

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 069**

51 Int. Cl.:  
**C09J 167/04** (2006.01)  
**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **04713313 .7**  
96 Fecha de presentación: **20.02.2004**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1603987**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.12.2005**

54 Título: **MEZCLAS DE PHA.**

30 Prioridad:  
**21.02.2003 US 449187**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**27.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**27.12.2011**

73 Titular/es:  
**METABOLIX, INC.**  
**21 ERIE STREET**  
**CAMBRIDGE, MA 02139, US**

72 Inventor/es:  
**WHITEHOUSE, Robert, S.**

74 Agente: **Lehmann Novo, Isabel**

**ES 2 371 069 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Mezclas de PHA

## CAMPO TÉCNICO

5 Esta invención se refiere a mezclas que contienen dos o más polihidroxicanoatos (PHA), y a métodos y artículos relacionados.

## ANTECEDENTES

Los polímeros se pueden usar como materias primas para la fabricación de un amplio conjunto de productos. El uso final de un polímero particular puede estar dictado a veces por sus propiedades físicas. Una o más propiedades físicas de un polímero se pueden modificar mezclándolo con otro material.

## 10 SUMARIO

Esta invención se refiere a mezclas que contienen dos o más polihidroxicanoatos (PHA, también denominados aquí como componentes de la mezcla de PHA), y a métodos y artículos relacionados.

En un aspecto, esta invención se refiere a mezclas como se define en las reivindicaciones 1 a 15 adjuntas.

15 Se describen mezclas de PHA que tienen una o más propiedades (por ejemplo, flexibilidad) que son potenciadas con relación a la misma una o más propiedades de los componentes individuales de la mezcla de PHA. Tales mezclas pueden tener dos o más componentes de la mezcla de PHA presentes en cantidades desiguales, y una o más propiedades de las mezclas se potencian con relación a la misma una o más propiedades del componente mayoritario de la mezcla de PHA.

20 Se describen mezclas que tienen un primer PHA y un segundo PHA, en las que el segundo PHA es diferente del primer PHA y está mezclado con el primer PHA. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y la mezcla se moldea, la mezcla tiene una tolerancia del ángulo de deformación de al menos alrededor de 5°.

25 Se describen mezclas que tienen un primer PHA y un segundo PHA, en las que el segundo PHA es diferente del primer PHA y se mezcla con el primer PHA. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y la mezcla se moldea, la mezcla tiene una temperatura de resistencia a la deformación térmica de al menos alrededor de 80°C.

30 Se describen mezclas que tienen un primer PHA y un segundo PHA, en las que el segundo PHA es diferente del primer PHA y se mezcla con el primer PHA. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y la mezcla se moldea, la mezcla tiene una tolerancia del ángulo de deformación de al menos alrededor de 5° una temperatura de resistencia a la deformación térmica de al menos alrededor de 80°C.

35 Se describen mezclas adhesivas de PHA que tienen un primer PHA y un segundo PHA, en las que el segundo PHA es diferente del primer PHA y se mezcla con el primer PHA. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Las mezclas adhesivas tienen un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos. Cuando se expone a una presión de como máximo alrededor de 689475,7 Pa (100 psig), la mezcla adhesiva puede formar un enlace con una superficie o con sí mismo, teniendo el enlace una resistencia de enlace al pelado de al menos alrededor de 10 N/m.

40 Se describen mezclas de PHA que tienen un primer PHA y un segundo PHA. El segundo PHA es diferente del primer PHA, y el segundo PHA es un copolímero que tiene al menos tres comonómeros, en el que cada uno de los comonómeros es diferente de los demás. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y la mezcla se moldea, la mezcla tiene una tolerancia del ángulo de deformación de al menos alrededor de 5°.

45 Se describen mezclas de PHA que tienen un primer PHA y un segundo PHA. El segundo PHA es diferente del primer PHA, y el segundo PHA es un copolímero que tiene al menos tres comonómeros, en el que cada uno de los comonómeros es diferente de los demás. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y la mezcla se moldea, la mezcla tiene una temperatura de resistencia a

la deformación térmica de al menos alrededor de 80°C.

Se describen mezclas de PHA que tienen un primer PHA y un segundo PHA. El segundo PHA es diferente del primer PHA, y el segundo PHA es un copolímero que tiene al menos tres comonómeros, en el que cada uno de los comonómeros es diferente de los demás. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del  
 5 segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. Las mezclas adhesivas tienen un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos. Cuando se expone a una presión de como máximo alrededor de 689475,7 Pa (100 psig), la mezcla adhesiva puede formar un enlace con una superficie o con sí mismo, teniendo el enlace una resistencia de enlace al pelado de al menos alrededor de 10 N/m.

10 Las realizaciones pueden incluir una o más de las siguientes características.

La mezcla puede tener una rigidez de como máximo alrededor de 250 MPa.

Las mezclas pueden tener una tolerancia del ángulo de deformación de al menos alrededor de 15°, al menos alrededor de 30°, al menos alrededor de 60°, al menos alrededor de 90°, al menos alrededor de 120°, o al menos alrededor de 150°.

15 Como se define en las reivindicaciones adjuntas, el primer PHA es un copolímero que tiene un comonómero 1-A y un comonómero 1-B, y el segundo PHA es un copolímero que tiene un comonómero 2-A y un comonómero 2-B.

El comonómero 1-A y el comonómero 2-A son el mismo comonómero (es decir, ambos son 3-hidroxitbutirato), y el comonómero 1-B y el comonómero 2-B son diferentes entre sí y son como se define en la reivindicación 1. El copolímero del primer PHA puede contener como máximo alrededor de 99 por ciento en peso de comonómero 1-B, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de comonómero 1-B, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de comonómero 1-B, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso de comonómero 1-B, como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de comonómero 1-B. El copolímero del segundo PHA puede contener como máximo alrededor de 99 por ciento en peso de comonómero 2-B, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de comonómero 2-B, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de comonómero 2-B, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de comonómero 2-B, como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de comonómero 2-B.  
 20  
 25

Las mezclas pueden contener al menos alrededor de 90% en peso del primer PHA, al menos alrededor de 70% en peso del primer PHA, al menos alrededor de 51% en peso del primer PHA, y como máximo alrededor de 49% en peso del segundo PHA, como máximo alrededor de 30% en peso del segundo PHA, como máximo alrededor de 10% en peso del segundo PHA.  
 30

El primer PHA puede tener un primer peso molecular, y el segundo PHA puede tener un segundo peso molecular, en los que el primer peso molecular puede ser de alrededor de 10.000 Daltons a alrededor de 1.600.000 Daltons, y el segundo peso molecular puede ser de alrededor de 10.000 Daltons a alrededor de 1.600.000 Daltons.

En algunas realizaciones, el primer peso molecular puede ser de alrededor de 200.000 Daltons a alrededor de 650.000 Daltons, y el segundo peso molecular puede ser de alrededor de 200.000 Daltons a alrededor de 650.000 Daltons.  
 35

En otras realizaciones, un PHA puede tener un peso molecular que es como máximo alrededor de 200.000 Daltons, y el otro PHA puede tener un peso molecular que es como máximo alrededor de 1.000.000 Daltons.

En todavía otras realizaciones, el primer peso molecular y el segundo peso molecular pueden ser ambos como máximo alrededor de 750.000 Daltons.  
 40

En algunas realizaciones, un PHA puede tener un peso molecular que es alrededor de diez veces mayor que el peso molecular del otro PHA, alrededor de seis veces mayor que el peso molecular del otro PHA, alrededor de tres veces mayor que el peso molecular del otro PHA, alrededor del mismo peso molecular del otro PHA.

El primer PHA puede tener una primera temperatura de transición vítrea, y el segundo PHA puede tener una segunda temperatura de transición vítrea, en el que la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea primera y segunda es al menos alrededor de 1°C, al menos alrededor de 5°C, al menos alrededor de 40°C, al menos alrededor de 60°C, al menos alrededor de 70°C, al menos alrededor de 80°C, al menos alrededor de 90°C, al menos alrededor de 100°C, al menos alrededor de 105°C, al menos alrededor de 110°C, al menos alrededor de 120°C.  
 45

El primer PHA puede tener una temperatura de fusión, y el segundo PHA puede tener una segunda temperatura de fusión, en el que la diferencia entre las temperaturas de fusión primera y segunda es al menos alrededor de 10°C, o al menos alrededor de 50°C.  
 50

El primer PHA puede tener un primer parámetro de solubilidad de Hansen, y el segundo PHA puede tener un

segundo parámetro de solubilidad de Hansen, en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de Hansen primero y segundo es al menos alrededor de 0,02 J/mol, al menos alrededor de 0,04 J/mol, al menos alrededor de 0,05 J/mol, al menos alrededor de 0,10 J/mol.

Las mezclas pueden ser mezclas miscibles.

- 5 Las mezclas pueden ser mezclas inmiscibles.

Las mezclas pueden ser mezclas parcialmente miscibles.

Las mezclas pueden tener una temperatura de resistencia a la deformación térmica de al menos alrededor de 85°C, al menos alrededor de 90°C, al menos alrededor de 100°C, al menos alrededor de 120°C.

- 10 El copolímero del primer PHA puede tener una primera temperatura de transición vítrea, una primera temperatura de fusión, y un primer parámetro de solubilidad de Hansen, y el copolímero del segundo PHA puede tener una segunda temperatura de transición vítrea, una segunda temperatura de fusión, y un segundo parámetro de solubilidad de Hansen.

En algunas realizaciones, tanto la primera temperatura de transición vítrea como la primera temperatura de fusión son mayores y más positivas que la segunda temperatura de transición vítrea y la segunda temperatura de fusión.

- 15 En otras realizaciones, las mezclas pueden tener una única temperatura de transición vítrea y una única temperatura de fusión.

En todavía otras realizaciones, la temperatura de transición vítrea de la mezcla es sustancialmente similar a la segunda temperatura de transición vítrea, y la temperatura de fusión de la mezcla es sustancialmente similar a la primera temperatura de fusión.

- 20 La diferencia entre el primer parámetro de solubilidad de Hansen y el segundo parámetro de solubilidad de Hansen puede ser como máximo alrededor de 0,04 J/mol, o al menos alrededor de 0,05 J/mol.

En algunas realizaciones, el copolímero del primer PHA puede tener un primer parámetro de solubilidad de Hansen, y el copolímero del segundo PHA puede tener un segundo parámetro de solubilidad de Hansen, en el que la diferencia entre los parámetros de solubilidad de Hansen primero y segundo es al menos alrededor de 0,02 J/mol.

- 25 En algunas realizaciones, el copolímero del primer PHA contiene como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de comonomero 1-B, y el copolímero del segundo PHA contiene como máximo alrededor de 50 por ciento de comonomero 2-B. En algunas realizaciones, un copolímero de PHA puede tener un peso molecular que es como máximo alrededor de 200.000 Daltons, y el otro copolímero de PHA puede tener un peso molecular que es como máximo alrededor de 1.000.000 Daltons.

- 30 Las mezclas pueden incluir además un aditivo seleccionado de un almidón, almidón termoplástico, un polisuccinato de butileno, una resina biodegradable sintética, un poliácido láctico, un poliácido glicólico, materiales celulósicos, una fibra vegetal, o una poliolefina.

Se describen mezclas que pueden tener un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de, por ejemplo, como máximo alrededor de 15 segundos.

- 35 Se describen mezclas que pueden tener un tiempo abierto de, por ejemplo, al menos alrededor de 10 minutos.

Se describen composiciones que pueden incluir además uno o más disolventes.

Se describen composiciones que pueden contener uno o más aditivos adhesivos (por ejemplo, uno o más agentes de pegajosidad, agentes de reticulación, iniciadores, colorantes, ceras, estabilizadores y/o plastificantes).

- 40 Se describen composiciones para las cuales la presión requerida para enlazar el adhesivo a una superficie puede ser, por ejemplo, como máximo alrededor de 334738 Pa (50 psig).

Se describen composiciones para las cuales la resistencia del enlace de pelado puede ser, por ejemplo, al menos alrededor de 100 N/m.

Otras realizaciones de la invención definidas en las reivindicaciones 1 a 15 adjuntas pueden incluir cualquiera de las características descritas anteriormente.

- 45 En un aspecto, esta invención se refiere a un artículo que contiene al menos alrededor de 1 por ciento en peso, al menos alrededor de 10 por ciento en peso, al menos alrededor de 50 por ciento en peso, al menos alrededor de 99 por ciento en peso, de una o más de cualquiera de las mezclas de PHA copolímero/copolímero descritas aquí.

Se describe un método para diseñar una mezcla de PHA, incluyendo el método seleccionar dos o más componentes

de la mezcla de PHA en base a los parámetros de solubilidad de Hansen de los componentes de la mezcla de PHA.

En un aspecto adicional, esta invención se refiere a un método para preparar una mezcla de PHA, como se define en la reivindicación 7 adjunta. En algunas realizaciones, el primer PHA y el segundo PHA se mezclan en disolvente. En algunas realizaciones, el primer PHA y el segundo PHA se mezclan en emulsión. En algunas realizaciones, el primer PHA y el segundo PHA se mezclan en fundido.

5 Se describe un artículo que incluye un sustrato que tiene una superficie; y una mezcla adhesiva que contiene un primer PHA y un segundo PHA, en la que el segundo PHA es diferente del primer PHA y se mezcla con el primer PHA. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. La mezcla está soportada por la superficie del sustrato. La mezcla tiene un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos, y, cuando se expone a una presión de como máximo alrededor de 100 psig, la mezcla puede formar un enlace con una superficie de un segundo sustrato, teniendo el enlace una resistencia de enlace al pelado de al menos alrededor de 10 N/m.

15 Se describe un artículo que incluye un sustrato que tiene una superficie; y una mezcla adhesiva que contiene un primer PHA y un segundo PHA, en la que el segundo PHA es diferente del primer PHA y está mezclado con el primer PHA. Una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA. La mezcla está soportada por la superficie del sustrato. La mezcla tiene un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos, y la mezcla tiene un tiempo abierto de al menos alrededor de 70 minutos.

20 Se describe un método que incluye poner en contacto una mezcla con una superficie de un artículo, y procesar la mezcla para formar una capa. La capa tiene un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos, y, cuando se expone a una presión de como máximo alrededor de 689476 Pa (100 psig), la capa puede formar un enlace, teniendo el enlace una resistencia de enlace al pelado de al menos alrededor de 10 Nm<sup>2</sup>. La mezcla contiene un primer PHA y un segundo PHA, en la que el segundo PHA es diferente del primer PHA y está mezclado con el primer PHA.

25 Se describe un método que incluye prensar una mezcla de PHA entre al menos dos superficies para formar una mezcla de PHA prensada, teniendo la mezcla un primer PHA y un segundo PHA, en la que el segundo PHA es diferente del primer PHA y se mezcla con el primer PHA, y una cantidad del primer PHA en la mezcla es mayor que una cantidad del segundo PHA en la mezcla, y una rigidez de la mezcla es menor que una rigidez del primer PHA; y separar las superficies para exponer la mezcla de PHA prensada, teniendo la mezcla de PHA prensada un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos, en la que, cuando se expone a una presión de como máximo alrededor de 689476 Pa (100 psig), la mezcla de PHA prensada puede formar un enlace con una superficie, teniendo el enlace una resistencia de enlace al pelado de al menos alrededor de 10 N/m.

Las realizaciones pueden tener una o más de las siguientes ventajas.

35 En algunas realizaciones, se puede mezclar un PHA de elevado punto de fusión, relativamente rígido, con un PHA de menor punto de fusión, relativamente flexible, para proporcionar una mezcla de PHA flexible de punto de fusión relativamente elevado.

40 En ciertas realizaciones, las mezclas son, por un lado, fácilmente susceptibles al moldeo o a la conformación (por ejemplo, como un agitador, una cuchara), pero todavía son capaces de mantener su integridad de forma cuando se exponen a materiales de temperaturas relativamente elevadas (por ejemplo, café, una patata cocida).

45 En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden ser útiles, por ejemplo, para fabricar artículos para la industria alimentaria, por ejemplo utensilios moldeados, bandejas para guardar comida, envoltorios para comida, papel revestido para copas, papeles y envoltorios para sándwiches de comida rápida, copas moldeadas por inyección, botellas moldeadas por soplado. En algunas realizaciones, estos artículos se pueden fabricar, por ejemplo, mediante procedimientos de moldeo por inyección, extrusión en lámina, películas coextruidas, película soplada, película colada, fibra extruida, fibra soplada, fibra unida por hilatura, fibra hidroenmarañada, espuma soplada, película colada, termoespumado, o de conversión mediante rotomoldeo.

50 En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden ser útiles, por ejemplo, para fabricar artículos para la industria de productos para el consumidor, por ejemplo fibras, no tejidos, pañales, artículos de higiene femenina, toallitas húmedas, o para aplicaciones médicas tales como batas y cortinas de hospitales.

En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden ser útiles, por ejemplo, para fabricar artículos para la industria de automoción, por ejemplo fibras, no tejidos, alfombras, esteras, partes que aíslan del sonido y moldeadas.

En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden ser útiles, por ejemplo, para la industria de envasado, por

ejemplo películas, papeles revestidos, laminados, cintas, botellas adhesivas y recipientes.

En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden contener otros materiales que incluyen agentes nucleantes, plastificantes, agentes de deslizamiento, cargas, estabilizantes térmicos, y similares.

5 En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden ser útiles, por ejemplo, para mezclarlas con otros materiales, incluyendo almidones termoplásticos, polímeros de poli(ácido glicólico), polímeros de poli(alcohol vinílico), polímeros de poli(ácido láctico), o polímeros biodegradables sintéticos.

En ciertas realizaciones, los pesos moleculares de los componentes individuales de la mezcla están generalmente por encima de  $10^4$  Daltons, lo que puede reducir la probabilidad de que una mezcla se pueda extraer en un medio de contacto líquido o sólido.

10 Se describen mezclas de PHA que pueden tener buenas propiedades adhesivas. Se describen mezclas de PHA que pueden ser una composición adhesiva relativamente pegajosa, por ejemplo una composición adhesiva sensible a la presión. En algunas aplicaciones, se puede poner en contacto una superficie revestida con una composición adhesiva de la mezcla de PHA con una segunda superficie no revestida, usando una presión relativamente ligera, para formar un enlace adhesivo entre las dos superficies.

15 Se describen mezclas de PHA que pueden ser una composición adhesiva relativamente no pegajosa, por ejemplo una composición adhesiva de contacto o un adhesivo de fusión en caliente. En algunas aplicaciones, se puede poner en contacto una superficie revestida con una composición adhesiva de contacto de la mezcla de PHA con una segunda superficie revestida o no revestida, usando una presión relativamente ligera, para formar un enlace adhesivo entre las dos superficies. Cuando las superficies se ponen en contacto en condiciones apropiadas de  
20 temperatura y/o presión, se puede formar un enlace adhesivo entre las dos superficies.

#### DESCRIPCIÓN DETALLADA

Esta invención se refiere a mezclas que contienen dos o más polihidroxialcanoatos (PHA, también denominados aquí como componentes de la mezcla de PHA), y a métodos y artículos relacionados.

25 En ciertas realizaciones, una mezcla de PHA puede tener flexibilidad relativamente elevada. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, una mezcla de PHA puede tener una tolerancia del ángulo de deformación relativamente elevada cuando se moldea en un artículo (por ejemplo una lámina, una película, una tira), y se flexiona para acercar dos extremos del artículo. En ciertas realizaciones, la tolerancia del ángulo de deformación es al menos alrededor de  $1^\circ$  (por ejemplo, al menos alrededor de  $5^\circ$ , al menos alrededor de  $10^\circ$ , al menos alrededor de  $15^\circ$ , al menos alrededor de  $20^\circ$ , al menos alrededor de  $25^\circ$ , al menos alrededor de  $30^\circ$ , al menos alrededor de  $40^\circ$ , al menos alrededor de  
30  $50^\circ$ , al menos alrededor de  $60^\circ$ , al menos alrededor de  $70^\circ$ , al menos alrededor de  $80^\circ$ , al menos alrededor de  $85^\circ$ , al menos alrededor de  $90^\circ$ , al menos alrededor de  $95^\circ$ , al menos alrededor de  $100^\circ$ , al menos alrededor de  $110^\circ$ , al menos alrededor de  $115^\circ$ , al menos alrededor de  $120^\circ$ , al menos alrededor de  $125^\circ$ , al menos alrededor de  $130^\circ$ , al menos alrededor de  $140^\circ$ , al menos alrededor de  $150^\circ$ ).

35 Como se usa aquí, la tolerancia del ángulo de deformación de una mezcla de PHA se determina según lo siguiente. Los componentes de la mezcla de PHA se mezclan en una extrusora de un solo tornillo o una extrusora de doble tornillo Brabender, u otro equipo de procesamiento en fundido. Las condiciones del procesamiento incluyen exponer las mezclas a un régimen de temperatura que está entre la temperatura de fusión pico del PHA de punto de fusión más bajo (según se determina mediante calorimetría diferencial de barrido, DSC) y  $200^\circ\text{C}$ , durante un período menor que cinco minutos. La temperatura de fusión pico del PHA de punto de fusión más bajo se denomina aquí como  $T_m(\text{PHA}\alpha)$ . En algunas realizaciones, el perfil de temperatura es: zona de alimentación: entre  $170^\circ\text{C}$  y  $T_m(\text{PHA}\alpha) + 30^\circ\text{C}$  (en la que  $T_m(\text{PHA}\alpha)$  es menor que  $140^\circ\text{C}$ ); zona 1: entre  $165^\circ\text{C}$  y  $T_m(\text{PHA}\alpha) + 25^\circ\text{C}$ ; zona 2: entre  $160^\circ\text{C}$  y  $T_m(\text{PHA}\alpha) + 20^\circ\text{C}$ ; zona 3: entre  $160^\circ\text{C}$  y  $T_m(\text{PHA}\alpha) + 20^\circ\text{C}$ ; matriz: entre  $160^\circ\text{C}$  y  $T_m(\text{PHA}\alpha) + 10^\circ\text{C}$ . La mezcla de PHA fundida se extruye como una hebra, y se hace pasar a través de un baño de agua a una temperatura entre  $10^\circ\text{C}$  y  $80^\circ\text{C}$  para cristalizarla antes de cortarla en peletes, o peletizarla bajo agua. Los peletes se secan para  
45 eliminar la humedad residual, y después se convierten en una lámina o barra mediante moldeo por compresión, moldeo por inyección o extrusión en lámina. Para el moldeo por compresión, se usa una temperatura entre  $200^\circ\text{C}$  y la fusión del pico de DSC del PHA de menor punto de fusión (denominado aquí como  $T_m(\text{PHA}\beta) + 10^\circ\text{C}$ ). En ciertas realizaciones, se encuentra que una temperatura de moldeo por compresión de  $160^\circ\text{C}$  a  $110^\circ\text{C}$  proporciona un flujo aceptable del polímero. La flexibilidad de la mezcla de PHA se mide en muestras de película de un grosor que está  
50 entre  $0,1\text{ mm}$  y  $0,5\text{ mm}$ . Las probetas de tolerancia del ángulo de deformación ( $2,54\text{ cm}$  de anchura y  $15\text{ cm}$  de longitud) se moldean o se cortan a partir de muestras de película más grandes. Las probetas se flexionan a temperatura ambiente colocando la probeta en una superficie horizontal y elevando la mitad de la longitud de la probeta lejos de la superficie, a la vez que se mantiene a la otra mitad estacionaria. El ángulo formado entre la mitad elevada de la probeta y la superficie horizontal es el ángulo de deformación. Este ángulo se mide directamente usando un transportador de ángulos. La tolerancia del ángulo de deformación se refiere al ángulo máximo que se  
55 puede formar sin romper la probeta.

En ciertas realizaciones, una mezcla de PHA puede ser relativamente resistente a la pérdida de integridad de forma cuando se expone a temperaturas relativamente elevadas. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una mezcla de PHA puede tener una temperatura de resistencia a la deformación térmica relativamente elevada cuando se moldea en un artículo (por ejemplo, una lámina, una película, una tira), se sumerge en un medio líquido o sólido que simula una bebida caliente, por ejemplo café, o alimento caliente, por ejemplo una patata cocida, durante un período de tiempo particular, y se somete a flexión. En ciertas realizaciones, la temperatura de resistencia a la deformación térmica es al menos alrededor de 80°C (por ejemplo, al menos alrededor de 85°C, al menos alrededor de 90°C, al menos alrededor de 100°C, al menos alrededor de 105°C, al menos alrededor de 110°C, al menos alrededor de 120°C).

Como se usa aquí, la temperatura de resistencia a la deformación térmica se determina según lo siguiente. Las probetas para la temperatura de resistencia a la deformación térmica se preparan como se describe para las probetas de la tolerancia del ángulo de deformación, excepto que la longitud de la probeta es 7,5 cm, y el grosor de la probeta se incrementa hasta una cantidad entre 1 mm y 2 mm. Como alternativa, en la evaluación se pueden usar artículos moldeados fabricados, por ejemplo cuchillo moldeado por inyección, tenedor, cuchara, o copa moldeada. La probeta se sumerge totalmente en un líquido inerte a 85°C durante un período de 5 minutos (la probeta también se puede sumergir en un líquido inerte a cualquier temperatura de ensayo entre 80°C y 120°C). El líquido no debería disolver, reaccionar con, o ser un plastificante para el PHA. La probeta se retira entonces del líquido y se mantiene en una posición horizontal en un punto de 5 cm desde un extremo de la probeta, en condiciones ambientales. La temperatura de resistencia a la deformación térmica es la temperatura a la que el extremo de la probeta no se deflecta más de 3 mm desde la posición horizontal.

En ciertas realizaciones, las mezclas de PHA descritas aquí pueden tener una flexibilidad relativamente elevada y una temperatura de servicio relativamente elevada. En otras realizaciones, las mezclas de PHA pueden tener una flexibilidad relativamente elevada y/o una temperatura de servicio relativamente elevada, en combinación con otras propiedades útiles, por ejemplo velocidad incrementada de biodegradabilidad.

En ciertas realizaciones, las mezclas de PHA descritas aquí pueden tener una rigidez relativamente baja. En algunas realizaciones, una mezcla de PHA puede tener dos o más componentes de la mezcla de PHA presentes en cantidades desiguales, y la rigidez de la mezcla es menor que la rigidez del componente mayoritario de la mezcla de PHA. En ciertas realizaciones, las mezclas de PHA pueden tener una rigidez de como máximo alrededor de 250 MPa (por ejemplo, como máximo alrededor de 225 MPa, como máximo alrededor de 200 MPa, como máximo alrededor de 175 MPa, como máximo alrededor de 150 MPa).

Para evaluar la rigidez de las mezclas de PHA descritas aquí, se puede usar un "ensayo de rasgado biaxial". Este ensayo incluye someter a carga de tracción a una tira de película de 3 pulgadas (7,62 cm) de ancho por 0,5 pulgadas (1,27 cm) a lo largo de sus bordes más largos, en una máquina de ensayo universal Instron, después de que se realiza un precorte de 1 pulgada (2,54 cm) de longitud en el centro de la probeta usando una cuchilla afilada. El modo de carga aplicada a la punta del corte preexistente es el modo de escisión, o modo de abertura de tracción, conocido como Modo I. La carga experimentada por la película al estirarla se registra mediante la celda de carga para construir la curva de carga frente a desplazamiento, característica del material. A partir de la curva experimentada anterior, es posible derivar las medidas de rigidez.

En ciertas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede tener una pegajosidad de superficie relativamente baja. Por ejemplo, en algunas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede ser sustancialmente no pegajosa al tacto antes de su uso en la formación de un enlace adhesivo entre dos superficies. En ciertas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede tener un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de como máximo alrededor de 15 segundos (por ejemplo, como máximo alrededor de 12 segundos, como máximo alrededor de 10 segundos, como máximo alrededor de 9 segundos, como máximo alrededor de 8 segundos, como máximo alrededor de 7 segundos, como máximo alrededor de 6 segundos, como máximo alrededor de 5 segundos, como máximo alrededor de 4 segundos, como máximo alrededor de 3 segundos, como máximo alrededor de 2 segundos, como máximo alrededor de 1 segundo, como máximo alrededor de 0,5 segundos, como máximo alrededor de 0,1 segundos, cero segundos) antes de su uso para formar un enlace adhesivo entre dos superficies.

Como se cita aquí, el valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de una composición adhesiva de la mezcla de PHA se determina según lo siguiente. Se coloca una arandela de acero galvanizado, que tiene una masa de 13,85 gramos (g) con un diámetro externo de 38,17 milímetros (mm) y un diámetro interno de 13,41 milímetros (mm), sobre una superficie colocada horizontalmente, que se reviste con la composición adhesiva de PHA. La superficie se invierte entonces, de forma que la fuerza gravitacional sobre el objeto y la fuerza adhesiva de la composición sobre el objeto se opongan entre sí. El tiempo requerido para que el objeto caiga desde la superficie es el valor del tiempo de pegajosidad de la superficie de la composición adhesiva de la mezcla de PHA. En general, una composición adhesiva de la mezcla de PHA que tiene una menor pegajosidad de la superficie tendrá un valor del tiempo de pegajosidad de la superficie más corto que una composición adhesiva de la mezcla de PHA que tenga una mayor

pegajosidad de la superficie.

En algunas realizaciones, una composición de la mezcla de PHA puede formar un enlace relativamente fuerte entre dos superficies cuando se expone a una presión de laminación relativamente baja. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede formar un enlace adhesivo entre dos superficies con una resistencia del enlace de pelado de al menos alrededor de 10 Newtons por metro cuadrado ( $\text{N/m}^2$ ) (por ejemplo, al menos alrededor de 50  $\text{N/m}^2$ , al menos alrededor de 100  $\text{N/m}^2$ , al menos alrededor de 250  $\text{N/m}^2$ , al menos alrededor de 500  $\text{N/m}^2$ , al menos alrededor de 100  $\text{N/m}^2$ ) cuando la composición adhesiva de la mezcla de PHA se expone a una presión de laminación de como máximo alrededor de 689475,7 Pa (100 libras por pulgada cuadrada manométrica (psig)) (por ejemplo, como máximo alrededor de 620528 Pa (90 psig), como máximo alrededor de 551581 Pa (80 psig), como máximo alrededor de 482633 Pa (70 psig), como máximo alrededor de 413685 Pa (60 psig), como máximo alrededor de 344738 Pa (50 psig), como máximo alrededor de 275790 Pa (40 psig), como máximo alrededor de 206843 Pa (30 psig), como máximo alrededor de 137895 Pa (20 psig), como máximo alrededor de 103421 Pa (15 psig), como máximo alrededor de 68948 Pa (10 psig), como máximo alrededor de 34474 Pa (5 psig), como máximo alrededor de 6895 Pa (1 psig)).

Como se usa aquí, una presión de laminación se refiere a una presión aplicada a la composición cuando está en contacto con ambas superficies.

Como se cita aquí, la resistencia del enlace de pelado de un enlace entre dos superficies se determina según el método de ensayo ASTM 1995-92 colocando las superficies enlazadas en una máquina de ensayo de tracción Instron, y evaluando la fuerza requerida para separar las superficies usando un ángulo de pelado de 90 grados y una velocidad del cabezal transversal de 25 milímetros/minuto.

En algunas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede tener un tiempo abierto relativamente largo. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede tener un tiempo abierto de al menos alrededor de 10 minutos (por ejemplo, al menos alrededor de 50 minutos, al menos alrededor de 70 minutos, al menos alrededor de 100 minutos, al menos alrededor de 200 minutos, al menos alrededor de tres horas, al menos alrededor de seis horas, al menos alrededor de 12 horas, al menos alrededor de 24 horas, al menos alrededor de 48 horas, al menos alrededor de 96 horas, al menos alrededor de 120 horas). Como se usa aquí, el tiempo abierto de una composición adhesiva de la mezcla de PHA se refiere a la cantidad máxima de tiempo que la composición adhesiva de la mezcla de PHA puede estar expuesta a condiciones del medioambiente (por ejemplo, temperatura, presión, humedad ambientales) antes de su uso en la formación de un enlace adhesivo. En algunas realizaciones, el tiempo abierto es generalmente un límite superior del tiempo de exposición y/o almacenamiento permisible de una composición adhesiva de la mezcla de PHA antes de que la composición adhesiva de la mezcla de PHA se convierta en una composición no adhesiva. En ciertas realizaciones, el tiempo abierto se supera cuando la composición adhesiva de la mezcla de PHA es incapaz de formar un enlace adhesivo entre dos superficies con una resistencia de enlace de pelado de al menos alrededor de 10  $\text{N/m}^2$  cuando la composición se expone a una presión de laminación de como máximo alrededor de 689475,7 Pa (100 psig).

Las composiciones de PHA que tienen propiedades adhesivas deseables se describen, por ejemplo, en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie nº: 60/449.187, presentada el 21 de febrero de 2003, titulada "Composiciones Adhesivas de PHA".

En general, las mezclas pueden contener cualquier número de componentes diferentes de la mezcla de PHA (por ejemplo, dos PHA diferentes, tres PHA diferentes, cuatro PHA diferentes, cinco PHA diferentes, seis PHA diferentes).

En algunas realizaciones, la mezcla puede tener dos componentes de PHA, por ejemplo un PHA(1) y un PHA(2), que tiene como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de PHA(1) (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 55 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 65 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 70 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 80 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 85 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 90 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 95 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 99 por ciento en peso de PHA(1)), y como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de PHA(2) (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 25 por ciento en



peso de PHA(2), como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 55 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 65 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 70 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 80 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 85 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 90 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 95 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 97 por ciento en peso de PHA(2), y como máximo alrededor de 99 por ciento en peso de PHA(2).

En algunas realizaciones, la mezcla puede tener tres componentes de PHA, por ejemplo un PHA(1), un PHA(2), y un PHA(3), que tiene como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de PHA(1) (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 31 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 32 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 33 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 34 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 36 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 37 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 38 por ciento en peso de PHA(1), como máximo alrededor de 39 por ciento en peso de PHA(1), y como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de PHA(1)), tiene como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de PHA(2) (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 31 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 32 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 33 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 34 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 36 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 37 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 38 por ciento en peso de PHA(2), como máximo alrededor de 39 por ciento en peso de PHA(2), y como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de PHA(2)), y como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de PHA(3) (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 55 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 65 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 70 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 80 por ciento en peso de PHA(3), como máximo alrededor de 85 por ciento en peso de PHA(3), y como máximo alrededor de 90 por ciento en peso de PHA(3)).

En algunas realizaciones, las mezclas de PHA pueden tener al menos alrededor de 51 por ciento en peso de PHA(1) (al menos alrededor de 55 por ciento en peso de PHA(1), al menos alrededor de 60 por ciento en peso de PHA(1), al menos alrededor de 70 por ciento en peso de PHA(1), al menos alrededor de 80 por ciento en peso de PHA(1), al menos alrededor de 90 por ciento en peso de PHA(1), al menos alrededor de 95 por ciento en peso de PHA(1)), y como máximo alrededor de 49 por ciento en peso (como máximo alrededor de 45 por ciento en peso, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso, como máximo alrededor de 5 por ciento en peso) de uno o más componentes de la mezcla de PHA (PHA(2), PHA(3), etc.).

En algunas realizaciones, cada uno de los componentes de la mezcla de PHA puede tener un peso molecular de al menos alrededor de 10.000 Daltons, y como máximo de alrededor de 100.000 Daltons a alrededor de 2.000.000 de Daltons (por ejemplo, de alrededor de 100.000 Daltons a alrededor de 1.000.000 de Daltons, de alrededor de 150.000 Daltons a alrededor de 800.000 Daltons, de alrededor de 175.000 Daltons a alrededor de 750.000 Daltons, de alrededor de 200.000 Daltons a alrededor de 650.000 Daltons). Como se usa aquí, peso molecular se refiere a un peso molecular medio ponderal, que se determina mediante cromatografía de permeación en gel, usando, por ejemplo, cloroformo tanto como el eluyente como el diluyente para las muestras de PHA: Usando patrones de peso molecular de poliestireno, se pueden generar curvas de calibración para determinar los pesos moleculares.

En algunas realizaciones, la mezcla puede tener dos componentes diferentes de la mezcla de PHA, en la que un PHA puede tener un peso molecular de al menos alrededor de 10.000 Daltons, y como máximo de alrededor de 200.000 Daltons (por ejemplo, como máximo de alrededor de 175.000 Daltons, como máximo de alrededor de

- 150.000 Daltons, como máximo de alrededor de 125.000 Daltons, como máximo de alrededor de 100.000 Daltons), y el otro PHA puede tener un peso molecular de al menos alrededor de 50.000 Daltons y como máximo alrededor de 1.000.000 de Daltons (por ejemplo, como máximo alrededor de 900.000 Daltons, como máximo alrededor de 800.000 Daltons, como máximo alrededor de 750.000 Daltons, como máximo alrededor de 650.000 Daltons). En otras realizaciones, el peso molecular de un PHA es alrededor de diez veces mayor que el peso molecular del otro PHA (por ejemplo, alrededor de nueve veces mayor, alrededor de ocho veces mayor, alrededor de siete veces mayor, alrededor de seis veces mayor, alrededor de cinco veces mayor, alrededor de cuatro veces mayor, alrededor de tres veces mayor, alrededor de dos veces mayor). En otras realizaciones, el peso molecular de cada uno de los dos componentes de la mezcla de PHA es aproximadamente el mismo.
- En algunas realizaciones, cada uno de los componentes de la mezcla de PHA puede tener una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de alrededor de  $-60^\circ\text{C}$  a alrededor de  $70^\circ\text{C}$  (por ejemplo, de alrededor de  $-50^\circ\text{C}$  a alrededor de  $65^\circ\text{C}$ , de alrededor de  $-30^\circ\text{C}$  a alrededor de  $30^\circ\text{C}$ , de alrededor de  $-25^\circ\text{C}$  a alrededor de  $15^\circ\text{C}$ , de alrededor de  $-20^\circ\text{C}$  a alrededor de  $10^\circ\text{C}$ ). Como se cita aquí, la  $T_g$  de un PHA se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) según lo siguiente. La muestra se calienta en un calorímetro diferencial de barrido desde, por ejemplo,  $-70^\circ\text{C}$  hasta  $+200^\circ\text{C}$ , a  $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . La temperatura de transición vítrea es la inflexión en la curva de la capacidad calorífica de DSC frente a la temperatura.
- En algunas realizaciones, la mezcla puede tener dos componentes diferentes de la mezcla de PHA, en la que la diferencia de  $T_g$  entre los dos PHA es al menos alrededor de  $1^\circ\text{C}$  (por ejemplo, al menos alrededor de  $5^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $10^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $20^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $30^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $40^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $60^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $70^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $80^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $90^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $100^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $105^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $110^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $120^\circ\text{C}$ ).
- En algunas realizaciones, cada uno de los componentes de la mezcla de PHA puede tener una temperatura de fusión ( $T_m$ ) de alrededor de  $50^\circ\text{C}$  a alrededor de  $190^\circ\text{C}$  (por ejemplo, de alrededor de  $55^\circ\text{C}$  a alrededor de  $180^\circ\text{C}$ , de alrededor de  $75^\circ\text{C}$  a alrededor de  $150^\circ\text{C}$ , de alrededor de  $100^\circ\text{C}$  a alrededor de  $130^\circ\text{C}$ ). Como se cita aquí, la  $T_m$  de un PHA se determina usando calorimetría diferencial de barrido (DSC) según lo siguiente. La muestra se calienta en un calorímetro diferencial de barrido desde, por ejemplo,  $-70^\circ\text{C}$  hasta  $+200^\circ\text{C}$ , a  $3^\circ\text{C}/\text{minuto}$ . La temperatura de fusión se determina a partir de la endoterma de DSC.
- En algunas realizaciones, un PHA puede tener un índice de polidispersidad (PDI) de al menos alrededor de 1,5 (por ejemplo, al menos alrededor de 1,8, al menos alrededor de 2,1, al menos alrededor de 2,2, al menos alrededor de 2,3, al menos alrededor de 2,4, al menos alrededor de 2,5, al menos alrededor de 2,6, al menos alrededor de 2,7, al menos alrededor de 2,8, al menos alrededor de 2,9, al menos alrededor de 3,0, al menos alrededor de 4,0, al menos alrededor de 5,0, al menos alrededor de 6,0, al menos alrededor de 7,0, al menos alrededor de 8,0, al menos alrededor de 9,0, al menos alrededor de 10,0). Como se cita aquí, el PDI de un PHA se calcula dividiendo el peso molecular medio ponderal del PHA entre el peso molecular medio numérico del PHA. El peso molecular medio numérico de un PHA se puede medir usando cromatografía de permeación en gel.
- Un PHA puede tener un porcentaje de cristalinidad en volumen de alrededor de 0,1% a alrededor de 75% (por ejemplo, de alrededor de 5% a alrededor de 60%, de alrededor de 20% a alrededor de 55%, de alrededor de 40% a alrededor de 50%). Como se cita aquí, la cristalinidad volumétrica de un PHA se determina a partir de los datos contenidos en la curva de la capacidad calorífica de DSC frente a la temperatura, y se calcula dividiendo la masa cristalina de la muestra de PHA entre la masa total de la muestra de PHA.
- En algunas realizaciones, la mezcla puede tener dos componentes diferentes de la mezcla de PHA, en la que la diferencia de  $T_m$  entre los dos PHA es al menos alrededor de  $10^\circ\text{C}$  (por ejemplo, al menos alrededor de  $25^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $50^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $75^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $110^\circ\text{C}$ , al menos alrededor de  $130^\circ\text{C}$ ).
- En algunas realizaciones, los componentes de la mezcla de PHA se pueden seleccionar basándose en los parámetros de solubilidad de Hansen. Como se usa aquí, un parámetro de solubilidad de Hansen de un componente de la mezcla de PHA se determina basándose en:  $\delta_D$ , el parámetro dispersivo o "no polar";  $\delta_P$ , el parámetro polar; y  $\delta_H$ , el parámetro de enlace de hidrógeno. Estos parámetros están relacionados con el parámetro de Hildebrand,  $\delta$ , mediante la expresión:  $\delta = (\delta_D^2 + \delta_P^2 + \delta_H^2)^{1/2}$ ; véase, por ejemplo, Hansen, C.M., *Hansen Solubility Parameter, A User's Handbook*, CRC Press, 1999. En ciertas realizaciones, la mezcla puede tener dos componentes diferentes de la mezcla de PHA, en la que la diferencia del parámetro de solubilidad de Hansen ( $\delta$ ) entre los dos PHA es al menos alrededor de 0,02 J/mol (al menos alrededor de 0,03 J/mol, al menos alrededor de 0,04 J/mol, al menos alrededor de 0,05 J/mol, al menos alrededor de 0,06 J/mol, al menos alrededor de 0,07 J/mol, al menos alrededor de 0,08 J/mol, al menos alrededor de 0,09 J/mol, al menos alrededor de 0,10 J/mol, al menos alrededor de 0,11 J/mol, al menos alrededor de 0,12 J/mol).
- En algunas realizaciones, las mezclas de PHA, por ejemplo mezclas que tienen dos PHA, pueden ser mezclas

miscibles, mezclas inmiscibles, o mezclas parcialmente miscibles.

5 Como se usa aquí, una “mezcla miscible” se refiere a una mezcla que tiene una única Tg dependiente de la composición y una única Tm dependiente de la composición, resultando la Tm observada de una depresión, dependiente de la composición, de la Tm del componente con mayor punto de fusión. La expresión “dependiente de la composición”, como se usa aquí, significa que los valores de Tg y Tm varían linealmente con las fracciones en moles de los componentes de la mezcla de PHA.

10 Como se usa aquí, una “mezcla inmisible” se refiere a una mezcla que tiene una o unas Tg y Tm independientes de la composición. La o las Tg y Tm observadas de la mezcla inmisible son aproximadamente iguales en valor a las de los componentes puros. Además, el número de la o las Tg y Tm de la mezcla inmisible es el mismo que el número de componentes, por ejemplo una mezcla de PHA de dos componentes muestra dos Tg independientes de la composición, y dos Tm independientes de la composición.

15 Como se usa aquí, la expresión “mezcla parcialmente miscible” se refiere a una mezcla que tiene dos o más componentes y al menos una Tg y al menos una Tm, por ejemplo una mezcla de dos componentes puede tener sólo una Tg y una Tm. La o las Tg y Tm de la mezcla parcialmente miscible pueden variar con los cambios en la composición, pero no necesariamente varían de forma lineal con las fracciones en moles de los componentes de la mezcla de PHA, por ejemplo las Tg y Tm de la mezcla pueden ser sustancialmente similares a las de los componentes individuales.

20 La Tg y la Tm de las mezclas de PHA se pueden determinar en muestras fundidas-enfriadas de las mezclas, por ejemplo muestras recogidas a una temperatura que destruirá cualquier historia térmica y enfriadas subsiguientemente en nitrógeno líquido, usando DSC como se describe previamente.

25 En algunas realizaciones, una mezcla de PHA puede ser una mezcla parcialmente miscible que tiene dos componentes de la mezcla de PHA, por ejemplo un PHA(1) y un PHA(2), teniendo el PHA(1) una Tg y una Tm que es mayor que y más positiva que la Tg y la Tm de PHA(2). En algunas realizaciones, la mezcla exhibe una única Tg, que es aproximadamente la misma que la Tg de PHA(2), y una única Tm, que es aproximadamente la misma que la Tg de PHA(1). Aunque no se desea estar atados por la teoría, se cree que tal mezcla puede ser útil en la fabricación de artículos que son tanto duraderos (por ejemplo, artículos muy resistentes a impactos) como flexibles, debido a la mayor Tm y a la menor Tg, respectivamente.

30 En ciertas realizaciones, los componentes de la mezcla de PHA para mezclas miscibles, mezclas inmiscibles, o mezclas parcialmente miscibles, se pueden seleccionar basándose en la diferencia en el parámetro de solubilidad de Hansen, por ejemplo, para una mezcla de dos componentes, el valor absoluto de la diferencia obtenida restando el parámetro de solubilidad de Hansen de un PHA del otro PHA: Aunque no se desea estar atados por la teoría, se cree que la diferencia en el parámetro de solubilidad de Hansen se puede usar para determinar *a priori* si una mezcla será o no una mezcla miscible, una mezcla inmisible, o una mezcla parcialmente miscible. Nuevamente, aunque no se desea estar atados por la teoría, se cree que una diferencia en el parámetro de solubilidad de Hansen de alrededor de 0,05 J/mol, o mayor, puede dar como resultado generalmente una mezcla parcialmente miscible o inmisible, y una diferencia en el parámetro de solubilidad de Hansen menor que alrededor de 0,05 J/mol puede generalmente dar como resultado una mezcla miscible. De este modo, un método para diseñar una mezcla de PHA basándose en un parámetro de solubilidad de Hansen está dentro del alcance de esta invención.

40 Los PHA componentes pueden ser copolímeros. El término “homopolímero” se refiere a polímeros que tienen las mismas unidades monoméricas. El término “copolímero” se refiere a polímeros que tienen dos o más (por ejemplo, tres, cuatro, cinco, seis, siete, ocho, nueve, diez) unidades monoméricas diferentes (también denominadas aquí como comonomeros o unidades comonoméricas), e incluyen, por ejemplo, copolímeros alternos, de bloques, y al azar.

45 Los ejemplos de unidades monoméricas (incluyendo comonomeros y unidades comonoméricas) incluyen ácido láctico, ácido glicólico, 3-hidroxitirato, 3-hidroxiopropionato, 3-hidroxi valerato, 3-hidroxi hexanoato, 3-hidroxi heptanoato, 3-hidroxi octanoato, 3-hidroxi nonanoato, 3-hidroxi decanoato, 3-hidroxi dodecanoato, 3-hidroxi dodecanoato, 3-hidroxi tetradecanoato, 3-hidroxi hexadecanoato, 3-hidroxi octadecanoato, 4-hidroxi butirato, 4-hidroxi valerato, 5-hidroxi valerato, y 6-hidroxi hexanoato.

50 Los ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli(ácido láctico), poli(ácido glicólico), poli 3-hidroxi alcanoatos (por ejemplo, poli 3-hidroxi propionato, poli 3-hidroxi butirato, poli 3-hidroxi hexanoato, poli 3-hidroxi heptanoato, poli 3-hidroxi octanoato, poli 3-hidroxi decanoato, poli 3-hidroxi dodecanoato), poli 4-hidroxi alcanoatos (por ejemplo, poli 4-hidroxi butirato), poli 5-hidroxi alcanoatos (por ejemplo, poli 5-hidroxi pentanoato), y poli 6-hidroxi alcanoatos (por ejemplo, poli 6-hidroxi hexanoato).

55 Los ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli(ácido láctico-co-ácido glicólico, poli(3-hidroxi butirato-3-co-hidroxi propionato), poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato), poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato), poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi valerato), poli(3-hidroxi butirato-co-6-

5 hidroxihexanoato), poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiheptanoato), poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiocetanoato), poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiodecanoato), poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiidodecanoato), poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiocetanoato-co-3-hidroxiidodecanoato), poli(3-hidroxiidodecanoato-co-3-hidroxiocetanoato), y poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiocetadecanoato). Aunque se han proporcionado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades monoméricas diferentes, un PHA puede tener más de dos unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, tres unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiacetoato-co-3-hidroxiidodecanoato), cuatro unidades monoméricas diferentes, cinco unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, poli(3-hidroxiobutirato-co-3-hidroxiidodecanoato-co-3-hidroxiocetanoato-co-3-hidroxiidodecanoato-co-3-hidroxiidodecanoato), en el que el contenido de monómero de 3-hidroxiobutirato puede ser mayor que 70% en peso), seis unidades monoméricas diferentes, siete unidades monoméricas diferentes, ocho unidades monoméricas diferentes, nueve unidades monoméricas diferentes, etc.).

Un subconjunto de mezclas incluye aquellas que tienen dos componentes diferentes de la mezcla de PHA, por ejemplo un PHA(1) y un PHA(2), siendo PHA(1) diferente de PHA(2).

15 Se describen mezclas que tienen dos componentes de PHA, que pueden incluir: mezclas de homopolímero-homopolímero (tanto PHA(1) como PHA(2) son homopolímeros, Mezcla Tipo H-H en la Tabla 1); mezclas de homopolímero-copolímero (por ejemplo, PHA(1) es un homopolímero y PHA(2) es un copolímero, Mezcla Tipo H-C en la Tabla 1); y algunas realizaciones con mezclas de copolímero-copolímero (por ejemplo, PHA(1) es un copolímero y PHA(2) es un copolímero, Mezcla Tipo C-C en la Tabla 1). Las combinaciones se resumen en la Tabla 1, junto con las fórmulas (I)-(VI) apropiadas de los monómeros o comonómeros.

20 Tabla 1. Sumario de mezclas que tienen 2 componentes de PHA.

Tipo de Mezcla	Fórmula de monómero/comonómero de PHA(1)	Fórmula de monómero/comonómero de PHA(2)
H-H	(I)	(IV)
H-C	(I)	(V)(VI)
C-C	(II)(III)	(V)(VI)

25 Como se describe, las mezclas de H-H incluyen poli 3-hidroxiobutirato (PHB,  $m^h = 1$ ,  $R^{1h} = CH_3$  en (I)) como uno de los componentes de PHA. Como se describe, una mezcla de H-H incluye PHB como el componente principal, mezclado con un PHA que tiene una cadena lateral más larga, por ejemplo poli 3-hidroxiocetanoato (PHO,  $p^h = 1$ ,  $R^{2h} = (CH_2)_4CH_3$  en la fórmula (IV)). Como se describe, una mezcla de H-H incluye poli 3-hidroxiobutirato, PHB, como el componente principal, mezclado con poli 4-hidroxiobutirato como el componente minoritario.

30 Como se describe, las mezclas de H-C incluyen poli 3-hidroxiobutirato (PHB,  $m^h = 1$ ,  $R^{1h} = CH_3$  en la fórmula (I)) como el componente homopolimérico de PHA. El componente copolimérico incluye preferiblemente 3-hidroxiobutirato como un comonómero ( $p = 1$ ,  $R^2 = CH_3$  en la fórmula (V)) y un comonómero ramificado, por ejemplo 3-hidroxiacetoato ( $q = 1$ ,  $R^2 = CH_2CH_3$  en la fórmula (VI)) o 3-hidroxiidodecanoato ( $q = 1$ ,  $R^2 = CH_2CH_2CH_3$  en la fórmula (VI)), o un comonómero no ramificado, por ejemplo 4-hidroxiobutirato ( $q = 2$ ,  $R^2 = H$  en la fórmula (VI)), como el otro comonómero. El comonómero (VI) también puede incluir, por ejemplo, 3-hidroxiocetanoato ( $q = 1$ ,  $R^2 = CH_2CH_2CH_2CH_2CH_3$  en la fórmula (VI)).

35 Un copolímero puede tener como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de un comonómero (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 13 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 31 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 32 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 33 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 34 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 85 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 95 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 99 por ciento en peso de un comonómero) y como máximo alrededor de 1 por ciento en peso del otro comonómero (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo

alrededor de 10 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 13 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 31 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 32 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 33 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 34 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 75 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 85 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 95 por ciento en peso del otro comonómero, como máximo alrededor de 99 por ciento en peso del otro comonómero).

Como se describe aquí, mezclas de H-C ejemplares incluyen poli 3-hidroxi butirato mezclado con poli(3-hidroxi butirato-co-11%-4-hidroxi butirato), y poli 3-hidroxi butirato mezclado con poli(3-hidroxi butirato-co-33%-4-hidroxi butirato), poli 3-hidroxi butirato mezclado con poli(3-hidroxi butirato-co-6%-3-hidroxi hexanoato). Otras mezclas de H-C ejemplares incluyen poli 3-hidroxi butirato mezclado con poli(3-hidroxi butirato-co-X), en el que X se selecciona de 3-hidroxi hexanoato, 3-hidroxi octanoato, 3-hidroxi decanoato, 3-hidroxi dodecanoato, y 3-hidroxi dodecenoato. Como se describe, las mezclas contienen al menos alrededor de 70 por ciento en peso del homopolímero, poli 3-hidroxi butirato.

Se describe una mezcla que incluye un homopolímero (por ejemplo, poli(ácido láctico)) mezclado con un homopolímero o copolímero que tiene una Tg relativamente baja (por ejemplo, una Tg por debajo de alrededor de 0°C, una Tg por debajo de alrededor de -5°C, una Tg por debajo de alrededor de -10°C, una Tg por debajo de alrededor de -15°C, una Tg por debajo de alrededor de -20°C, una Tg por debajo de alrededor de -25°C, una Tg por debajo de alrededor de -30°C, una Tg por debajo de alrededor de -35°C, una Tg por debajo de alrededor de -40°C, una Tg por debajo de alrededor de -45°C, una Tg por debajo de alrededor de -50°C, una Tg por debajo de alrededor de -55°C). Como se describe, la mezcla puede ser una mezcla de H-H, o una mezcla de H-C. Por ejemplo, se puede mezclar poli(ácido láctico) con poli(4-hidroxi butirato).

Las mezclas de C-C pueden incluir una de las siguientes combinaciones de comonómeros.

Se describen mezclas en las que cada uno de los comonómeros es una unidad monomérica diferente, por ejemplo el comonómero (II), el comonómero (III), el comonómero (V), y el comonómero (VI) son todos diferentes entre sí, por ejemplo (II) ≠ (III) ≠ (V) ≠ (VI). Se describen mezclas en las que los comonómeros (II), (III), (IV) y (V) se seleccionan de 3-hidroxi butirato, 3-hidroxi propionato, 3-hidroxi valerato, 4-hidroxi butirato, 3-hidroxi hexanoato o 3-hidroxi octanoato.

En realizaciones de la invención, uno de los comonómeros en PHA(1) es igual que uno de los comonómeros en PHA(2), por ejemplo el comonómero (II) y el comonómero (V) pueden ser el mismo comonómero, y el otro comonómero en PHA(1) puede ser diferente del otro comonómero en PHA(2), por ejemplo (II) = (V) ≠ (III) ≠ (VI). En realizaciones de la invención, (II) y (V) son 3-hidroxi butirato, y (III) y (VI) se pueden seleccionar de 3-hidroxi valerato, 4-hidroxi butirato, 3-hidroxi hexanoato o 3-hidroxi octanoato, con la condición de que (III) y (V) sean comonómeros diferentes.

Se describen mezclas en las que PHA(1) y PHA(2) pueden ser el mismo copolímero, por ejemplo (II) = (V) ≠ (III) = (VI), en las que las relaciones de (II)/(III) son diferentes de (V)/(VI). Se describen mezclas en las que (II) y (V) pueden ser ambos 3-hidroxi butirato, y (III) y (VI) pueden ser ambos, por ejemplo, 4-hidroxi butirato, 3-hidroxi hexanoato o 3-hidroxi octanoato. Puede no ser deseable que (II) = (V) = 3-hidroxi butirato y (III) = (VI) 3-hidroxi valerato, en el que el copolímero es poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV). Aunque no se desea estar atados por la teoría, PHBV es isodimórfico (el 3-hidroxi valerato cabe perfectamente en la red cristalina del 3-hidroxi butirato, y *viceversa*, y, como resultado, el grado final de cristalinidad de, por ejemplo, PHBV(8%), y, por ejemplo, PHBV(20%), puede ser el mismo.

Cada polímero puede tener, independientemente, como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de un comonómero (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 13 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 31 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 32 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 33 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 34 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de un comonómero, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de un

comonomero, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de un comonomero, como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de un comonomero, como máximo alrededor de 85 por ciento en peso de un comonomero, como máximo alrededor de 95 por ciento en peso de un comonomero, como máximo alrededor de 99 por ciento en peso de un comonomero) y como máximo alrededor de 1 por ciento en peso del otro comonomero (por ejemplo, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 13 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 31 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 32 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 33 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 34 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 75 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 85 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 95 por ciento en peso del otro comonomero, como máximo alrededor de 99 por ciento en peso del otro comonomero).

Las mezclas de C-C ejemplares incluyen poli(3-hidroxi-butirato-co-8%-3-hidroxi-valerato) mezclado con poli(3-hidroxi-butirato-co-33%-4-hidroxi-butirato); poli(3-hidroxi-butirato-co-6%-3-hidroxi-hexanoato) mezclado con poli(3-hidroxi-butirato-co-33%-4-hidroxi-butirato); poli(3-hidroxi-butirato-co-7%-4-hidroxi-butirato) mezclado con poli(3-hidroxi-butirato-co-33%-4-hidroxi-butirato); y poli(3-hidroxi-butirato-co-8%-3-hidroxi-valerato) mezclado con poli(3-hidroxi-butirato-co-20%-3-hidroxi-hexanoato). Se describe otro subconjunto de mezclas que incluye aquellas que tienen dos componentes diferentes de la mezcla de PHA, por ejemplo un PHA(1) y un PHA(2), siendo el PHA(1) diferente del PHA(2), y uno de PHA(1) y PHA(2) es un copolímero que tiene al menos tres unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, al menos cuatro unidades monoméricas diferentes, al menos cinco unidades monoméricas diferentes, al menos seis unidades monoméricas diferentes, al menos siete unidades monoméricas diferentes, al menos ocho unidades monoméricas diferentes, al menos nueve unidades monoméricas diferentes, al menos diez unidades monoméricas diferentes). Se describen mezclas en las que PHA(1) puede ser un homopolímero, por ejemplo, poli 3-hidroxi-butirato, y PHA(2) puede ser un copolímero que tiene 3-7 unidades monoméricas diferentes (3, 4, 5, 6, ó 7 unidades monoméricas diferentes). Los ejemplos pueden incluir poli 3-hidroxi-butirato mezclado con poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato-co-3-hidroxi-hexanoato), y poli 3-hidroxi-butirato mezclado con poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato-co-3-hidroxi-octanoato-co-3-hidroxi-decanoato-co-3-hidroxi-dodecanoato). En algunas realizaciones, el comonomero puede tener al menos alrededor de 60% (al menos alrededor de 70%, al menos alrededor de 80%, al menos alrededor de 90%) del comonomero 3-hidroxi-butirato. En algunas realizaciones, la mezcla puede tener al menos alrededor de 50% de poli(3-hidroxi-butirato) (por ejemplo, al menos alrededor de 60%, al menos alrededor de 70%, al menos alrededor de 80%, al menos alrededor de 90%, al menos alrededor de 95%, al menos alrededor de 99%).

En ciertas realizaciones, el PHA puede derivar de biomasa, tal como biomasa vegetal y/o biomasa microbiana (por ejemplo, biomasa bacteriana, biomasa de levaduras, biomasa fúngica). El PHA derivado de biomasa se puede formar, por ejemplo, vía polimerización enzimática de las unidades monoméricas. La biomasa puede estar formada por una o más de una variedad de entidades. Tales entidades incluyen, por ejemplo, cepas microbianas para producir los PHA (por ejemplo, *Alcaligenes eutrophus* (renombrado como *Ralstonia eutropha*), *Bacillus*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonas*), organismos manipulados genéticamente para producir los PHA (por ejemplo, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Escherichia coli*, *Klebsiella*), levaduras para producir los PHA, y sistemas vegetales para producir los PHA. Tales entidades se describen, por ejemplo, en Lee, *Biotechnology & Bioengineering* 49:1-14 (1996); Braunege et al., (1998), *J. Biotechnology* 65: 127-161; Madison, L. L. y Huisman, G. W. (1999), *Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic*. *Microbial. Mol. Biol. Rev.* 63, 21-53; y Snell y Peoples 2002, *Metabolic Engineering* 4: 29-40.

En ciertas realizaciones, el PHA se puede obtener mediante síntesis química, tal como mediante la polimerización de apertura de anillo de monómeros  $\beta$ -lactónicos usando diversos catalizadores o iniciadores, tales como aluminóxanos, diestannóxanos, o compuestos de alcoxi-cinc y alcoxi-aluminio (véanse Agostini, D.E. et al. *Polym. Sci.*, Parte A-1, 9: 2775-2787 (1971); Gross, R.A. et al., *Macromolecules* 21:2657-2668 (1988); Dubois, P.I. et al., *Macromolecules*, 26:4407-4412 (1993); LeBorgne, A. y Spassky, N. *Polymer*, 30:2312-2319 (1989); Tanahashi, N. y Doi, Y. *Macromolecules*, 24:5732-5733 (1991); Hori, Y.M. et al., *Macromolecules*, 26:4388-4390 (1993); Kemnitzer, J.E. et al., *Macromolecules*, 26:1221-1229 (1993); Hori, Y.M. et al., *Macromolecules*, 26:5533-5534 (1993); Hocking, P.J. y Marchessault, R.H., *Polym Bull.*, 30: 163-170 (1993). El PHA también se puede obtener mediante polimerización por condensación de ésteres (véase Hubbs, J.C. y Harrison, M.N. patente U.S. n°: 5.563.239) o por métodos quimioenzimáticos (véase Xie, et al., *Macromolecules*, 30:6997-6998 (1997)).

En algunas realizaciones, se puede obtener un PHA de peso molecular relativamente bajo según lo siguiente. Se prepara (por ejemplo, mediante uno de los métodos descritos anteriormente) un PHA de un peso molecular medio

ponderal de al menos alrededor de 10.000 Daltons (por ejemplo, al menos alrededor de 80.000 Daltons, al menos alrededor de 100.000 Daltons, al menos alrededor de 150.000 Daltons, al menos alrededor de 200.000 Daltons, al menos alrededor de 300.000 Daltons, al menos alrededor de 400.000 Daltons, al menos alrededor de 500.000 Daltons, al menos alrededor de 600.000 Daltons, al menos alrededor de 700.000 Daltons, al menos alrededor de 800.000 Daltons, al menos alrededor de 900.000 Daltons, al menos alrededor de 1.000.000 Daltons, al menos alrededor de 1.600.000 Daltons, al menos alrededor de 2.000.000 Daltons). El PHA se somete entonces a una reacción de hidrólisis ácida, durante la cual se puede producir la escisión hidrolítica de una o más unidades monoméricas del PHA. La pérdida de una o más unidades monoméricas puede dar como resultado la producción de un PHA de menor peso molecular (un PHA con menor número de unidades monoméricas que el PHA introducido al comienzo de la reacción de hidrólisis). La reacción de hidrólisis ácida se puede producir en presencia de un catalizador de ácido fuerte, por ejemplo ácido sulfúrico o clorhídrico. La reacción se puede llevar a cabo a la temperatura ambiente o a temperaturas elevadas de al menos alrededor de 70°C (por ejemplo, al menos alrededor de 80°C, al menos alrededor de 90°C, al menos alrededor de 100°C, al menos alrededor de 110°C, al menos alrededor de 120°C, al menos alrededor de 130°C, al menos alrededor de 140°C). La reacción se puede llevar a cabo opcionalmente en presencia de alcoholes, dioles o polioles, con lo que se puede obtener un PHA de peso molecular más bajo en el que el grupo carboxilo terminal del PHA puede estar esterificado. Las reacciones de hidrólisis del PHA se describen en la Solicitud de Patente U.S. 09/999.782 (Fecha de Publicación: 6 de junio de 2002; Número de Publicación: US 2002/0068810 A1), en trámite junto con la presente, de propiedad en común con la presente.

En general, las mezclas de PHA se pueden preparar como mezclas en disolventes, mezclas en emulsión, o mezclas fundidas. El mezclamiento en disolventes implica generalmente la disolución de los componentes de la mezcla de PHA en un disolvente, por ejemplo un disolvente orgánico, y moldear la disolución como una película. El mezclamiento en emulsión implica generalmente combinar los componentes de la mezcla en dos o más disolventes inmiscibles, para formar una emulsión, y moldear la emulsión como una película. Finalmente, el mezclamiento en estado fundido implica generalmente combinar los componentes de la mezcla en forma fundida, en la que los componentes están relativamente libres de disolventes.

En ciertas realizaciones, una mezcla de PHA se puede preparar mediante mezclamiento en disolventes. Por ejemplo, los componentes de PHA se pueden disolver en un disolvente o mezcla de disolventes para formar una disolución que contiene como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de los PHA (por ejemplo, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 14 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 13 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 12 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 11 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 9 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 8 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 6 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 2,5 por ciento en peso de los PHA, como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de los PHA). En otras realizaciones, cada componente de PHA se puede preparar como una disolución separada, y las disoluciones se pueden combinar subsiguientemente.

En general, un disolvente se puede seleccionar según se desee. Ejemplos de disolventes orgánicos incluyen hexano, heptano, benceno, tolueno, éter, metil *terc*-butil éter (MTBE), acetato de etilo, acetato de butilo, cloruro de metileno, cloroformo, acetonitrilo, metanol, etanol, isopropanol, y 2,2,2-trifluoroetanol, metilisobutilcetona (MIBK), ciclohexanona, acetato de butilo. También se pueden usar disolventes y sistemas de disolventes útiles para la extracción de polímeros a partir de la biomasa, y se describen en la Solicitud de Patente de los Estados Unidos Serie nº 60/401.498, presentada el 6 de agosto de 2002, y titulada "Sistema de Extracción con Disolventes", la patente de los Estados Unidos 5.213.976, titulada "Procedimiento para obtener un polihidroxialcanoato a partir del material celular de un microorganismo"; la patente de los Estados Unidos 5.821.299, titulada "Extracción con Disolventes de Polihidroxialcanoatos a partir de Biomasa, Facilitada por el Uso de un No Disolvente Marginal"; la patente de los Estados Unidos 5.894.062, titulada "Procedimiento para la Recuperación de Ácido Polihidroxialcanoico"; la patente de los Estados Unidos 5.942.597, titulada "Extracción con Disolventes de Polihidroxialcanoatos a partir de Biomasa"; la patente de los Estados Unidos 6.043.063, titulada "Métodos de Extracción y Recuperación de PHA Usando Disolventes no Halogenados"; la patente de los Estados Unidos 6.087.471, titulada "Extracción de PHA a Temperatura Elevada Usando Disolventes Malos para PHA"; el Resumen de la Solicitud de Patente de Brasil PI 9302312-0 A, publicada el 7 de febrero de 1995, titulado "El Procedimiento de Extracción de Biopolímeros"; el documento WO 98/46782, publicado el 22 de octubre de 1998, titulado "Métodos de Extracción y Recuperación de PHA Usando Disolventes no Halogenados"; y el documento WO 01/68890 A2, publicado el 20 de septiembre de 2001, titulado "Prevención de la Gelificación de Disoluciones de Polihidroxialcanoatos Usando Cizallamiento".

El disolvente puede ser un solo disolvente, o un disolvente mixto. En ciertas realizaciones, el disolvente puede ser

un sistema de disolventes mixto, que comprende dos o más disolventes. Tales sistemas de disolventes incluyen mezclas mixtas de disolventes acuosos mixtos homogéneas (por ejemplo, acetonitrilo/agua), mezclas de disolventes orgánicos mixtos homogéneas (por ejemplo MTBE/acetato de butilo, ciclohexanona/heptano, acetato de butilo/metil isobutil cetona), mezclas de disolventes orgánicos mixtos heterogéneas (por ejemplo, heptano/acetonitrilo, tolueno/etanol, tolueno/metanol), o mezclas de disolventes orgánicos/agua mixtas heterogéneas (por ejemplo, disolventes coalescentes, por ejemplo tolueno/agua).

La disolución de la mezcla de PHA se puede aplicar a una superficie (por ejemplo, mediante máquina o manualmente) para formar una capa (por ejemplo, una capa sustancialmente uniforme) de la disolución de la mezcla de PHA sobre la superficie. En algunas realizaciones, la capa de la mezcla puede tener un grosor de como máximo alrededor de 300 micrómetros ( $\mu$ )(por ejemplo, como máximo alrededor de 275  $\mu$ , como máximo alrededor de 250  $\mu$ , como máximo alrededor de 225  $\mu$ , como máximo alrededor de 200  $\mu$ , como máximo alrededor de 175  $\mu$ , como máximo alrededor de 150  $\mu$ ).

Parte o todo el disolvente se puede eliminar entonces para dejar una capa de la mezcla de PHA sobre la superficie. En ciertas realizaciones, la eliminación del disolvente se puede llevar a cabo mediante evaporación natural (por ejemplo, en condiciones ambiente con desplazamiento sustancialmente no deliberado de vapores del disolvente desde la vecindad del sustrato, o evaporación forzada). En algunas realizaciones, la eliminación del disolvente se puede llevar a cabo mediante desplazamiento deliberado de vapores del disolvente de la vecindad de la mezcla (por ejemplo, mediante una corriente dirigida de aire o un gas inerte, tal como nitrógeno o argón). En otras realizaciones, el disolvente se puede eliminar por uno de los métodos descritos anteriormente, seguido de la eliminación del disolvente residual de la mezcla a presión reducida, por ejemplo a una presión de alrededor de 5 torr (alrededor de 1 torr, alrededor de 0,10 torr, alrededor de 0,05 torr). La eliminación del disolvente se puede llevar a cabo, por ejemplo, a una temperatura de como máximo alrededor de 60°C (por ejemplo, como máximo alrededor de 50°C, como máximo alrededor de 40°C, como máximo alrededor de 35°C, como máximo alrededor de 30°C, como máximo alrededor de 25°C, como máximo alrededor de 20°C, como máximo alrededor de 15°C).

El grado de la eliminación del disolvente se puede monitorizar por métodos gravimétricos (por ejemplo, secando la mezcla hasta que se logra un peso constante de la mezcla) o técnicas espectroscópicas (por ejemplo, retirando una muestra de la mezcla a partir de la superficie del sustrato, y obteniendo un espectro de RMN  $^1\text{H}$  de la muestra para detectar el disolvente).

En algunas realizaciones, una mezcla de PHA puede contener uno o más disolventes. Por ejemplo, en ciertas realizaciones, una composición adhesiva de la mezcla de PHA puede contener como máximo alrededor de 90 por ciento en peso de disolvente (por ejemplo, como máximo alrededor de 80 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 70 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 65 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 55 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de disolvente, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de disolvente).

En ciertas realizaciones, una mezcla de PHA puede contener uno o más componentes, además de los PHA. En algunas realizaciones, el componente adicional puede ser un aditivo biodegradable, por ejemplo almidones termoplásticos, polímeros de poli(alcohol vinílico), polímeros biodegradables sintéticos. En otras realizaciones, el componente adicional puede ser un aditivo del comportamiento, por ejemplo un aditivo de comportamiento adhesivo, por ejemplo un agente de pegajosidad, un agente de reticulación, una cera. En algunas realizaciones, una mezcla de PHA puede contener un agente nucleante, por ejemplo ácido cianúrico. Los agentes nucleantes que tienen propiedades deseables se describen en la Solicitud Provisional U.S. (Número de Caso 14074-015P01), titulada "Agentes Nucleantes", y presentada el 30 de diciembre de 2003.

En algunas realizaciones, una mezcla de PHA puede contener como máximo alrededor de 95 por ciento en peso (por ejemplo, como máximo alrededor de 90 por ciento en peso, como máximo alrededor de 80 por ciento en peso, como máximo alrededor de 70 por ciento en peso, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso, como máximo alrededor de cinco por ciento en peso, como máximo alrededor de uno por ciento en peso) de uno o más componentes adicionales, y/o al menos alrededor de 5 por ciento en peso de PHA total (por ejemplo, al menos alrededor de 10 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 20 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 30 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 40 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 50 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 60 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 70 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 80 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 90 por ciento en peso de PHA total, al menos alrededor de 95 por ciento



en peso de PHA total, al menos alrededor de 99 por ciento en peso de PHA total).

Se describen mezclas de PHA que pueden contener uno o más aditivos adhesivos. Por ejemplo, una composición adhesiva de PHA puede contener como máximo alrededor de 95 por ciento en peso de aditivo adhesivo (por ejemplo, como máximo alrededor de 90 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 85 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 80 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 75 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 70 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 65 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 60 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 55 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 50 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 45 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 40 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 35 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 30 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 25 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 20 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 15 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 10 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 5 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo alrededor de 1 por ciento en peso de aditivo adhesivo, como máximo 0,5 por ciento en peso de aditivo adhesivo), siendo el resto uno o más PHA y opcionalmente uno o más disolventes.

Los ejemplos de aditivos adhesivos incluyen agentes de pegajosidad (por ejemplo, resinas pegajosas de hidrocarburos). Las resinas pegajosas de hidrocarburos están comercialmente disponibles, por ejemplo, como una resina de tipo terpeno (nombre comercial ZONOREX, Arizona Chemical Company), o una resina terpénica modificada fenólica (nombre comercial PICOTEX, Hercules Corporation).

Se describen composiciones en las que la superficie del sustrato que contiene la capa de la composición adhesiva de la mezcla de PHA se puede usar para formar un enlace adhesivo con una segunda superficie de sustrato cuando la composición adhesiva de PHA contiene como máximo alrededor de 10 por ciento en peso (por ejemplo, como máximo alrededor de 9 por ciento en peso, como máximo alrededor de 8 por ciento en peso, como máximo alrededor de 7 por ciento en peso, como máximo alrededor de 6 por ciento en peso, como máximo alrededor de 5 por ciento en peso, como máximo alrededor de 4 por ciento en peso, como máximo alrededor de 3 por ciento en peso, como máximo alrededor de 2 por ciento en peso, como máximo alrededor de 1 por ciento en peso, como máximo 0,5 por ciento en peso, como máximo 0,1 por ciento en peso) de disolvente.

Se describen composiciones adhesivas de la mezcla de PHA que se pueden formar colocando una mezcla de PHA entre dos superficies de un sustrato, y prensando las superficies con una presión (por ejemplo, como máximo alrededor de 68948 Pa (10 psig), como máximo alrededor de 34474 Pa (5 psig), como máximo alrededor de 6895 Pa (1 psig)) a una temperatura deseada (por ejemplo, como máximo alrededor de 130°C (por ejemplo, como máximo alrededor de 120°C, como máximo alrededor de 110°C, como máximo alrededor de 100°C, como máximo alrededor de 90°C, como máximo alrededor de 80°C) durante un período de tiempo (por ejemplo, como máximo alrededor de 30 segundos, como máximo alrededor de 20 segundos, como máximo alrededor de 15 segundos, como máximo alrededor de 10 segundos, como máximo alrededor de 5 segundos, como máximo alrededor de 1 segundo). Por ejemplo, durante este proceso se puede usar una plancha doméstica. Las superficies prensadas del sustrato se pueden enfriar entonces (por ejemplo, hasta como máximo alrededor de 20°C, como máximo alrededor de 15°C, como máximo alrededor de 10°C) durante un período de tiempo (por ejemplo, al menos alrededor de 5 minutos, al menos alrededor de 10 minutos, al menos alrededor de 15 minutos). Las superficies del sustrato se pueden separar entonces y se pueden almacenar a una temperatura deseada (por ejemplo, al menos alrededor de 20°C, al menos alrededor de 23°C, al menos alrededor de 25°C, al menos alrededor de 27°C) durante un período de tiempo (por ejemplo, al menos alrededor de 60 minutos, al menos alrededor de 70 minutos, al menos alrededor de 80 minutos, al menos alrededor de 90 minutos, al menos alrededor de 100 minutos).

Se describen composiciones en las que, cuando dos superficies se van a adherir entre sí, una superficie del sustrato se puede revestir con la composición adhesiva, y la segunda superficie puede estar sin revestir. Se describen composiciones en las que ambas superficies se pueden revestir con la composición adhesiva de la mezcla de PHA.

Se describen composiciones en las que la laminación se puede llevar a cabo aplicando presión sobre el área de las superficies del sustrato puestas en contacto, en la que las superficies se colocan en una plataforma horizontal. La presión de laminación se puede aplicar, por ejemplo, con la palma de la mano, con un rodillo operado manualmente, o con una prensa mecánica.

Cada superficie del sustrato puede representar una parte superior, un lado, una parte inferior, etc., de cualquier artículo. En ciertas realizaciones, la superficie del sustrato puede ser una superficie que descansa encima y que se sujeta a la parte superior, a un lado, a la parte inferior, etc., de cualquier artículo (por ejemplo, una película plástica que forra el interior o el exterior de una caja de cartón). En algunas realizaciones, las dos superficies del sustrato a laminar pueden estar situadas sobre el mismo artículo, por ejemplo dos solapas que se solapan, usadas para cerrar herméticamente los contenidos de una caja o un recipiente similar. En otras realizaciones, las dos superficies del

sustrato a laminar pueden estar situadas en dos artículos separados.

5 Las superficies del sustrato pueden estar compuestas de materiales que pueden incluir, por ejemplo, Mylar, papel, papel revestido, poli(tereftalato de etileno) (PET), películas de PHA, fibras, artículos no tejidos u otros, películas de poli(ácido láctico), tejidos no tejidos, bandejas o recipientes para alimentos, películas o artículos de poliésteres biodegradables sintéticos, Cellophane™, u hoja metálica de aluminio. En ciertas realizaciones, las dos superficies del sustrato a laminar pueden estar hechas del mismo material. En otras realizaciones, las dos superficies del sustrato pueden estar hechas de materiales diferentes.

**EJEMPLOS**

**EJEMPLO 1**

10 Preparación de mezclas de PHA

15 Los PHA se disolvieron en cloroformo a una carga de 3-8% p/p a temperatura ambiente con agitación, típicamente 30-60 minutos. Las disoluciones de PHA1 y PHA2 se mezclaron en las relaciones deseadas y se mezclaron ultrasónicamente durante 3 minutos para asegurar la completa homogeneidad de las disoluciones. La disolución se vertió en una cápsula de papel de aluminio de 5 cm aproximadamente de diámetro hasta una profundidad de alrededor de 3-4 mm. El disolvente se dejó evaporar lentamente en condiciones ambiente durante 2 días, y el disolvente residual se eliminó entonces mediante secado a vacío a 5 torr y 50°C.

20 Usando este procedimiento, se prepararon las siguientes mezclas: poli 3-hidroxibutirato mezclado con poli 3-hidroxi octanoato (mezcla 4 de referencia en la Tabla 2); poli (3-hidroxibutirato-co-6%-3-hidroxihexanoato) mezclado con poli(3-hidroxibutirato-co-33%-4-hidroxibutirato) (mezclas 8 y 9 en la Tabla 3); poli(3-hidroxibutirato-co-7%-4-hidroxibutirato) mezclado con poli(3-hidroxibutirato-co-33%-4-hidroxibutirato) (mezclas 6 y 7 de referencia en la Tabla 3); poli 3-hidroxibutirato mezclado con poli(3-hidroxibutirato-co-11%-4-hidroxibutirato) (mezclas 2 y 3 de referencia en la Tabla 3); y poli 3-hidroxibutirato mezclado con poli(3-hidroxibutirato-co-33%-4-hidroxibutirato) (mezclas 10 y 11 de referencia en la Tabla 3).

**EJEMPLO 2**

25 Evaluación de la flexibilidad de las mezclas de PHA y resistencia a la deformación térmica de las mezclas

Se prepararon composiciones 1 y 5 comparativas y mezclas de PHA 2-4 de referencia como se describe anteriormente (véase la Tabla 2), y se moldearon en probetas para la tolerancia del ángulo de deformación y probetas para la temperatura de resistencia a la deformación térmica, usando el procedimiento a continuación.

Tabla 2

	1 parte en peso	2 partes en peso	3 partes en peso	4 partes en peso	5 partes en peso
PHB Mw 520.000	100	65	50	100	
PHB co 11%		35	50		100
4HB Mw 650.000					
PHO*				20	
Mw 120.000					
Acetilcitrate de tributilo	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Talco	35	35	35	50	35
Nitrato de boro	0,5	0,5	0,5		
Acrawax	1	1	1		1
Flexibilidad	se rompe con una deformación de 5 grados	no se pudo romper incluso con una deformación de hasta 120 grados	no se pudo romper incluso con una deformación de hasta 120 grados	romper incluso con una deformación de hasta 90 grados	romper incluso con una deformación de hasta 120 grados

Deformación Térmica (85°C, probetas de 2 mm)	muy frágil, se rompe fácilmente, fallaría el ensayo de utensilio; < 1 mm de deflexión	no se podría romper, buena resistencia, pasaría el ensayo de utensilio; 1 mm de deflexión	no se podría romper, buena resistencia, pasaría el ensayo de utensilio; 2 mm de deflexión	no se podría romper, buena resistencia, pasaría el ensayo de utensilio; 3 mm de deflexión	no se podría romper, cierta pérdida de resistencia, fallaría el ensayo de utensilio; 5 mm de deflexión
Parámetro de solubilidad de Hansen	19,93 J/mol	20,02 J/mol	20,02 J/mol		

\* El parámetro de solubilidad de Hansen para PHO es 18,67 J/mol

Las composiciones anteriores se mezclaron en una extrusora de doble tornillo Brabender usando un perfil de temperaturas del barril de: puerto de alimentación, 180°C; zona 1, 165°C; zona 2, 160°C; matriz, 160°C.

5 Las mezclas se extruyeron en un baño de agua, se enfriaron y se granularon. Los compuestos se moldean entonces por inyección usando el mismo perfil de temperaturas en el barril de la extrusora, y una temperatura del molde de 70-80°C.

Los resultados anteriores demuestran que la mezcla de poli 3-hidroxitirato (PHB) con otros PHA da como resultado mezclas que tienen una mayor flexibilidad con relación al polímero progenitor, PHB. El incremento de la flexibilidad se observa tanto como homopolímeros como con copolímeros de PHA.

10 Se llevó a cabo un análisis mecánico dinámico (DMA) usando una unidad TA Instruments modelo 2980 con un dispositivo en modo de tensión. La geometría de la probeta es 0,1-0,2 mm de grosor, 10 mm de anchura y 50 mm de longitud. La probeta se enfría hasta -70°C usando nitrógeno líquido, y se acondiciona durante 3 minutos. La probeta se calienta a 3°C/minuto hasta 150°C mientras se somete a una frecuencia oscilante de 1 Hz. El análisis de DMA de las barras de tensión mostró que los compuestos 1, 2, 3 y 5 mostraron todos un único pico tan delta, indicando una morfología monofásica. El compuesto 4 mostró dos picos tan delta, indicando una morfología bifásica. La miscibilidad de una mezcla polimérica de dos componentes se define cuando sólo se observa una única temperatura de transición vítrea, en la que la temperatura de transición vítrea tiene un valor intermedio entre aquellos de los dos componentes individuales. La miscibilidad parcial de una mezcla polimérica de dos componentes se define cuando se observa un ensanchamiento de dos temperaturas de transición vítrea resolvibles. La inmiscibilidad de una mezcla polimérica de dos componentes se define cuando se observan dos temperaturas de transición vítrea, que corresponden a las temperaturas de transición vítrea de los componentes individuales.

15

20

### EJEMPLO 3

Perfil de la temperatura de transición vítrea y de la temperatura de fusión de las mezclas de PHA y componentes de la mezcla de PHA

25 Se prepararon como se describe anteriormente (véase la Tabla 2) composiciones 13-16 comparativas y mezclas de PHA 8 y 9 y mezclas de PHA 6, 7 y 10-12 de referencia, y se moldearon en muestras para análisis (véase la Tabla 3). La temperatura de transición vítrea Tg y la transición de fusión pico se midieron mediante calorimetría diferencial de barrido modulada (MDSC). Los análisis de MDSC se llevaron a cabo usando una unidad de MDSC TA Instruments Q100. La masa de la probeta es 5-10 mg, que se colocó en una bandeja de aluminio cerrada herméticamente. La probeta se enfrió hasta -70°C, y se acondicionó durante 3 minutos. La probeta se calienta a 3°C/minuto hasta 200°C mientras se somete a un ciclo de temperatura oscilante de 0,6°C cada 60 segundos. La Tg y la Tm se midieron a partir de las curvas de flujo de calor inversas. Tan delta se midió usando DMA que funciona a una frecuencia de 1 Hz con una tasa de calentamiento de 3°C/minuto.

30

Tabla 3

Ref.	PHB	6% HH	7% 4HB	33% 4HB	Tg mitad	Tm pico	tan delta 1	tan delta 2
	partes en peso	partes en peso	partes en peso	partes en peso	C	C	C	C
6			74,2	25,8	-19,7	132,2	14,5	ligero hombro
7			62,1	37,9	-19,8	131,9	10,7	ligero hombro
8		78		22	-21,0	140,0	19,6	-8,19
9		65,4		34,6	-19,9	139,7	16,7	-12,88

## ES 2 371 069 T3

10	67,4			32,6	-21,7	170,7	24,4	-8,56
11	82,6			17,4	-25,4	171,7	13,8	-10,17
12			96,4	3,6	-26,7	134,7	10,6	ligero hombro
13				100	-21,9	55,7	-4,1	
14			100		0,2	127,4	10,2	
15		100			10,2	137,7	16,8	
16	100				6,8	176,7	26,4	

Parámetros de solubilidad de Hansen: PHB co 7% 4HB, 19,97 J/mol; PHB co 11% HH, 19,85 J/mol; PHB co 33% 4HB, 20,16 J/mol

5 Los ejemplos 13-16 comparativos mostraron todos una única temperatura de transición vítrea y de transición de fusión. Las mezclas 8 y 9, y las mezclas 6, 7 y 10-12 de referencia, mostraron todas una transición de fusión alrededor de la misma que el PHA de mayor punto de fusión (el componente principal), y una Tg similar al PHA que tiene la Tg más baja (el componente minoritario). En las mezclas 8 y 9, y en las mezclas 6, 7 y 10-12 de referencia, las mezclas retienen esencialmente la Tm del componente principal de la mezcla de PHA (Tg y Tm más grandes y más positivas), y muestran la Tg del componente minoritario de la mezcla de PHA (Tg y Tm más pequeñas y menos positivas). Las mezclas presentan una única Tm y Tg, demostrando la miscibilidad parcial, como se indica mediante un segundo pico de tan delta o un hombro distintivo en la curva de tan delta.

10 Las películas se evaluaron para determinar la flexibilidad (grosor de la probeta = 0,25 cm). El ejemplo 16 (PHB) se rompió fácilmente. Los ejemplos 6-15 fueron más flexibles que PHB. Los datos se resumen en la Tabla 4.

Tabla 4

ref. 6	no se rompió a 110 grados
ref. 7	no se rompió a 130 grados
ref. 8	a 90 grados, ligero blanqueamiento por esfuerzo
ref. 9	no se rompió a 100 grados
ref. 10	no se rompió a 90 grados, ligero blanqueamiento por esfuerzo
ref. 11	se rompió a 80 grados
ref. 12	no se rompió a 90 grados, ligero blanqueamiento por esfuerzo
ref. 13	no se rompió a 150 grados
ref. 14	no se rompió a 75 grados, ligero blanqueamiento por esfuerzo
ref. 15	no se rompió a 60 grados, ligero blanqueamiento por esfuerzo
ref. 16	se rompió a 10 grados

15 Los ejemplos 6 y 7 mostraron una flexibilidad mejorada a temperatura ambiente con respecto a los ejemplos 14 de control. Tras la inmersión de las muestras en agua a 85°C, los ejemplos 6 y 7 se comportaron de manera similar al ejemplo 14, no mostrando reducción aparente de la durabilidad. Los ejemplos 8 y 9 mostraron una flexibilidad mejorada con respecto a los ejemplos 15 de control. Tras la inmersión de las muestras en agua a 85°C, los ejemplos 8 y 9 se comportaron de manera similar al ejemplo 15, no mostrando reducción aparente en la durabilidad.

### EJEMPLO 4 DE REFERENCIA

Preparación y evaluación de utensilios moldeados

Se prepararon utensilios moldeados que tienen las composiciones mostradas en la Tabla 5. El grupo de control

contenía, como componente de PHA, poli(3-hidroxiбутирато), y el utensilio (1) comparativo contenía, como el componente de PHA, una mezcla de poli(3-hidroxiбутирато) y poli(3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато).

Tabla 5

	control	1
PHB co 11% 4HB		35
homopolímero de PHB	100	65
talco	30	30
Citrasol A4	2,5	2,5
Acrawax	0,5	0,5
ácido cianúrico	0,5	0,5

- 5 Las formulaciones anteriores se compusieron en una extrusora de doble tornillo para formar peletes. Los compuestos se moldearon entonces por inyección en un molde para utensilio de una sola cavidad, usando una máquina de moldeo por inyección Sumitomo, según las condiciones mostradas en la Tabla 6.

Tabla 6

A	B	PP	PHA control	PHA 1
		cuchara	cuchara	cuchara
Puerto de alimentación F	F	430	360	360
Zona 1 F	F	435	330	330
Zona 2 F	F	440	320	320
Matriz F	F	420	310	310
temperatura del molde	F	50	110	110
tiempo del ciclo	s	9,0	8,8	9,0
tiempo de llenado	s	0,3	0,7	0,7
tiempo de plastificación	s	6,B	3,3	3,5
ciclo de enfriamiento	s	3,5	3,5	3,5

- 10 F = °Fahrenheit; s = segundos; PP = polipropileno de grado impacto con índice de fusión 7

Se encontró que los tres utensilios tienen una deflexión < 3 mm tras la inmersión del utensilio en un líquido inerte mantenido a 85°C. Cuando se evalúan para determinar la flexibilidad en condiciones ambiente, el control de PHA se rompió con una deformación de 10°. Los utensilios de PP y PHA(1) no se pudieron romper incluso con una deformación de 90°.

15 EJEMPLO 5

Demostración de película soplada

- Se generó un polímero fundido en una extrusora de un solo tornillo, y se extruyó a través de una matriz anular para formar un tubo. El tubo se estiró una distancia para permitir que el polímero cristalizase, y después se cerró con rabillos compresores para proporcionar un cierre. Se introdujo aire en el tubo para expandir el diámetro del tubo hasta alrededor de 2-3 veces el diámetro de la matriz, para producir una estructura de burbuja estable (configuración de la línea de DR Collins: tornillo de 45 mm; L:D 25:1 – perfil del tornillo de LLDPE; diámetro de la matriz 100 mm –
- 20

espacio de la matriz 1,2 mm zona).

	Alimentación	1	2	3	4	5	Matriz
Temperatura °C	170	166	161	161	155	150	150
Temperatura de fusión: 145°C							
Velocidad del tornillo: 17 rpm							

Tabla 7

	partes
PHB co 8% HV	80
PHB co 33% 4HB	20
Citraflex A4	10
Ácido cianúrico	1

- 5 La película que tiene la composición mostrada en la Tabla 7 produjo una película soplada que tiene una resistencia a la tracción de 19 M/mm<sup>2</sup>, un alargamiento en la ruptura de 124%, y una resistencia al desgarro de 60 N/mm. Un sistema comparativo basado en una película que tiene PHB co 8% HV sólo junto con Citraflex A4 y ácido cianúrico (sin que esté presente PHB co 33% 4HB) produjo una película soplada que tiene una resistencia a la tracción de 22 M/mm<sup>2</sup>, un alargamiento en la ruptura de 40%, y una resistencia al desgarro de 5 N/mm.
- 10 Otras realizaciones están en las reivindicaciones.

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla que comprende un primer PHA y un segundo PHA, en la que:  
 el primer PHA es un copolímero que tiene un comonomero 1-A y un comonomero 1-B, y el segundo PHA es un copolímero que tiene un comonomero 2-A y un comonomero 2-B;
- 5 el comonomero 1-A y el comonomero 2A son ambos 3-hidroxi butirato; y  
 el comonomero 1-B y el comonomero 2-B son diferentes entre sí y se seleccionan independientemente de 4-hidroxi butirato, 3-hidroxi valerato, 3-hidroxi hexanoato o 3-hidroxi octanoato; y en la que  
 cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y se moldea la mezcla, la mezcla tiene una tolerancia del ángulo de deformación de al menos alrededor de 5°.
- 10 2. La mezcla de la reivindicación 1, que comprende adicionalmente un tercer PHA.
3. La mezcla de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en la que, cuando se mezclan el primer PHA y el segundo PHA, y se moldea la mezcla, la mezcla tiene una temperatura de resistencia a la deformación térmica de al menos 80°C.
- 15 4. La mezcla de PHA de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el primer PHA tiene una primera temperatura de transición vítrea, y el segundo PHA tiene una segunda temperatura de transición vítrea, en la que la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea primera y segunda es al menos alrededor de 1°C.
5. La mezcla de la reivindicación 4, en la que la diferencia entre las temperaturas de transición vítrea primera y segunda es al menos alrededor de 5°C.
- 20 6. Un artículo que comprende al menos alrededor de 1 por ciento en peso de la mezcla de PHA de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Un método para preparar la mezcla de PHA de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, comprendiendo el método mezclar el primer PHA con el segundo PHA.
8. El método de la reivindicación 7, en el que el mezclado de los PHA primero y segundo se realiza mediante mezclado en disolventes, mezclado en emulsión, o mezclado en fundido.
- 25 9. El método de la reivindicación 7, en el que la mezcla de PHA se prepara usando mezclado en disolventes.
10. El método de la reivindicación 9, en el que:
- (i) los componentes de PHA se disuelven en un disolvente o mezcla de disolventes, o los componentes de PHA se disuelven separadamente en un disolvente o mezcla de disolventes y se combinan para formar una disolución de PHA mezclada, que contiene como máximo  
 30 alrededor de 50 por ciento en peso de los componentes de PHA;
- (ii) la disolución de PHA se aplica a una superficie para formar una capa de la disolución de la mezcla de PHA sobre la superficie; y
- (iii) parte o todo el disolvente se elimina para formar sobre la superficie una capa de la mezcla de PHA.
- 35 11. Un método para obtener un artículo de la reivindicación 6, moldeando la mezcla de PHA de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
12. La mezcla de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la mezcla es miscible o parcialmente miscible.
- 40 13. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en el que la mezcla es miscible o parcialmente miscible.
14. El artículo de la reivindicación 6, en el que la mezcla es miscible o parcialmente miscible.
15. El método de la reivindicación 11, en el que la mezcla es miscible o parcialmente miscible.