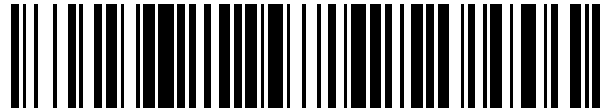


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 395 054**

51 Int. Cl.:

C08K 5/34

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.12.2004 E 08009261 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la solicitud europea: **03.09.2008 EP 1964879**

54 Título: **Agentes nucleantes**

30 Prioridad:

30.12.2003 US 533640 P
20.02.2004 US 783995

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.02.2013

73 Titular/es:

METABOLIX, INC. (100.0%)
21 ERIE STREET
CAMBRIDGE, MA 02139, US

72 Inventor/es:

PADWA, ALLEN R

74 Agente/Representante:

URÍZAR ANASAGASTI, José Antonio

ES 2 395 054 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

Agentes nucleantes

5

CAMPO TÉCNICO

[0001] La invención trata sobre composiciones termoplásticas que incluyen nucleantes y métodos y artículos relacionados.

ANTECEDENTES

10 **[0002]** Los termoplásticos pueden utilizarse para fabricar una amplia gama de productos. Al preparar termoplásticos semicristalinos para su procesamiento, a menudo es conveniente añadir un nucleante al termoplástico semicristalino para manipular la velocidad a la cual se cristaliza el termoplástico. Al manipular la velocidad de cristalización, se puede controlar la velocidad a la cual el termoplástico pierde viscosidad, así como la resistencia mecánica del termoplástico acabado.

15

RESUMEN

[0003] Objeto de la invención presente son composiciones, artículos, procesos y métodos según las reivindicaciones 1-12.

20

[0004] La invención se refiere a composiciones termoplásticas que incluyen nucleantes, y métodos y artículos relacionados.

25

[0005] En un aspecto, la invención describe una composición según la reivindicación 1, que incluye un poliéster termoplástico y un nucleante. El nucleante incluye un compuesto que incluye un núcleo heteroaromático conteniendo nitrógeno.

[0006] El núcleo heteroaromático conteniendo nitrógeno es piridina

30

[0007] La composición tiene una fórmula química de Fórmula 1, (la cual es descrita detalladamente más adelante) en donde cada R^1 es, de manera independiente, H, CO_2R^2 , $CONR^2R^2$, y cada R^2 es H.

[0008] La composición incluye un poliéster termoplástico.

35

[0009] El poliéster termoplástico puede incluir un poliéster alifático.

[0010] El poliéster alifático es seleccionado de polihidroxicanoatos.

40

[0011] El polihidroxicanoato puede ser un homopolímero de polihidroxicanoato seleccionado entre el grupo que consta de poli-3-hidroxi-*n*-butirato, ácido poliláctico, ácido poliglicólico y poli-4-hidroxi-*n*-butirato.

45

[0012] El polihidroxicanoato puede ser un copolímero de 3-hidroxi-*n*-butirato y al menos un comonomero seleccionado entre el grupo que consta de 3-hidroxi-*n*-propionato, 3-hidroxi-*n*-valerato, 3-hidroxi-*n*-hexanoato, 3-hidroxi-*n*-heptanoato, 3-hidroxi-*n*-octanoato, 3-hidroxi-*n*-nonanoato, 3-hidroxi-*n*-decanoato, 3-hidroxi-*n*-dodecanoato, 3-hidroxi-*n*-tetradecanoato, 3-hidroxi-*n*-hexadecanoato, 3-hidroxi-*n*-octadecanoato, 3-hidroxi-4-pentenoato, 4-hidroxi-*n*-butirato, 4-hidroxi-*n*-valerato, 5-hidroxi-*n*-valerato, y 6-hidroxi-*n*-hexanoato.

50

[0013] El copolímero puede ser poli 3-hidroxi-*n*-butirato-co-3-hidroxi-*n*-propionato, poli 3-hidroxi-*n*-butirato-co-4-hidroxi-*n*-butirato, poli 3-hidroxi-*n*-butirato-co-3-hidroxi-*n*-valerato, poli 3-hidroxi-*n*-butirato-co-3-hidroxi-*n*-hexanoato, poli 3-hidroxi-*n*-butirato-co-3-hidroxi-*n*-valerato-co-3-hidroxi-*n*-hexanoato, ó poli 3-hidroxi-*n*-butirato-co-3-hidroxi-*n*-hexanoato -co-3-hidroxi-*n*-octanoato-co-3-hidroxi-*n*-decanoato-co-3-hidroxi-*n*-dodecanoato-co-3-hidroxi-*n*-dodecanoato.

55

[0014] El 3-hidroxi-*n*-butirato puede estar presente en el copolímero en un intervalo de aproximadamente 60 a un 98 por ciento en peso, aproximadamente 70 a un 98 por ciento en peso, aproximadamente 80 a un 98 por ciento en peso o de aproximadamente 90 a un 98 por ciento en peso.

[0015] En otro aspecto, la invención caracteriza un artículo según la reivindicación 6 que incluye una composición según la reivindicación 1.

60

[0016] En las realizaciones, el artículo puede estar en forma de fibra, filamento, varilla, tubo o película.

[0017] En otro aspecto, la invención caracteriza un proceso según la reivindicación 4 que incluye la conformación de un artículo de una composición según la reivindicación 1.

[0018] En las realizaciones, la conformación del artículo comprende el moldeado o extrusión del compuesto.

[0019] En otro aspecto, la invención caracteriza un artículo fabricado mediante un proceso que incluye la conformación de un artículo de una composición según la reivindicación 1.

5 [0020] Todavía en otro aspecto, la invención describe un método según la reivindicación 7 para fabricar una composición termoplástica. El método incluye poner en contacto un poliéster termoplástico con un nucleante. El nucleante incluye un compuesto que incluye un núcleo heteroaromático conteniendo nitrógeno.

[0021] El núcleo heteroaromático conteniendo nitrógeno es piridina.

10 [0022] La composición tiene una fórmula química de Fórmula 1, (la cual es descrita detalladamente más adelante) en donde cada R^1 es, de manera independiente, H, CO_2R^2 , $CONR^2R^2$, y cada R^1 es H.

[0023] El poliéster termoplástico es un polihidroxicanoato.

15 [0024] El polihidroxicanoato puede ser un homopolímero de polihidroxicanoato seleccionado del grupo que consta de poli-3-hidroxi-butirato, ácido poliláctico, ácido poliglicólico y poli-4 hidroxi-butirato.

20 [0025] El polihidroxicanoato puede ser un copolímero de 3-hidroxi-butirato y al menos un comonómero seleccionado del grupo que consta de 3-hidroxi-propionato, 3-hidroxi-valerato, 3-hidroxi-hexanoato, 3-hidroxi-heptanoato, 3-hidroxi-octanoato, 3-hidroxi-nonanoato, 3 -hidroxidecanoato, 3-hidroxi-dodecanoato, 3-hidroxi-dodecenoato, 3-hidroxi-tetradecanoato, 3 -hidroxi-hexadecanoato, 3-hidroxi-octadecanoato, 3-hidroxi-4-pentenoato, 4-hidroxi-butirato, 4-hidroxi-valerato, 5-hidroxi-valerato, y 6-hidroxi-hexanoato.

25 [0026] El copolímero puede ser poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-propionato, poli 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato, poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato, poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato, poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato-co-3-hidroxi-hexanoato, o poli 3- hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato - co - 3 -hidroxioctanoato - co - 3-hidroxi-decanoato - co - 3 - hidroxi-dodecanoato - co - 3 - hidroxi-dodecenoato.

30 [0027] El 3-hidroxi-butirato puede estar presente en el copolímero en un intervalo de aproximadamente 60 a un 98 por ciento en peso, aproximadamente 70 a un 98 por ciento en peso, aproximadamente 80 a un 98 por ciento en peso o de aproximadamente 90 a un 98 por ciento en peso.

[0028] Las realizaciones pueden tener una o más de las siguientes ventajas.

35 [0029] En algunas realizaciones, se proporcionan nucleantes apropiados para usarse con termoplásticos semicristalinos, como por ejemplo, poliésteres termoplásticos que pueden mejorar o incrementar la velocidad de cristalización de los termoplásticos.

40 [0030] En otras realizaciones, se proporciona un compuesto termoplástico, el cual tiene una velocidad de cristalización mejorada o aumentada y/o otras propiedades físicas mejoradas, como por ejemplo, resistencia mecánica aumentada.

45 [0031] En aún otras realizaciones se proporciona un método mejorado de fabricar un compuesto termoplástico, el cual es un compuesto que comprende un poliéster termoplástico (el cual es, PHA) y al menos es proporcionado un nucleante descrito en el presente documento.

[0032] En todavía otras realizaciones se proporcionan artículos que incluyen un compuesto termoplástico descrito en el presente documento, los cuales tienen características físicas y/o económicas mejoradas.

50 [0033] Otras características y ventajas de la invención resultarán obvias a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

55 [0034] A no ser que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en la presente tiene el mismo significado que se les atribuye comúnmente por alguien con habilidad ordinaria en la técnica a la cual pertenece esta invención. Aunque se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los aquí descritos en la práctica o experimentación de la presente invención, más adelante se describen métodos y materiales apropiados. Además, los materiales, métodos y ejemplos son solamente ilustrativos y no tienen como propósito ser limitantes.

60 **DESCRIPCION DETALLADA**

65 [0035] Se describen aquí nucleantes que pueden ser añadidos a cualquier termoplástico. Por ejemplo, los nucleantes descritos en la presente pueden añadirse a poliésteres termoplásticos, por ejemplo, polihidroxicanoatos (PHA), ácidos polilácticos (PLA), succinatos de polibutileno (PBS), policaprolactonas (PCL), tereftalatos de polietileno (PET), copolímeros de PET (por ejemplo, adipatos de PET, adipatos de succinatos de PET y otros por el estilo), tereftalatos de polibutileno (PBT) y copolímeros de PBT (por ejemplo, adipatos de PBT, adipatos de

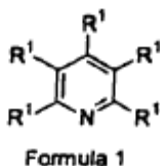
succinatos de PBT y otros por el estilo). Los nucleantes descritos en la presente también pueden añadirse a las poliolefinas, tales como, por ejemplo, el polipropileno. También se describen métodos para usar nucleantes. La invención también incluye compuestos termoplásticos que incluyen los nucleantes, los cuales pueden ser usados para crear una amplia gama de artículos útiles.

I. Nucleantes

[0036] Los términos “nucleante(s)” y “agente(s) nucleantes” se refieren a compuestos que pueden añadirse a un termoplástico (por ejemplo, un termoplástico en un estado disuelto o derretido) para introducir uno o más sitios de nucleación para la cristalización del termoplástico.

[0037] El nucleante tiene un núcleo heteroaromático conteniendo nitrógeno. El núcleo heteroaromático es piridina.

[0038] El nucleante tiene la siguiente fórmula 1:



en donde cada R_1 es, de manera independiente, H, CO_2R^2 , $CONR^2R^2$, y cada R^2 es, de manera independiente, H.

[0039] Los nucleantes pueden ser proporcionados en una variedad de formas. Por ejemplo, el nucleante puede ser incluido en un compuesto de un nucleante seco, por ejemplo, un compuesto granulado o en polvo, en el cual el tamaño de la partícula del nucleante ha sido reducido hasta menos de aproximadamente 100 micrones, por ejemplo, menos de aproximadamente 10 micrones, o menos de aproximadamente 5 micrones. Alternativamente, el nucleante puede ser incluido en una formulación nucleante. Según su uso en el presente documento, una “formulación nucleante” se refiere a una formulación que incluye un nucleante (o múltiples nucleantes) descritos en la presente, disueltos o dispersos en un disolvente nucleante. El término “solvente nucleante” significa un líquido que disuelve el nucleante o que actúa como vehículo en el cual el nucleante se dispersa y que no reduce intolerablemente la efectividad del nucleante como nucleante. Los disolventes nucleantes para usarse en la invención incluyen, pero no se limitan, a disolventes comunes y otros líquidos tales como plastificantes. Un compuesto nucleante seco y una formulación nucleante pueden incluir de manera opcional uno o más compuestos útiles en la producción de termoplásticos, por ejemplo, un agente plastificante, antioxidante, estabilizador ultravioleta, lubricante, pigmento, retardador de la combustión y/o agente antiestático.

II. Composiciones termoplásticas

[0040] Según la presente invención la composición termoplástica es una composición según la reivindicación 1.

[0041] Comúnmente los nucleantes pueden ser usados para formar una composición termoplástica que contiene uno o más nucleantes y uno o más termoplásticos semicristalinos. Comúnmente los termoplásticos incluyen poliésteres, acrílicos, celulosas, poliamidas, poliolefinas, poliestirenos y polivinilos. Ejemplos de poliésteres termoplásticos incluyen, por ejemplo, el PHA, el PET, tereftalato de polibutileno (PBT, por sus siglas de la expresión inglesa polybutylene terephthalate) y varios copoliésteres de PET y de PBT. Algunos de estos poliésteres pueden producirse mediante la polimerización de diácidos alifáticos, dioles o ácidos de hidróxido para producir copoliésteres que son biodegradables o susceptibles de convertirse en abono y varios poliésteres alifáticos y copoliésteres derivados de ácidos dibásicos, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azeálico o sus derivados, por ejemplo, ésteres de alquilo, ácidos clorhídricos o sus anhídridos; dioles, tales como el etilenglicol, el propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol ó 1,4 -ciclohexanodimetanol o sus óxidos cíclicos tales como el óxido de etileno, óxido de propileno o THF, el ácido láctico o lactido, o ácido glicólico o glicólido.

[0042] Los métodos para hacer y usar composiciones termoplásticas son bien conocidos por los expertos en la técnica. Los expertos apreciarán que los nucleantes aquí descritos pueden ser usados con estos y con cualquier otro termoplástico (o mezclas de tales termoplásticos, por ejemplos, mezclas de al menos dos, por ejemplo, de al menos tres, cuatro, cinco, siete o diez termoplásticos), sin tener en cuenta si el termoplástico es natural o sintético, o biodegradable o no biodegradable. Además, según lo conocido por los expertos, una composición termoplástica puede contener uno más aditivos, por ejemplo, agentes de relleno, plastificantes, antioxidantes, estabilizadores ultravioletas, lubricantes o deslizantes, pigmentos, catalizadores de trans-esterificación u otro agente de reticulación, retardante de combustión y/o antiestático.

[0043] Los termoplásticos pueden ser homopolímeros, copolímeros o cualquier combinación de homopolímeros y copolímeros, por ejemplo, dos homopolímeros, dos copolímeros o un homopolímero y un copolímero. El término “homopolímero” se refiere a polímeros que tienen las mismas unidades de monómeros. El término “copolímero” se

refiere a polímeros que tienen dos o más unidades de monómeros diferentes (también denominadas en la presente “comonómeros” o “unidades de comonómeros”) e incluyen, por ejemplo, copolímeros alternos, de bloques o al azar. Según la presente invención los nucleantes son utilizados con PHAs. Ejemplos de unidades de monómeros de PHA incluyen 3-hidroxiacetato, 3-hidroxiisobutirato, 3-hidroxiisovalerato, 3-hidroxiisohexanoato, 3-hidroxiisooctanoato, 3-hidroxiisodecanoato, 3-hidroxiisododecanoato, 3-hidroxiisododecanoato, 3-hidroxiisotetradecanoato, 3-hidroxiisohexadecanoato, 3-hidroxiisooctadecanoato, 3-hidroxi- 4-pentenoato, 4-hidroxiacetato, 4-hidroxiisobutirato, 4-hidroxiisovalerato, 5-hidroxiisovalerato, y 6-hidroxiisohexanoato.

[0044] El PHA puede ser un homopolímero (es decir, todas las unidades de monómeros son iguales). Ejemplos de los homopolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiacetatos (por ejemplo, poli 3-hidroxiisobutirato, poli 3-hidroxiisovalerato, poli 3-hidroxiisohexanoato, poli 3-hidroxiisooctanoato, poli 3-hidroxiisodecanoato, poli 3-hidroxiisododecanoato), poli 4-hidroxiacetatos (por ejemplo, poli 4-hidroxiisobutirato), poli 5-hidroxiacetatos (por ejemplo, poli 5-hidroxiisobutirato) y poli 6-hidroxiacetatos (por ejemplo, poli 6-hidroxiisohexanoato).

[0045] En determinadas realizaciones, el PHA puede ser un copolímero (es decir, el PHA puede contener dos o más unidades de monómeros diferentes). Ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisobutirato, poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiisobutirato, poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiisopentenoato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisovalerato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisohexanoato, poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiisovalerato, poli 3-hidroxiacetato-co-6-hidroxiisohexanoato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisooctanoato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisodecanoato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisododecanoato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisooctanoato-co-3-hidroxiisodecanoato, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisodecanoato-co-3-hidroxiisodecanoato, y poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisooctanoato-co-3-hidroxiisodecanoato. Aunque se han proporcionado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades diferentes de monómeros, el PHA puede tener más de dos unidades diferentes de monómeros (por ejemplo, tres unidades diferentes de monómeros (por ejemplo, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisovalerato-co-3-hidroxiisohexanoato, donde el componente 3-hidroxiacetato es al menos aproximadamente el 70 por ciento del peso, por ejemplo, al menos aproximadamente 80 por ciento del peso, al menos aproximadamente 90 por ciento del peso o al menos aproximadamente 96 por ciento del peso total del polímero), cuatro unidades diferentes de monómeros, seis unidades diferentes de monómeros (por ejemplo, poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisohexanoato-co-3-hidroxiisooctanoato-co-3-hidroxiisodecanoato-co-3-hidroxiisododecanoato, donde el componente 3-hidroxiacetato es al menos aproximadamente el 80 por ciento del peso, por ejemplo al menos aproximadamente el 90 por ciento del peso, o al menos aproximadamente el 96 por ciento del peso total del polímero), siete unidades diferentes de monómeros, ocho unidades diferentes de monómeros, nueve unidades diferentes de monómeros, diez unidades diferentes de monómeros o más de diez unidades diferentes de monómeros).

[0046] Los PHAs pueden ser derivados de biomasa, tal como biomasa vegetal y/o biomasa microbiana (por ejemplo, biomasa bacteriana, biomasa de levadura, biomasa fúngica). El PHA derivado de la biomasa puede formarse, por ejemplo, a través de polimerización enzimática de unidades de monómeros. La biomasa puede formarse de una o más variedades de entidades. Tales entidades incluyen, por ejemplo, cepas microbianas para la producción de PHAs (por ejemplo, *Alcaligenes eutrophus* (renombrada como *Ralstonia eutropha*), *Bacillus*, *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonas*), organismos genéticamente manipulados para la producción de PHAs (por ejemplo, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Escherichia coli*, *Klebsiella*), levaduras para la producción de PHAs y sistemas de plantas para la producción de PHAs. Tales entidades se muestran, por ejemplo, en Lee, *Biotechnology & Bioengineering* 49:1-14 (1996); Braunegg et al., (1998), *J. Biotechnology* 65: 127-161; Madison, L. L. and Huisman, G. W. (1999), *Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic*. *Microbiol. Mol. Biol. Rev.* 63, 21-53; and Snell and Peoples 2002, *Metabolic Engineering* 4: 29-40, las cuales se incorporan en este documento como referencia.

[0047] Alternativamente, el PHA puede ser derivado mediante síntesis química, tal como la polimerización de apertura del anillo de monómeros de β -lactona usando varios catalizadores o iniciadores tales como aluminóxanos, di-estaño-oxanos o compuestos de alcoxi-zinc y alcoxi-aluminio (véanse Agostini, D.E. et al. *Polym. Sci.*, Part 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. and 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); Kemnitzner, J.E. et al., *Macromolecules*, 26:1221-1229 (1993); Hori, Y.M. et al., *Macromolecules*, 26:5533-5534 (1993); Hocking, P.J. and Marchessault, R.H., *Polym Bull.*, 30: 163-170 (1993). El PHA también puede ser obtenido mediante la polimerización por condensación de ésteres (Hubbs, J.C. and Harrison, M.N. U.S. Patent No.: 5,563, 239) o mediante métodos químo-enzimáticos (véase Xie, et al., *Macromolecules*, 30:6997-6998 (1997)).

[0048] Los nucleantes también son apropiados para usarse con el PLA y el ácido poliglicólico. El PLA y el ácido poliglicólico son frecuentemente preparados, ya sea mediante polimerización por condensación de los ácidos libres o mediante polimerización de apertura de anillo catalítica de las dilactonas. El PLA y el ácido poliglicólico son biodegradables y se degradan en ácido láctico y ácido glicólico, respectivamente.

[0049] Los nucleantes también son apropiados para usarse con otros polímeros biodegradables, incluyendo el PBS, adipato succinato de polibutileno (PBSA, por sus siglas de la expresión inglesa: polybutylene succinate adipate) y

mezclas de los mismos. Un polímero de PBS se prepara generalmente mediante la polimerización por condensación de un glicol y un ácido dicarboxílico o un ácido anhídrido de los mismos. Un polímero de PBS puede ser tanto un polímero lineal como un polímero de cadena larga ramificada. Un polímero de PBS de cadena larga ramificada se prepara generalmente mediante el uso de un componente polifuncional adicional seleccionado del grupo que consiste en polioles trifuncionales o tetrafuncionales, ácidos carboxílicos y ácidos carboxílicos polibásicos (trifuncionales o tetrafuncionales). Un polímero de PBSA se prepara generalmente mediante la polimerización de al menos un glicol alquilo y más de un ácido multifuncional alifático.

[0050] Los nucleantes también son apropiados para usarse con PCL. El PCL es un poliéster alifático sintético biodegradable y se crea generalmente mediante la polimerización de apertura de anillo de la prolactona. El PCL puede ser obtenido de cualquier fuente comercial, por ejemplo, Union Carbide (UCC).

[0051] Los nucleantes también pueden ser usados con el PET y/o el PET que ha sido modificado para que sea biodegradable. ("PET modificado"). El PET se prepara comúnmente mediante la reacción del etilenglicol con un éster de tereftalato tal como el tereftalato de dimetilo u, ocasionalmente, con ácido de tereftalato. El PET modificado es un PET que contiene comonómeros, por ejemplo éter, amida o monómeros alifáticos, los cuales proporcionan unos o más enlaces susceptibles a la hidrólisis. Un ejemplo de un PET modificado comercialmente disponible es el Biomax™, disponible en DuPont. Ejemplos de PBT modificados incluyen el adipato / tereftalato de polibutileno (PBAT, por sus siglas de la expresión inglesa: polybutylene adipate/terephthalate) y el adipato / tereftalato de politetrametileno (PTMAT, por sus siglas de la expresión inglesa: polybutylene adipate/terephthalate). Ejemplos de PBTs comercialmente disponibles son el Ecoflex™, disponibles en BASF y el Eastar™, disponible por Eastman Chemical Company.

[0052] Los nucleantes aquí descritos también pueden ser usados con poliolefinas. Cualquier poliolefina capaz de transformarse en un artículo tal como una microfibrilla, es apropiado para utilizarse en la presente invención. Las poliolefinas ejemplares son los homopolímeros y los copolímeros que consisten en la repetición de unidades formadas a partir de uno o más hidrocarburos alifáticos que incluyen el etileno, propileno, buteno, penteno, hexeno, hepteno, octeno, 1,3-butadieno y 2-metil -1,3 -butadieno. Las poliolefinas pueden ser de alta o de baja densidad y pueden encontrarse generalmente en polímeros de cadenas lineales o ramificadas. Los métodos de conformación de poliolefinas tales como el polipropileno son conocidos por los expertos en la técnica.

III. Producción y procesamiento de las composiciones termoplásticas

[0053] Las composiciones termoplásticas pueden producirse usando cualquier método conocido en la técnica que incluya agregar un nucleante a un termoplástico. El nucleante puede agregarse al termoplástico en forma de composición nucleante seca y/o en forma de formulación nucleante. Si el nucleante se agrega en forma de composición nucleante seca, por ejemplo, como gránulos o polvo, el tamaño de las partículas no es crítico desde el punto de vista del efecto cualitativo que tendrá en la nucleación. De forma general, sin embargo, el pequeño tamaño de las partículas (por ejemplo menos de aproximadamente 100 micrones) permite la realización de una mezcla intrínseca y una distribución total dentro del termoplástico. El tamaño de las partículas del nucleante puede minimizarse para asegurar una dispersión uniforme en el polímero y un número suficiente de sitios de nucleación. Por ejemplo, la patente US 5,973,100 indica que la nucleación puede ocurrir si el tamaño de las partículas es menor que 700 micrones aproximadamente y la eficacia aumenta a medida que el tamaño de las partículas se reduce aún más. Para la evaluación cualitativa de la efectividad del tipo de producto químico para la nucleación de un polímero, es conveniente una gran cantidad (por ejemplo mayor que 1 por ciento del peso) del nucleante con un tamaño de partícula relativamente grande. En formulaciones de polímeros comercialmente útiles, una mayor reducción del tamaño de las partículas del nucleante puede aumentar la eficacia del nucleante y puede minimizar los defectos e imperfecciones en el polímero. Para una alta efectividad se puede utilizar un tamaño de partícula menor que aproximadamente 5 micrones, por ejemplo menor que aproximadamente 2 micrones. La reducción del tamaño de la partícula del nucleante se alcanza típicamente mediante métodos mecánicos tales como la pulverización.

[0054] Los nucleantes pueden agregarse al termoplástico antes, durante y/o después de la fusión o disolución del termoplástico, usando cualquier medio para mezclar conocido en la técnica, por ejemplo, mediante la mezcla mecánica de los nucleantes y los termoplásticos (por ejemplo mediante agitación o sometiendo la mezcla a ultrasonido). Por ejemplo, se puede emplear un proceso de dispersión del disolvente. En tal proceso, se disuelve el termoplástico en un disolvente y el nucleante se dispersa en el mismo, por ejemplo, al agitar la mezcla, para formar una mezcla homogénea termoplástico/nucleante. En otro proceso, se funde un termoplástico y el nucleante se dispersa en el mismo sometido a un alto esfuerzo cortante. En otro proceso diferente, el nucleante se dispersa en un vehículo líquido, por ejemplo un plastificante y se mezcla con un termoplástico, por ejemplo disuelto en un disolvente o en estado de fusión.

[0055] El nucleante se combina con el termoplástico en una cantidad efectiva para aumentar la velocidad de cristalización y/o la cristalinidad final del termoplástico, por ejemplo, como se refleja cuando se efectúa el análisis de calorimetría de barrido diferencial (DSC, por sus siglas de la expresión inglesa Crystallization by differential calorimetry) mediante una temperatura de cristalización aumentada. Los expertos en la técnica apreciarán que un nucleante de la presente invención puede agregarse a un termoplástico en cualquier cantidad deseada. Las

cantidades óptimas a ser agregadas dependerán de varios factores conocidos por los expertos en la técnica, por ejemplo, coste, características físicas deseadas de los termoplásticos (por ejemplo, resistencia mecánica) y el tipo de procesamiento que se está efectuando (tomando en consideración, por ejemplo, la velocidad de las líneas de producción, tiempo de los ciclos y otros parámetros de procesamiento). También se debe tomar en cuenta si la composición del termoplástico incluye otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, estabilizadores, pigmentos, rellenos, agentes fortalecedores y/o agentes para la extracción de los moldes. En general, sin embargo, un nucleante puede ser incluido en un compuesto termoplástico de forma tal que el compuesto contenga aproximadamente de 0,005% del peso a aproximadamente 20%; por ejemplo, aproximadamente de 0,05% a aproximadamente 10%; aproximadamente de 0,5% a aproximadamente 5% de nucleante, basándose en el peso total de la composición. En determinadas realizaciones de la presente invención, el compuesto contiene aproximadamente de 1% a aproximadamente 10%, por ejemplo, de aproximadamente 1% a aproximadamente 5% del nucleante. En ciertas realizaciones, el compuesto contiene aproximadamente de 0,1% a aproximadamente 2,0% de nucleante.

[0056] Sin tener como intención limitarse a la teoría, se cree que los nucleantes de la presente invención pueden ejercer su efecto, por ejemplo, cuando un compuesto termoplástico se calienta por encima del punto de fusión cristalino del termoplástico y luego se enfría a una temperatura por debajo del punto de fusión cristalino del termoplástico. Los expertos en la técnica poseen habilidades para seleccionar la velocidad de enfriamiento óptima del compuesto desde una temperatura superior al punto de fusión cristalino a temperaturas que estén por debajo de este punto. Al seleccionar la velocidad de enfriamiento óptima, los expertos en la técnica pueden considerar el tipo de termoplástico y nucleante empleados, la cantidad de nucleante presente en el compuesto y la estructura cristalina deseada en el producto termoplástico. Los compuestos termoplásticos nucleados según esta invención pueden cristalizar a velocidades más altas (por ejemplo, debido a la presencia de más centros de nucleación) a diferencia de lo que ocurre en composiciones similares que no incluyen la adición de un nucleante.

[0057] Opcionalmente, se puede incluir un aditivo en la composición termoplástica. El aditivo puede ser cualquier compuesto que se considere útil por los expertos en la técnica. Aditivos ejemplares incluyen, por ejemplo, plastificantes (por ejemplo para aumentar la flexibilidad del compuesto termoplástico), antioxidantes (por ejemplo para proteger la composición termoplástica de la degradación causada por el ozono u oxígeno), estabilizadores ultravioletas (por ejemplo para protegerlos de la intemperie), lubricantes (por ejemplo para reducir la fricción), pigmentos (por ejemplo para dar color a la composición termoplástica), clarificantes; agentes ignífugos, rellenos y agentes antiestáticos. Los expertos en la técnica poseen ampliamente la habilidad de determinar si un aditivo debe incluirse en una composición termoplástica y, de ser así, la cantidad que debe agregarse a la composición.

[0058] Para la fabricación de artículos útiles, se puede crear una composición termoplástica a una temperatura superior al punto de fusión cristalino del termoplástico pero por debajo del punto de descomposición de al menos uno (por ejemplo, todos) de los ingredientes de la composición. Alternativamente, una composición termoplástica preelaborada de la presente invención simplemente se calienta hasta alcanzar dicha temperatura. Mientras se encuentra en el estado de fundido, se procesa la composición para lograr la forma deseada, por ejemplo una fibra, filamento, película, lámina, vara, tubo u otra forma. Tal procesamiento puede efectuarse usando una técnica conocida en la técnica, por ejemplo extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, soplados de películas, hilado de fibras, fibras por soplado, coextrusión de fibras unidas por hilado, revestimiento de papel, calandrado, moldeo giratorio, estampado o termomoldeado. Los artículos fabricados de esta forma son posteriormente enfriados para fijar la forma e inducir la cristalización.

[0059] Las composiciones termoplásticas de la presente invención pueden ser usadas para crear una amplia variedad de artículos útiles, por ejemplo, artículos para automóviles, desechables para los consumidores (que incluyen artículos para la higiene, servilletas húmedas y productos médicos desechables), duraderos para los consumidores, de construcción, eléctricos, médicos y de empaquetado. Tales artículos también se encuentran incluidos dentro de la invención.

[0060] Por ejemplo, el artículo puede ser una película. Una película es una pieza continua extremadamente delgada de una sustancia que tiene una longitud grande en proporción al grosor y un gran ancho en proporción al grosor. La película puede ser impermeable. Tales películas pueden ser incluidas en un número diverso de productos desechables que incluyen, por ejemplo, prendas de vestir sanitarias, por ejemplo, pañales desechables, productos de higiene femenina (como un dispositivo intralabial) y otros del mismo tipo, empaquetado por contracción (por ejemplo, envolturas de alimentos, envolturas para productos del consumidor, envoltura para palets y/o cajas, y otras del mismo tipo), o bolsas (bolsas de supermercado, bolsas para almacenamiento de alimentos, envoltura para sándwich, bolsas para la basura y otras similares).

[0061] El artículo puede ser una lámina. Una lámina es una pieza continua muy delgada de una sustancia, que tiene una longitud grande en proporción al el grosor y un gran ancho en proporción al grosor, donde el material es más grueso que 0,254 mm. El laminado comparte muchas de las mismas características de las películas en términos de propiedades y fabricación, con la excepción de que el laminado es más rígido, y posee una naturaleza de autoaporte. Tales diferencias de rigidez y soporte traen como resultado algunas modificaciones en los métodos de fabricación.

[0062] El artículo puede ser una fibra. Una fibra es un cuerpo flexible y homogéneo que consta de una alta proporción largo por ancho y una sección cruzada pequeña. Las fibras son útiles, por ejemplo, como textiles en la fabricación de hilos para la confección de prendas de vestir. Las fibras también son útiles para la fabricación de materiales fibrosos ligeros útiles en aplicaciones agrícolas para proteger, promover o controlar el crecimiento de las plantas. Las fibras también son útiles para la fabricación de artículos no tejidos como servilletas húmedas o componentes de los pañales y de los artículos de higiene femenina. También son útiles para la fabricación de pantallas térmicas en los invernaderos, cubiertas para cultivos, cubiertas para césped, barreras para malezas y artículos para hidropónicos.

[0063] El artículo puede ser una espuma. Una espuma es un termoplástico cuya densidad aparente ha sido sustancialmente disminuida mediante la presencia de numerosas celdas distribuidas a través de todo su volumen. Las espumas pueden ser usadas para hacer, por ejemplo, embalajes (por ejemplo, contenedores para embalar alimentos fríos o calientes), amortiguación (por ejemplo, rellenos de confort y material de embalaje), aislamiento y componentes estructurales.

[0064] El artículo puede ser un artículo moldeado. Un artículo moldeado es un artículo formado por poliésteres termoplásticos que son, por ejemplo, inyectados, comprimidos o soplados mediante un gas hacia un molde hembra de una forma definida. Estos objetos pueden ser objetos sólidos tales como juguetes, o huecos tales como botes y recipientes.

[0065] El artículo puede ser un artículo no tejido. Un artículo no tejido es un material no tejido de apariencia textil, usualmente en forma de hoja plana, compuesto primariamente o completamente de fibras reunidas en una red que se fabrica mediante procesos que no sean hilar, tejer o tricotar.

[0066] El artículo puede ser un elastómero. Un elastómero es un material que exhibe tanto un alto intervalo de deformabilidad cuando se aplica una fuerza, como una recuperación esencialmente completa cuando se deja de aplicar la misma. Los elastómeros también pueden ser usados en formulaciones mezcladas con otros polímeros (o copolímeros) para aumentar la fortaleza ante un impacto y la dureza en materiales más rígidos.

[0067] El artículo puede ser un adhesivo. Un adhesivo es un material que une otros dos materiales, llamados adherentes. Los compuestos termoplásticos pueden ser procesados para formar diferentes tipos de adhesivos, que incluyen, por ejemplo, adhesivos por fusión por calor, solución, dispersión y adhesivos sensibles a la presión.

[0068] El artículo puede ser un producto para el cuidado personal desechable. Por ejemplo, el artículo puede ser un artículo absorbente susceptible de convertirse en abono, que conste de una capa superior permeable al líquido, una capa posterior impermeable al líquido que incluya una película como la que se describe en este documento y un núcleo absorbente colocado entre la capa superior y la capa posterior. Tales artículos incluyen pañales infantiles, protectores y almohadillas para incontinencia para adultos y compresas higiénicas femeninas y protectores. Productos adicionales para el cuidado personal que pueden incluir los termoplásticos de la presente invención comprenden servilletas de limpieza personal; productos de uso médico desechables tales como vendas, vendajes, compresas para limpieza de heridas, vestuario quirúrgico, envolturas quirúrgicas, compresas quirúrgicas; y otros productos desechables institucionales y de uso médico tales como batas, apósitos, compresas y ropa de cama (por ejemplo, sábanas, fundas y forros de colchones de espuma).

[0069] En algunas realizaciones, los compuestos termoplásticos de la presente invención pueden ser usados, por ejemplo, para mezclar con otros materiales que comprenden almidones termoplásticos, polímeros de ácido poliglicólico, polímeros de alcohol polivinílico, polímeros de ácido poliláctico, materiales celulósicos o polímeros sintéticos biodegradables.

EJEMPLOS DE REFERENCIA

Ejemplo de Referencia 1: Uso del ácido cianúrico, AHD, MBS y DMBS como nucleantes

Métodos

[0070] El Ejemplo de Referencia 1 demuestra que el ácido cianúrico es un nucleante efectivo de poli 3 - hidroxibutirato (P3HB), poli 3-hidroxibutirato-co -11%-4-hidroxibutirato (P3HB-co-11-4HB), poli 3-hidroxibutirato-co-5%-3-hidroxihexanoato (P3HB-co-5-3HH), poli 3-hidroxibutirato-co -8%-3-hidroxicvalerato (P3HB-co-8-3HV), poli 4-hidroxibutirato (P4HB), PLA, PET, y polipropileno. El Ejemplo de Referencia también demuestra que el AHD es un nucleante del P3HB-co11-4HB. Además, el Ejemplo de Referencia también demuestra que el MBS y DMBS es un nucleante del P3HB-co-11-4HB.

[0071] El ácido cianúrico (CAS # [108-80-5], 1, 3, 5-triacina-2, 4, 6-triol) se usó como reactivo con grado de pureza (98%, pf >360°C, de Aldrich Chemical). Se separó el AHD del NA-21 comercial (Amfine Chemicals) mediante la agitación durante varias horas de 4 gramos de NA-21 en 100 ml de metanol usado en calidad de reactivo. La lechada se filtró y se lavó con metanol. El sólido restante fue secado al vacío a 65°C. El sobrenadante se evaporó en una plancha caliente seguido por secado al vacío a 65°C para producir un sólido blanco. El análisis DSC mostró

ausencia completa de endotérmicos de fusión de 94 y 216°C (sal de carboxilato más ácido carboxílico libre) y no se observó ninguna fusión adicional hasta los 300°C. Esto indica la eliminación completa de componentes añadidos. Se obtuvo sorbitol bencilideno (BS; Millad 3905), MBS (Millad 3940) y DMBS (Millad 3988) del Milliken Chemical. Se obtuvo nitrito de boro, Grado NX1, de la GE Advanced Ceramics (Cleveland, Ohio).

5 **[0072]** Se prepararon películas de polímeros que contenían nucleantes mediante un método a partir de una solución (Método A) o mezcla por fusión (Método B), según se describe más adelante.

10 **[0073]** Se analizaron muestras de polímeros (ca. 10 mg) mediante Calorimetría de Barrido Diferencial (TA Instruments, Inc. DSC Model Q100) usando el siguiente programa de temperatura: Calentar a 50°C/min hasta $T_{m\acute{a}x}$. Esperar 3 minutos. Enfriar a 10°C/min hasta 0°C (excepto en el caso de P4HB, el cual fue enfriado hasta -70°C). Se analizaron los termogramas con el software de análisis universal TA. La $T_{m\acute{a}x}$ es 200°C para P3HB, P3HB-co-8-3HV y P3HB-co-5-3HH, 185°C para P3HB-co -11- 4HB, 125°C para P4HB y 280°C para PET. El cambio en la temperatura máxima de cristalización exotérmica se toma como medida de la efectividad de un nucleante dado. Mientras mayor sea el cambio ascendente de la temperatura, más efectivo será el nucleante.

Método A:

20 **[0074]** Se prepararon películas de polímeros que contenían nucleantes mezclando 8 gramos de una solución al 2,5% (w/w) del polímero en un reactivo de cloroformo con 4 mg de nucleante. La mezcla fue dispersada ultrasónicamente (Heat Systems, Inc, Ultrasonic Processor XL) usando un nivel de potencia 5 durante 2 minutos (5 segundos encendido, 1 segundo apagado) La dispersión fue vertida en placas de aluminio de 10 cm y se dejó secar al aire seguido por la eliminación de los últimos restos de disolvente a aproximadamente 65°C al vacío.

Método B:

25 **[0075]** Se mezclaron dos gramos de polímero seco y 20 mg de nucleante molido a 270°C durante 4 min en una mezcladora de fusión por calentamiento a pequeña escala (modelo LMM, Laboratory Mixing Molder, Atlas Electric devices, Chicago, IL).

30

Resultados

35 **[0076]** Los resultados obtenidos se resumen en la Tabla 1, más adelante. El experimento control 1 muestra la cristalización del polímero P3HB. La adición de nitrito de boro (comúnmente conocido como el mejor nucleante disponible para el PBH), el Control 2, trajo como resultado un aumento significativo de la temperatura exotérmica máxima de 62,8°C a 107,6°C. El Ejemplo de Referencia Experimental 1 muestra que el ácido cianúrico aumenta la cristalización exotérmica a un valor aún mayor de 118,4°C.

40 **[0077]** El Control 3 muestra la cristalización del polímero P3HB-co-11-4-HB. La adición de nitrito de boro (control 4) muestra que no tiene ninguna efectividad significativa en la nucleación de estos copolímeros. Los Ejemplos de Referencia Experimentales del 2 al 6 muestran cuatro nucleantes efectivos: ácido cianúrico, AHD, MBS y DMBS.

45 **[0078]** El experimento de control 5 muestra la cristalización del copolímero P3HB-co-5-3HH. El experimento control 6 muestra este polímero nucleado con nitrito de boro. El Ejemplo de Referencia Experimental 7, con ácido cianúrico, muestra un aumento de casi 50°C en la temperatura exotérmica máxima y que es más efectivo que el nitrito de boro.

50 **[0079]** Los experimentos de control 7 y 8 muestran la cristalización del copolímero P3HB-co-8-3HV y la nucleación con nitrito de boro respectivamente. El Ejemplo de Referencia Experimental 8 muestra nuevamente, que el ácido cianúrico es aún más efectivo con este polímero.

55 **[0080]** El experimento de control 9 y el Ejemplo de Referencia Experimental 9 muestran que el ácido cianúrico es un nucleante efectivo para P4HB.

[0081] El experimento de control 10 y el Ejemplo de Referencia Experimental 10 muestran que el ácido cianúrico es un nucleante efectivo para el PET.

[0082] El experimento de control 11 y el Ejemplo de Referencia Experimental 11 muestran que el ácido cianúrico es un nucleante efectivo para el PLA y que es más efectivo que el nitrito de boro.

60 **[0083]** El experimento de control 13 y el Ejemplo de Referencia Experimental 12 muestran que el ácido cianúrico hace que el polipropileno realice la nucleación del polipropileno.

TABLA 1
Evaluación de Nucleantes en Termoplásticos

Experimento	Polímero	Método	Nucleante	Tcr*		
5	CONTROL 1	P3HB	A	ninguno	62,8	
	CONTROL 2	P3HB	A	BN		107,6
	EJEMPLO de Referencia 1	P3HB	A	CyA		118,4
	CONTROL 3	P3HB-co-11-4HB	A	ninguno	ninguno	
10	CONTROL 4	P3HB-co--11-4HB	A	BN		ninguno
	EJEMPLO de Referencia 2	P3HB-co-11- 4HB	A	CyA		69,7
	EJEMPLO de Referencia 3	P3HB-co-11-4HB	A	AHD		58,9
15	EJEMPLO de Referencia 4	P3HB-co -11-4HB	A	BS		ninguno
	EJEMPLO de Referencia 5	P3HB-co -11-4HB	A	MBS		63,8
	EJEMPLO de Referencia 6	P3HB-co -11-4HB	A	DMBS		40,7
20	CONTROL 5	P3HB-co-5-3HH A		ninguno	49,7	
	CONTROL 6	P3HB-co-5 -3HH A		BN		78,3
	EJEMPLO de Referencia 7	P3HB-co-5-3HH A		CyA		99,0
25	CONTROL 7	P3HB-co-8-3HV A		ninguno	66,9	
	CONTROL 8	P3HB-co-8-3HV A		BN		92,5
	EJEMPLO de Referencia 8	P3HB-co-8 -3HV A		CyA		102,3
	CONTROL 9	P4HB	A	ninguno		10,5
30	EJEMPLO de Referencia 9	P4HB	A	CyA		15,6
	CONTROL 10	PET	ninguno	ninguno	208,3	
	EJEMPLO de Referencia 10	PET	B	CyA		212,7
35	CONTROL 11	PLA		ninguno	ninguno	
	CONTROL 12	PLA	A	BN		95,6
	EJEMPLO de Referencia 11	PLA	A	CyA		102,3
	CONTROL 13	Polipropileno	B	ninguno	118,8	
40	EJEMPLO de Referencia 12	Polipropileno	B	CyA		120,8

* Tcr es la temperatura máxima para la cristalización durante el enfriamiento.

hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato, poli 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato-co-3-hidroxihexanoato, ó poli 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato-co-3-hidroioctanoato-co-3-hidroxidecanoato-co-3-hidroxidodecanoato-co-3-hidroxidodecenoato.

- 5 **12.-** La composición o el método de la Reivindicación 10 o la Reivindicación 11, en donde el 3-hidroxibutirato está presente en el copolímero en un intervalo de aproximadamente 60 a 98 por ciento en peso.

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCION

5 Este listado de referencias citadas por el solicitante tiene como único fin la conveniencia del lector. No forma parte del documento de la Patente Europea. Aunque se ha puesto gran cuidado en la compilación de las referencias, no pueden excluirse errores u omisiones y la OEP rechaza cualquier responsabilidad en este sentido.

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10 • US 5563239 A, Hubbs, J.C. and Harrison, M.N. **[0047]**
 • US 5973100 A **[0053]**

Literatura no relacionada con patentes citada en la descripción

- | | |
|--|--|
| <p>15 • LEE. Biotechnology & Bioengineering, 1996, vol. 49, 1-14 [0046]
 • BRAUNEGG et al. J. Biotechnology, 1998, vol. 65, 127-161 [0046]
 20 • MADISON, L. L. ; HUISMAN, G. W. Metabolic Engineering of Poly(3-Hydroxyalkanoates): From DNA to Plastic. Microbiol. Mol. Biol. Rev., 1999, vol. 63, 21-53 [0046]
 • SNELL; PEOPLES. Metabolic Engineering, 2002, vol. 4, 29-40 [0046]
 25 • AGOSTINI, D.E. et al. Polym. Sci., 1971, vol. 9, 2775-2787 [0047]
 • GROSS, R.A. et al. Macromolecules, 1988, vol. 21, 2657-2668 [0047]
 30 • DUBOIS, P.I. et al. Macromolecules, 1993, vol. 26, 4407-4412 [0047]</p> | <p>• LEBORGNE, A. ; SPASSKY, N. Polymer, 1989, vol. 30, 2312-2319 [0047]
 • TANAHASHI, N. ; DOI, Y. Macromolecules, 1991, vol. 24, 5732-5733 [0047]
 35 • HORI, Y.M. et al. Macromolecules, 1993, vol. 26, 4388-4390 [0047]
 • KEMNITZER, J.E. et al. Macromolecules, 1993, vol. 26, 1221-1229 [0047]
 40 • HORI, Y.M. et al. Macromolecules, 1993, vol. 26, 5533-5534 [0047]
 • HOCKING, P.J. ; MARCHESSAULT, R.H. Polym Bull., 1993, vol. 30, 163-170 [0047]
 • XIE et al. Macromolecules, 1997, vol. 30, 6997-6998 [0047]
 45 [0047]</p> |
|--|--|