefina homogéneo lineal (peso molecular superior o peso molecular ultra-bajo) o sustancialmente lineal, cera y agente de adhesividad opcional, se dan a conocer en los documentos WO 94/00500 y WO 94/01052.

Los adhesivos resultantes tienen preferiblemente viscosidades de Brookfield™ inferiores a aproximadamente 5.000 cps (50 gramos/(cm.segundo)) a 150ºC, preferiblemente inferiores a aproximadamente 3.500 cps (35 gramos/(cm.segundo)) a aproximadamente 150ºC y lo más preferiblemente inferiores a aproximadamente 2.000 cps (20 gramos/(cm.segundo)) a aproximadamente 150ºC haciendo que sean idealmente adecuados para temperaturas de aplicación inferiores a aproximadamente 150ºC, y preferiblemente de desde aproximadamente 135ºC hasta aproximadamente 150ºC con equipo de envasado de tipo por extrusión, tales como los fabricados por Nordson Corp. de Atlanta, Ga. Mercer Corp., Slautterback Corp. e ITW también fabrican equipo de envasado de tipo por extrusión. Además, los adhesivos de fusión en caliente de la presente invención pueden usarse para aplicaciones de pulverización de aerosol de fusión en caliente.

Los adhesivos de fusión en caliente de la presente invención se caracterizan además preferiblemente por una resistencia al calor excelente y una flexibilidad excelente. Los valores de desprendimiento de 100 gramos son una ilustración de la resistencia al calor de la composición de adhesivo. Los valores de desprendimiento (PAFT) son preferiblemente superiores a aproximadamente 40ºC, más preferiblemente superiores a aproximadamente 50ºC y lo más preferiblemente superiores a aproximadamente 60ºC. Una alta resistencia al calor en combinación con buenas propiedades a temperatura fría es una mejora significativa en el estado de la técnica para adhesivos de envasado a baja temperatura.

Estos adhesivos de fusión en caliente son idealmente adecuados para su uso en la industria del envasado para el sellado de cajas y de cartón y para la formación de bandejas. Estos envases pueden fabricarse a partir de materiales tales como material kraft virgen y reciclado, material kraft de alta y baja densidad, cartoncillo y diversos tipos de cartoncillo y material kraft tratado y recubierto, y versiones corrugadas de estos materiales. Estos adhesivos también pueden unir materiales compuestos tales como los tipos de envases usados para envasar bebidas alcohólicas. Estos materiales compuestos pueden incluir cartoncillo laminado con una lámina de aluminio que además se lamina a materiales de película tales como polietileno, Mylar, polipropileno, poli(cloruro de vinilideno), etileno-acetato de vinilo y otros diversos tipos de películas. Tales materiales de película también pueden unirse directamente a cartoncillo o material kraft en ausencia de lámina de aluminio. Un experto en la técnica reconocerá que se usa una variedad de sustratos en la industria del envasado a los que pueden adherirse los adhesivos de fusión en caliente de la presente invención.

La presente invención también proporciona composiciones de cera que contienen los polihidroxialcanoatos de bajo peso molecular o modificados de manera terminal. Las composiciones de cera incluyen un polihidroxialcanoato seleccionado de: polihidroxialcanoato biodegradables que tienen un peso molecular de desde aproximadamente 500 hasta inferior a 50.000; y polihidroxialcanoatos biodegradables que tienen al menos uno de los grupos de extremo terminal seleccionados de:

a) $-CO-CH=CR^9R^{10}$:

b) $-OR^{11}$:

c) $-COOR^{12}$,

d) $-COR^{13}$; o

e) $-O^-M^+$

en los que R^9, R^{10}, R^{11}, R^{12} o R^{13}, que son iguales o diferentes, representan radicales hidrocarbonados saturados o insaturados, radicales sustituidos con halógeno o hidroxilo, radicales hidroxilo, radicales sustituidos con nitrógeno, radicales sustituidos con oxígeno, o un átomo de hidrógeno, con la condición de que R^{11} no sea un átomo de hidrógeno, y M^+ es un contraión. Preferiblemente, la composición de cera muestra al menos una de las siguientes propiedades normalmente de ceras: una estructura de cristalina a microcristalina; una capacidad para adquirir brillo cuando se frota; una capacidad para producir pastas o geles con disolventes adecuados o cuando se mezclan con otras ceras; una baja viscosidad justo por encima del punto de fusión; y una baja solubilidad en disolventes para grasas a temperatura ambiente. Más preferiblemente, las composiciones de cera de la presente invención muestran al menos dos de estas propiedades, más preferiblemente al menos tres de estas propiedades, incluso más preferiblemente al menos cuatro de estas propiedades, y lo más preferiblemente, cada una de las cinco propiedades.

Las composiciones de cera de la presente invención pueden incluir además preferiblemente al menos otro componente seleccionado de ceras de parafina, ceras microcristalinas, ceras de polietileno de bajo peso molecular de alta densidad, ceras de polietileno subproducto, ceras de Fischer-Tropsch, ceras de Fischer-Tropsch oxidadas, ceras de hidroxiestearamida, ceras de amidas grasas, y combinaciones de las mismas. También pueden usarse otras ceras y aditivos tal como se describió anteriormente con referencia a las aplicaciones de adhesivo de fusión en caliente en las composiciones de cera de la presente invención. Las composiciones de cera de la presente invención pueden prepararse en capas, recubrimientos o películas que son útiles como recubrimientos protectores para artículos. Las capas, recubrimientos y películas que consisten esencialmente en las composiciones de cera de la presente invención están dentro del alcance de la presente invención. Los artículos que tienen un recubrimiento protector sobre los mismos, en los que el recubrimiento protector incluye o consiste esencialmente en la composición de cera de la presente invención, también se proporcionan mediante la presente invención.

Las composiciones de cera de la presente invención también pueden incluir un pigmento o tinte. Se prefieren pigmentos o tintes seguros para alimentos para usos tales como recubrimiento de productos alimenticios, y los conocen los expertos en la técnica. Los productos alimenticios que tienen un recubrimiento protector sobre una superficie de los mismos, lo que incluye las composiciones de cera de la presente invención, también están dentro del alcance de la presente invención. Las composiciones de cera de la presente invención son particularmente adecuadas para encapsular productos alimenticios para proteger los productos alimenticios, por ejemplo, como recubrimientos para productos de queso. Con respecto a esto, los métodos de protección de artículos, que incluyen productos alimenticios tales como productos de queso, también se incluyen según realizaciones de la presente invención.

Según la presente invención, puede recubrirse una primera capa protectora de un polihidroxialcanoato hidrófobo biológicamente degradable sobre la superficie del producto alimenticio, tal como queso, a partir de una dispersión acuosa o composición de látex. Un recubrimiento de este tipo puede usarse para controlar las propiedades de transmisión de gases y de humedad hacia fuera del producto. El polihidroxialcanoato hidrófobo permite que el queso madure a lo largo de un periodo de tiempo. El proceso de maduración puede terminarse mediante la aplicación de un recubrimiento de cera de parafina o, más preferiblemente, un segundo recubrimiento de polihidroxialcanoato aplicado a la superficie del recubrimiento de polihidroxialcanoato aplicado de látex seco. Preferiblemente, el segundo recubrimiento termina el proceso de maduración y preferiblemente proporciona una barrera totalmente impermeable a la humedad y los gases y un recubrimiento más resistente al daño mecánico. La temperatura de recubrimiento para aplicar el segundo recubrimiento de polihidroxialcanoato se lleva a cabo preferiblemente a una temperatura a la que el segundo material de polihidroxialcanoato, por ejemplo, oligómero, también está fundido, preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 40ºC hasta aproximadamente 90ºC. Más preferiblemente, la temperatura de transición vítrea del recubrimiento de polihidroxialcanoato de látex no se diferencia en más de aproximadamente 20ºC de la temperatura de transición vítrea del segundo recubrimiento de polihidroxialcanoato aplicado en estado fundido. Más preferiblemente, la temperatura de transición vítrea del recubrimiento de polihidroxialcanoato de látex está en el intervalo de desde aproximadamente 0ºC hasta aproximadamente 35ºC. El peso molecular del polihidroxialcanoato aplicado en estado fundido debe ser inferior al del polímero de látex de polihidroxialcanoato y preferiblemente debe diferenciarse en un peso molecular promedio en número de más de aproximadamente 10.000, y más preferiblemente, más de aproximadamente 50.000.

También se proporciona un método para producir un recubrimiento de polihidroxialcanoato biológicamente degradable en forma de una película elastomérica según la presente invención. El método implica formar una dispersión acuosa del polihidroxialcanoato de bajo peso molecular o modificado de manera terminal. La dispersión se aplica a la superficie que debe recubrirse. Posteriormente, se hace o se permite que se evapore el agua para obtener una película, en el que la formación de película tiene lugar a una temperatura inferior al punto de fusión del polihidroxialcanoato. El método para producir un recubrimiento en forma de una película elastomérica según la invención no requiere etapas adicionales de fusión en caliente, prensado en caliente o contacto con cloroformo o disolvente halogenado para obtener la característica elastomérica. La selección de polihidroxialcanoatos específicos como material de partida en una dispersión acuosa garantiza que se adquieren propiedades elastoméricas simplemente tras secar la dispersión acuosa tras la aplicación de la misma sobre la superficie que va a recubrirse. De manera adecuada, el método según la invención puede llevarse a cabo a una temperatura más de aproximadamente 35ºC inferior al punto de fusión del polihidroxialcanoato. Preferiblemente, se usa un polímero que tiene puntos de fusión, temperaturas de transición vítrea y cristalinidad tan bajos que la formación de película tiene lugar a una temperatura inferior al punto de fusión de los polihidroxialcanoatos y puede incluso producirse a una temperatura más de aproximadamente 35ºC inferior a la temperatura de fusión.

Con el presente método, el secado por pulverización de la dispersión y la adición de disolventes orgánicos ya no son necesarios. El procesamiento de PHA para formar un recubrimiento puede llevarse a cabo sencillamente aplicando la dispersión y dejando que se seque. Los polihidroxialcanoatos de tipo PHB probablemente no forman una película impermeable debido a la alta cristalinidad y la alta temperatura de transición vítrea de aproximadamente 0-4ºC. El polihidroxialcanoato tiene preferiblemente una temperatura de transición vítrea inferior a aproximadamente 0ºC.

Según una realización de la presente invención, se proporciona un método para preparar un adhesivo de fusión en caliente combinando un polihidroxialcanoato como un látex con una emulsión de resina o una emulsión de cera y secando por pulverización la combinación para preparar un adhesivo de fusión en caliente sin la necesidad de un procedimiento de combinación por fusión en caliente.

En el método según la invención, no es necesaria una etapa a alta temperatura para sinterizar o fundir con el fin de la formación de película. No es necesaria ni la presencia de un disolvente orgánico ni una etapa intermedia en la que se seca la dispersión acuosa de PHA para formar un polvo y después se disuelve en un disolvente orgánico. Por tanto, con el método según la presente invención, es posible recubrir productos que no pueden exponerse a una temperatura excesivamente alta y/o recubrir productos que se aplican a, o se consumen por, un ser humano o animal y en los que no debe haber disolventes orgánicos presentes. Sin embargo, no es necesario que el recubrimiento en sí mismo se aplique a, o se consuma por, el animal o el ser humano.

El método según la presente invención puede realizarse a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 0-30ºC, preferiblemente a una temperatura en el intervalo de aproximadamente 10-18ºC. La elección de la temperatura empleada dependerá del producto que va a recubrirse y de consideraciones económicas. El PHA usado también será un factor del que depende la temperatura que va a usarse.

El método según la invención puede realizarse con buenos resultados usando una dispersión cuyo contenido en materia seca de PHA es de al menos aproximadamente el 10%. Se logran resultados extraordinarios con un contenido en materia seca superior a aproximadamente el 30% e incluso superior a aproximadamente el 50%. Se ha mostrado que dispersiones con un contenido en materia seca superior a aproximadamente el 65% son realizaciones adecuadas para su uso en la preparación de películas elastoméricas según la invención.

Las dispersiones tienen preferiblemente un pH superior a aproximadamente 8, preferiblemente superior a aproximadamente 10. De manera adecuada, el pH es de aproximadamente 12 tal como se ilustra en los ejemplos. Una dispersión según la invención puede comprender además más de aproximadamente el 30%, preferiblemente más de aproximadamente el 50%, en particular más de aproximadamente el 65% de polihidroxialcanoato como peso seco. Preferiblemente, una dispersión acuosa de tipo látex según cualquiera de las realizaciones mencionadas anteriormente está sustancialmente libre de compuestos tóxicos para un ser humano o animal.

Una ventaja del uso de dispersiones es que pueden añadirse aditivos convencionales tales como estabilizantes, plastificantes, cargas, tintes, emulsionantes, agentes espesantes, antioxidantes, antiestáticos, conservantes, agentes de reticulación, etc. a la dispersión y las propiedades de la película pueden mejorarse de manera sencilla y modificarse mediante los mismos. Además, la presencia de la fase acuosa ofrece la posibilidad de mezclar el PHA con otros polímeros biológicamente degradables solubles en agua. Otros polímeros biológicamente degradables que pueden captarse en la dispersión comprenden poli(alcohol vinílico), gelatina, metilcelulosa, poli(óxido de etileno), PVP, almidón. Además, puede captarse un agente antifúngico en la dispersión.

Tal como se mencionó anteriormente, el método según la presente invención puede usarse ventajosamente para recubrir productos alimenticios, en particular, para el recubrimiento para queso. La película que se obtiene mediante el presente método es extraordinariamente adecuada para el recubrimiento para queso. Todos los requisitos que se imponen a los mismos con respecto a recubrimientos adecuados para el queso los cumplen los recubrimientos de la presente invención. En particular, la resistencia mecánica del recubrimiento es un factor positivo. La película obtenida se parece a una película de “látex”. En una realización que es particularmente adecuada para producir un recubrimiento o película según la invención, un tiempo de secado inferior a aproximadamente 24 horas a una humedad

atmosférica de aproximadamente el 85% y una temperatura de aproximadamente 10-18ºC puede ser adecuado. Este método según la invención es extraordinariamente adecuado para producir un recubrimiento para queso.

La presente invención también se refiere a un producto recubierto con una película de polihidroxialcanoato según la presente invención. En particular, un producto recubierto según la invención puede ser un producto que va a aplicarse a o consumirse por, un ser humano o animal o un producto que no debe exponerse a aproximadamente 100ºC o más. Un producto adecuado es queso. El producto recubierto con película de polihidroxialcanoato también puede estar compuesto por una mezcla de los polihidroxialcanoatos del tipo mencionado anteriormente. La invención también se refiere a productos recubiertos con película de polihidroxialcanoato del tipo anterior que pueden prepararse mediante el método según la invención.

Preferiblemente, una película según la invención es resistente al agua. En particular, la invención se refiere a una película elastomérica de polihidroxialcanoato que es adecuada como recubrimiento para productos adecuados para aplicarse a, o consumirse por, seres humanos y/o animales. La película según la invención puede aplicarse de manera adecuada a una superficie hidrófila y muestra buenas propiedades de unión a tal superficie sin requerir una etapa de calentamiento o cualquier otra etapa distinta del secado a una temperatura inferior a T_f (temperatura de fusión). De hecho pueden aplicarse temperaturas más de aproximadamente 35ºC inferiores a la T_f. El queso es un producto adecuado. Una película preferida según la presente invención tiene un alargamiento a la rotura de al menos aproximadamente el 50%. Preferiblemente, el alargamiento a la rotura es de más del 200%. El contenido en materia seca de una película según la invención puede ser de más de aproximadamente el 10%, y preferiblemente superior a aproximadamente el 30%, más preferiblemente superior a aproximadamente el 50%. Otra propiedad de una película adecuada en recubrimientos para queso es una película que contiene menos de aproximadamente el 4,5% de partes que son solubles en agua. La permeabilidad a los gases típica es de 3-5 $l/m^2/h$ a una temperatura de aproximadamente 20ºC y una humedad relativa del 90-0% para una película según la invención. Estos valores son para una película con un espesor de aproximadamente 0,1 mm. La presente invención también se refiere a estructuras reticulares útiles para la producción de tales películas según pueden producirse en las diversas realizaciones del método de preparación de productos recubiertos según la invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de polihidroxialcanoato que comprende al menos un polihidroxialcanoato biodegradable que tiene un peso molecular promedio en número de desde 500 hasta inferior a 50.000 y que comprende además al menos un componente monomérico reactivo, en el que dicho monómero reactivo es al menos uno de un monómero epoxi, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de silicona, un monómero de siloxano, un monómero de uretano, un monómero de isocianato, un monómero de anhídrido, una oxima, un monómero epoxi de novolaca, un monómero epoxi de bisfenol A, un monómero de silano y combinaciones de los mismos,

   en la que el polihidroxialcanoato comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros de 3-hidroxiácidos, 4-hidroxiácidos, 5-hidroxiácidos, copolímeros de los mismos y mezclas de los mismos.

2. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que el peso molecular es de desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 5.000.

3. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que el peso molecular es de desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 3.000.

4. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que el polihidroxialcanoato comprende un polímero de una o más subunidades que tienen la fórmula química:

$$T\text{-}[\text{-}OCR^1R^2(CR^3R^4)_nCO\text{-}]_p\text{-}Q$$

   en la que n es 0 o un número entero hasta aproximadamente 100; p es hasta 100; R^1, R^2, R^3 y R^4 que son iguales entre sí o diferentes entre sí, se seleccionan cada uno independientemente de radicales hidrocarbonados saturados e insaturados, radicales sustituidos con halógeno e hidroxilo, radicales hidroxilo, radicales halógeno, radicales sustituidos con nitrógeno, radicales sustituidos con oxígeno o átomos de hidrógeno; T se selecciona de hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono o un grupo carboxilato R'''COO en el que R''' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; y Q se selecciona de:

   un radical hidroxilo o un radical OR'' en el que R'' es un radical alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido que contiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono;

   OAOH;

   $OAOOC(CH_2)_yCHROH$; o $OAO\{OC(CH_2)_yCHRO\}_xH$;

   en los que cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo saturado que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, un grupo alquilo insaturado que tiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono o mezclas de los mismos; A es $(CH_2)_m$ o $(CH_2CHR'O)_m$, en los que m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 y R' es hidrógeno o metilo; x es desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50; y es desde 0 hasta aproximadamente 3; y

   en la que el peso molecular promedio en número del compuesto es de al menos 500.

5. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que el polihidroxialcanoato se selecciona de poli(hidroxibutirato), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato, polihidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato, polihidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato, polihidroxibutirato-co-3-hidroxiheptanoato o polihidroxibutirato-co-3-hidroxioctanoato.

6. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que el polihidroxialcanoato comprende una mezcla de polihidroxialcanoato térmicamente despolimerizable.

7. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, que comprende además al menos un polímero térmicamente despolimerizable diferente de polihidroxialcanoato.

8. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 7, en la que el polímero térmicamente despolimerizable se selecciona de policarbonatos, poliolefinas, poliestirenos, poliacetales, ceras o combinaciones de los mismos.

9. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que el polihidroxialcanoato se disuelve en un disolvente o una mezcla de disolventes.

10. Composición de polihidroxialcanoato según la reivindicación 1, en la que dicha composición de polihidroxialcanoato es biodegradable.

11. Composición de adhesivo de fusión en caliente que comprende:

al menos un polihidroxialcanoato biodegradable que tiene un peso molecular promedio en número de desde 500 hasta inferior a 50.000;

que comprende opcionalmente al menos una resina fijadora; y

que comprende opcionalmente al menos una cera;

teniendo la composición de adhesivo de fusión en caliente una viscosidad inferior a aproximadamente 100.000 centipoises a 150ºC y comprendiendo además al menos un componente monomérico reactivo, en la que dicho monómero reactivo es al menos uno de un monómero epoxi, un monómero de acrilato, un monómero de metacrilato, un monómero de silicona, un monómero de siloxano, un monómero de uretano, un monómero de isocianato, un monómero de anhídrido, una oxima, un monómero epoxi de novolaca, un monómero epoxi de bisfenol A, un monómero de silano y combinaciones de los mismos;

en la que el polihidroxialcanoato comprende un polímero seleccionado del grupo que consiste en polímeros de 3-hidroxiácidos, 4-hidroxiácidos, 5-hidroxiácidos, copolímeros de los mismos, y mezclas de los mismos.

12. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que dicha al menos una resina fijadora está presente en dicha composición.

13. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que dicha al menos una resina fijadora está presente en dicha composición en una cantidad de hasta aproximadamente el 60% en peso basándose en el peso total de la composición.

14. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que dicha al menos una cera está presente en dicha composición.

15. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que dicha al menos una cera está presente en dicha composición en una cantidad de hasta aproximadamente el 40% en peso basándose en el peso total de la composición.

16. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que el peso molecular es de desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 5.000, preferiblemente de desde aproximadamente 1.000 hasta aproximadamente 3.000.

17. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que el polihidroxialcanoato comprende un polímero de una o más subunidades que tienen la fórmula química:

$$T\text{-}[\text{-}OCR^1R^2(CR^3R^4)_nCO\text{-}]_p\text{-}Q$$

en la que n es 0 o un número entero hasta aproximadamente 100; p es hasta 100; R^1, R^2, R^3 y R^4, que son iguales entre sí o diferentes entre sí, se seleccionan cada uno independientemente de radicales hidrocarbonados saturados e insaturados, radicales sustituidos con halógeno e hidroxilo, radicales hidroxilo, radicales halógeno, radicales sustituidos con nitrógeno, radicales sustituidos con oxígeno o átomos de hidrógeno; T se selecciona de hidrógeno, un grupo alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono, o un grupo carboxilato R'''COO en el que R''' es un radical hidrocarbonado alifático o aromático que contiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono; y Q se selecciona de:

un radical hidroxilo o un radical OR'' en el que R'' es un radical alquilo, arilo, alcarilo o aralquilo sustituido o no sustituido que contiene desde 1 hasta aproximadamente 20 átomos de carbono;

OAOH;

$OAOOC(CH_2)_yCHROH$; o

$OAO\{OC(CH_2)_yCHRO\}_xH$;

en los que cada R se selecciona independientemente de hidrógeno, un grupo alquilo saturado que tiene desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, un grupo alquilo insaturado que tiene desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 16 átomos de carbono, o mezclas de los mismos; A es $(CH_2)_m$ o $(CH_2CHR'O)_m$, en los que m es desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 y R es hidrógeno o metilo; x es desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 50; y es desde 0 hasta aproximadamente 3; y

en la que el peso molecular promedio en número del compuesto es de al menos 500.

18. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que el polihidroxialcanoato se selecciona de poli(hidroxibutirato), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato, polihidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato, polihidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato, polihidroxibutirato-co-3-hidroxiheptanoato o polihidroxibutirato-co-3-hidroxioctanoato.

19. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 12.

20. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que el polihidroxialcanoato comprende una mezcla de polihidroxialcanoatos térmicamente despolimerizables.

21. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, que comprende además al menos un polímero térmicamente despolimerizable diferente de polihidroxialcanoato.

22. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 21, en la que el polímero térmicamente despolimerizable se selecciona de policarbonatos, poliolefinas, poliestirenos, poliacetales, ceras o combinaciones de los mismos.

23. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que el polihidroxialcanoato se disuelve en un disolvente o una mezcla de disolventes.

24. Composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11, en la que dicha composición de adhesivo de fusión en caliente es biodegradable.

25. Artículo que comprende dos componentes adheridos juntos mediante la composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11.

26. Artículo que comprende dos componentes que tienen cada uno una superficie respectiva, y en el que la superficie respectiva de los dos componentes se adhieren juntas con la composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11.

27. Método de adherir dos componentes juntos, que comprende:

proporcionar dos componentes; y

aplicar la composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11 a dichos dos componentes para adherir dichos dos componentes juntos.

28. Método de adherir dos componentes juntos, que comprende:

proporcionar dos componentes;

aplicar la composición de adhesivo de fusión en caliente según la reivindicación 11 a al menos uno de dichos dos componentes; y

poner en contacto uno de dichos dos componentes con el otro de dichos dos componentes de manera que dicha composición de adhesivo de fusión en caliente esté entre dichos dos componentes.