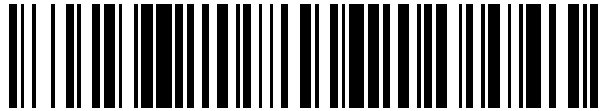


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 503 552**

51 Int. Cl.:

**C08L 67/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.04.2010 E 10712306 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.07.2014 EP 2417179**

54 Título: **Método de mejora del procesamiento de películas y del moldeo por inyección de polímeros de polihidroxialcanoato**

30 Prioridad:

**06.04.2009 US 166950 P**

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

**07.10.2014**

73 Titular/es:

**METABOLIX, INC. (100.0%)  
21 Erie Street  
Cambridge, MA 02139, US**

72 Inventor/es:

**KRISHNASWAMY, RAJENDRA K.**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 503 552 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

Método de mejora del procesamiento de películas y del moldeo por inyección de polímeros de polihidroxialcanoato

### 5 **Solicitud relacionada**

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos Nº 61/166.950, presentada el 6 de abril de 2009.

### 10 **Antecedentes**

Los plásticos biodegradables cada vez tienen un mayor interés industrial como sustitutos o suplementos de plásticos no biodegradables en un amplio espectro de aplicaciones y en particular para aplicaciones de envasado. Una clase de polímeros biodegradables son los polihidroxialcanoatos (PHA). Estos polímeros son sintetizados por microbios del suelo para su uso como material de almacenamiento intracelular. Los artículos fabricados a partir de los polímeros en general son reconocidos por los microbios del suelo como fuente de alimento. Por tanto ha habido un gran interés en el desarrollo comercial de estos polímeros, en particular para artículos de consumo desechables. No obstante, hasta la fecha, los PHA han tenido una disponibilidad comercial limitada, estado únicamente disponible el copolímero de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV) en cantidades de desarrollo.

Aunque varios PHA se pueden procesar en equipos de procesamiento convencionales, ha habido problemas con estos polímeros, lo que ha limitado sus aplicaciones comerciales. Uno de los mayores retos relacionados con los PHA es su ventana limitada de procesamiento. Esto se puede atribuir a su estabilidad térmica inherentemente mala y su cinética de cristalización relativamente lenta. Los PHA empiezan a experimentar reacciones de escisión de la cadena en cuanto se funden; esto produce una reducción del peso molecular durante el procesamiento en estado fundido de los PHA. La concentración a la que se produce esta reducción del peso molecular se denomina estabilidad térmica, con una mayor concentración de pérdida del peso molecular que se traduce en una peor estabilidad térmica. La estabilidad térmica de los PHA es sensible incluso a pequeñas cantidades de impurezas en la formulación producto, lo que significa que se debe ser extremadamente cuidadoso a la hora de seleccionar la adición incluso de los agentes de relleno minerales más sencillos a los PHA. Además, las cinéticas de cristalización relativamente lentas de los PHA en general producen tiempos del ciclo prolongados y una marca de partición excesiva durante el moldeo por inyección y velocidades de línea limitadas (por la adherencia al rodillo y la estabilidad de estiramiento) en el procesamiento de la película. Así, existe la necesidad de abordar estas desventajas.

### 35 **Sumario**

En el presente documento se desvelan métodos para la producción de artículos de polihidroxialcanoato al combinar una formulación de un artículo polimérico de polihidroxialcanoato como se reivindica y un carbonato de calcio de alta pureza y la producción de un artículo de polihidroxialcanoato como se reivindica que contiene carbonato de calcio de alta pureza; composiciones que contienen polímeros de polihidroxialcanoato y carbonato de calcio como se reivindica, métodos para la fabricación de dichas composición, gránulos los que contienen polímeros de polihidroxialcanoato y carbonato de calcio de alta pureza como se reivindica, y métodos para la fabricación de dichos gránulos.

El carbonato de calcio de alta pureza tiene las siguientes características; un tamaño de partícula medio inferior o igual a 3 µm aproximadamente; un contenido total de metales traza inferior a 5000 ppm aproximadamente; un contenido de magnesio inferior a 2500 ppm aproximadamente; y un contenido de hierro inferior a 500 ppm aproximadamente.

En realizaciones particulares de los métodos, composiciones y gránulos descritos en el presente documento, el carbonato de calcio de alta pureza se selecciona entre carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup>, y carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup>.

En ciertas realizaciones descritas en el presente documento, los procesos y composiciones tienen una o más ventajas. Estas ventajas incluyen una ventana de procesamiento más amplia, por ejemplo, propiedades mecánicas y biológicas mejoradas de los polímeros y composiciones y artículos resultantes fabricados a partir de las formulaciones, la capacidad de conseguir una mayor velocidad de línea durante el procesamiento de la película, un tiempo del ciclo reducido y una marca de partición reducida durante el moldeo por inyección.

En otras realizaciones, el artículo es una película, una lámina, una fibra, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, un artículo moldeado por soplado o un artículo espumado.

En otras realizaciones adicionales, las mejoras, procesos, composiciones y gránulos también pueden incluir mezclas de PHA como se reivindica, mezclas de PHA como se reivindica y poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables, mezclas de PHA como se reivindica con otros poliésteres alifáticos, que tienen unas características de

procesamiento, físicas y/o económicas mejoradas.

El artículo puede ser una película, una lámina, una fibra, una espuma, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, o un artículo moldeado por soplado.

En los métodos descritos en el presente documento, el carbonato de calcio se añade a una concentración del 3 % aproximadamente al 50 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 3 % aproximadamente al 40 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 5 % aproximadamente al 40 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 5 % aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente, del 5 % en peso aproximadamente, o del 10 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, o del 15 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, o del 20 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, o del 25 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, o del 30 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, o del 35 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, o del 40 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 45 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato, y a una concentración del 50 % en peso aproximadamente de la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato.

Una película, lámina o artículos espumados, tales como un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado o un artículo moldeado por soplado, que contiene un carbonato de calcio de alta pureza como se desvela en el presente documento, se pueden fabricar a una velocidad de línea superior que cuando se fabrica a partir de una formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato correspondiente sin carbonato de calcio o con un carbonato de calcio de pureza inferior. Son posibles películas más delgadas con una formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato como se reivindica que contiene carbonato de calcio de alta pureza. Con el carbonato de calcio de alta pureza también es posible una ventana de procesamiento más amplia que con una formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato que contiene carbonato de calcio de menor pureza. Por ejemplo, la formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato como se reivindica que contiene carbonato de calcio de alta pureza tiene unas mejores características de estabilidad térmica, reología en estado fundido, y otras características de procesamiento que incluyen una mejor manipulación y similares, que son deseables.

En el presente documento además se desvela una composición que comprende: un polímero de polihidroxicanoato, y un carbonato de calcio de alta pureza como se reivindica.

También se desvela un gránulo, que comprende: un polímero de polihidroxicanoato; y un carbonato de calcio de alta pureza como se reivindica.

La composición, formulaciones, artículos y gránulos descritos en el presente documento opcionalmente incluyen uno o más aditivos tales como un agente de nucleación (un nucleante), un plastificante, un lubricante, un agente de ramificación, un estabilizante, un pigmento, un opacificante, una carga, un agente de refuerzo, un agente de liberación del molde y similares.

También se desvelan métodos de formación de una composición polimérica biodegradable, que incluye: la combinación de un polímero de polihidroxicanoato como se reivindica y carbonato de calcio como se reivindica, en condiciones suficientes para formar una composición mayoritariamente homogénea, formando así una composición polimérica biodegradable. El carbonato de calcio se puede añadir a una concentración del 3 % aproximadamente al 50 % en peso aproximadamente de la composición, del 3 % aproximadamente al 40 % en peso aproximadamente, del 5 % en peso aproximadamente, del 10 % en peso aproximadamente, del 20 % en peso aproximadamente, o del 25 % en peso aproximadamente de la composición. El método puede incluir adicionalmente la combinación de uno o más aditivos tales como un nucleante, un plastificante, un lubricante, un agente de ramificación, un estabilizante, un pigmento, un opacificante, una carga, un agente de refuerzo, o un agente de liberación del molde.

En los métodos, artículos, composiciones, o gránulos, descritos en el presente documento, el polihidroxicanoato es un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) o un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) con el 5 % al 15 % de contenido de 4-hidroxicbutirato.

En otras realizaciones de la invención, el polihidroxicanoato es a) un homopolímero de poli(3-hidroxicbutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato); a) un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxicbutirato-co-3-hidroxicvalerato); a) un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxicbutirato-co-3-hidroxihexanoato); a) un homopolímero de poli(3-hidroxicbutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) con un contenido del 5 % al 15 % de 4-hidroxicbutirato; a) un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) con un contenido del 5 % al 15 % de 4-hidroxicbutirato mezclado con b) un poli(3-hidroxicbutirato-co-3-hidroxicvalerato) con un contenido del 5 % al 22 % de 3-hidroxicvalerato; a) un poli(3-hidroxicbutirato-co-4-hidroxicbutirato) con un contenido del 5 % al 15 % de 4-hidroxicbutirato mezclado con b) un poli(3-

hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato) con un contenido del 5 % al 15 % de 3-hidroxihexanoato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxibutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) y el peso de polímero a) es del 5 % al 95 % del peso combinado de polímero a) y polímero b); a) un poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxi valerato) y el peso de polímero a) es del 5 % al 95 % del peso combinado de polímero a) y polímero b) o a) un poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxi hexanoato) y el peso de polímero a) es del 5 % al 95 % del peso combinado de polímero a) y polímero b).

En otras realizaciones adicionales, el polihidroxi alcanoato se mezcla adicionalmente con polímero c), en el que el polímero c) es un poli(3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato) con un 20 % a un 40 % de contenido de 4-hidroxibutirato.

En otras realizaciones, el polímero de polihidroxi alcanoato como se reivindica se mezcla con uno o más polímeros que no son polímeros de PHA, por ejemplo, el PHA se mezcla con polibutilensuccinato (PBS), polibutilensuccinato adipato (PBSA), polivinilacetato (PVAc) y polímeros relacionados, polibutilenadipato tereftalato (PBAT), ácido poliláctico o poliláctido (PLA) y policaprolactona (PCL). En otras realizaciones, el polímero adicional puede ser un poliéster. El poliéster puede ser un poliéster aromático-alifático biodegradable o un poliéster alifático biodegradable.

En ciertas realizaciones, el polímero de polihidroxi alcanoato como se reivindica está ramificado.

En cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento, el polihidroxi alcanoato puede estar ramificado. Para dicho PHA ramificado, la elasticidad en estado fundido ( $G'$ ) del PHA ramificado puede ser al menos el doble aproximadamente de la elasticidad en estado fundido de un PHA correspondiente que no se haya ramificado, tres veces aproximadamente, 20 veces aproximadamente, 50 veces, o incluso al menos 100 veces aproximadamente, o superior, la estabilidad en estado fundido de un PHA correspondiente que no se haya ramificado. El índice de polidispersidad del PHA ramificado puede ser de al menos 2,0 aproximadamente, al menos 3,0, 4,0 aproximadamente o al menos 6,0 aproximadamente.

En cualquiera de los procesos, mejoras, artículos, composiciones, o gránulos se puede incluir un agente de nucleación (un nucleante) como se desvela en el presente documento. El agente de nucleación puede ser ácido cianúrico, negro de carbón, talco de mica, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de fosfatos orgánicos, o caolín. El agente de nucleación puede incluir un hidroxidifosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina, o imidazol.

En cualquiera de las realizaciones descritas en el presente documento también se puede incluir un plastificante, tal como CITROFLEX<sup>®</sup> A4.

Otras características y ventajas de la invención serán evidentes a partir de la descripción detallada, ejemplos y de las reivindicaciones a continuación.

### Descripción detallada

La invención se refiere a métodos de procesamiento de formulaciones poliméricas de polihidroxi alcanoato como se reivindica en artículos útiles tales como películas, láminas, artículos de moldeo por inyección, artículos termoformados, fibras y espumas. Se ha comprobado que calidades de alta pureza particulares de carbonato de calcio son útiles en la mejora de las propiedades mecánicas y biológicas de los artículos de la formulación polimérica. Por ejemplo, estas mejoras en las propiedades incluyen el incremento de la velocidad de línea y el incremento de la ventana de procesamiento de la producción de la película de polihidroxi alcanoato mientras que, a diferencia de la mayoría de las otras formas de carbonato de calcio, tiene pocos efectos negativos sobre la resistencia de la película, el peso molecular, y la estabilidad térmica. De manera similar, estas altas calidades de carbonato de calcio se usan como por ejemplo, para reducir el tiempo del ciclo durante el moldeo por inyección de polihidroxi alcanoato, como se reivindica, y reducir la marca de partición en los artículos moldeados resultantes.

La formulación de un artículo polimérico de polihidroxi alcanoato, como se describe en el presente documento, comprende un polímero de polihidroxi alcanoato como se reivindica, mezclas y mixturas de polímeros de polihidroxi alcanoato como se reivindica y opcionalmente comprende además otros polímeros termoplásticos, polímeros no PHA, plastificantes, agentes de nucleación, aditivos, y similares, para su uso en la producción y fabricación de los artículos descritos en el presente documento. En ciertas realizaciones, el polímero de polihidroxi alcanoato es un polímero portador. Un polímero portador es un polímero incluido en composiciones para dispersar otro aditivo tal como un agente de nucleación. Por ejemplo, el polímero portador se combina con un agente de nucleación y un vehículo líquido en condiciones para formar un gránulo de nucleación. Un gránulo de nucleación es una composición distribuida dentro de un polímero base para facilitar su cristalización. Un polímero base o polímero de polihidroxi alcanoato como se usa en los métodos y composiciones de la invención es un polímero usado en composiciones para la fabricación de un producto o artículo útil.

En ciertas realizaciones, un polímero base y un polímero portador es el mismo polímero. En otras realizaciones, el polímero base y el polímero portador son diferentes.

5 Se ha usado carbonato de calcio como aditivo en una amplia variedad de polímeros, en general como agente de relleno inerte de bajo coste y a veces como agente de nucleación. No obstante, su adición puede tener efectos muy negativos sobre las propiedades de los polihidroxicarbonatos. Se ha comprobado que el carbonato de calcio incrementa la concentración de degradación térmica de los polímeros de polihidroxicarbonato durante el procesamiento, en especial en algunas aplicaciones tales como en la producción de películas. Los efectos negativos observados habitualmente incluyen la reducción de la resistencia en estado fundido, la reducción del peso molecular y la disminución de la estabilidad térmica asociada.

15 De forma sorprendente, como se desvela en el presente documento, se ha comprobado que ciertos tipos de carbonato de calcio de alta pureza o de pureza superior mejoran el procesamiento de los polímeros de polihidroxicarbonato, tales como el incremento de la velocidad de línea, la reducción del tiempo del ciclo, y la reducción de la marca de partición, sin los efectos negativos asociados habitualmente al uso de carbonato de calcio en formulaciones poliméricas de polihidroxicarbonato.

20 El "carbonato de calcio de alta pureza" tiene un contenido total de metales traza de 5000 ppm aproximadamente o inferior. El carbonato de calcio se ha procesado o purificado para retirar las impurezas y así está mucho más purificado que el material de partida.

25 El carbonato de calcio purificado tiene un tamaño de partícula medio inferior o igual a 3  $\mu\text{m}$  aproximadamente, y un contenido total de metales traza inferior a 5000 ppm aproximadamente, un contenido de magnesio inferior a 2500 ppm aproximadamente y un contenido de hierro inferior a 500 ppm aproximadamente.

30 En ciertas realizaciones, el contenido total de metales traza del carbonato de calcio de pureza superior está entre 100 ppm y 5000 ppm, menos de 4500 ppm aproximadamente, menos de 4000 ppm aproximadamente, menos de 3500 ppm aproximadamente, menos de 3000 ppm aproximadamente, menos de 2500 ppm aproximadamente, o menos de 2000 ppm aproximadamente. En otras realizaciones, se ha comprobado que el contenido total de metales traza está en un intervalo de 500 ppm aproximadamente a 5000 ppm aproximadamente, de 1000 ppm a 5000 ppm aproximadamente, por ejemplo, de 1500 ppm aproximadamente a 4500 ppm aproximadamente, o de 2000 ppm aproximadamente a 4000 ppm aproximadamente.

35 En otras realizaciones, es preferible tener un intervalo bajo o una cantidad particular de ciertos metales traza, tales como aquellos descritos en la Tabla 1, por ejemplo, hierro, cobre, aluminio, titanio, y similares. En estas realizaciones, los intervalos o cantidades de metales traza de una impureza metálica particular son inferiores a 1000 ppm aproximadamente, inferiores a 800 ppm aproximadamente, inferiores a 700 ppm aproximadamente, inferiores a 500 ppm aproximadamente, inferiores a 400 ppm aproximadamente, inferiores a 300 ppm aproximadamente, inferiores a 200 ppm aproximadamente, o inferiores a 100 ppm aproximadamente. En ciertas realizaciones, el intervalo de metales traza es de 10 ppm a 2500 ppm aproximadamente, de 50 ppm a 1500 ppm aproximadamente.

45 En otras realizaciones, el carbonato de calcio de alta pureza se produce incluyendo adicionalmente una etapa para reducir hasta la cantidad total de metales traza desde el material de partida carbonato de calcio. Esto puede incluir una etapa de lavado, una etapa de molienda en mojado u otra etapa de purificación conocida o una combinación de etapas para retirar o reducir el contenido total de metales traza. Además, se incluye una etapa adicional para reducir un contenido particular de metales traza que pudiera estar provocando efectos perjudiciales.

50 El contenido total de metales traza se puede determinar, por ejemplo, mediante ICP-MS (espectrometría de masas con plasma acoplado inductivamente). La ICP-MS es un tipo de espectrometría de masas cuantitativa muy sensible que puede detectar metales y algunos no metales a niveles por debajo de una parte por billón.

55 Ejemplos de carbonatos de calcio de alta pureza que cumplen con los criterios anteriores de contenido de metales traza incluyen carbonatos de calcio que se venden bajo los nombres comerciales carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio y carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup>, y carbonato de calcio ULTRAPFLEX<sup>®</sup> (disponibles en Specialty Minerals Inc, Bethlehem, PA, EE.UU.). De forma inesperada, se ha comprobado que esos carbonatos de calcio de alta pureza mejoran la estabilidad térmica de los polímeros de polihidroxicarbonato descritos en el presente documento.

60 Los agentes de relleno minerales se usan muy habitualmente en compuestos plásticos, y con frecuencia se añaden para conferir ciertas características funcionales y, en muchos casos, a un menor coste. El carbonato de calcio, el talco, la arcilla y la mica son algunos agentes de relleno minerales habituales usados en compuestos termoplásticos. Por ejemplo, el carbonato de calcio se añade al polietileno (PE) en la producción de películas para reducir los costes, mejorar la dureza, y modificar las características de procesamiento. También permite que la película se convierta en "transparente".

65

El carbonato de calcio usado habitualmente en el procesamiento de polímeros es piedra caliza molida, que tiene una estructura cristalina de calcita y se forma mediante un proceso de precipitación lento y natural. En contraste, el carbonato de calcio usado en la invención como se especifica en el presente documento es un carbonato de calcio purificado, refinado o sintético. Generalmente está fabricado a partir de carbonato de calcio molido como material de partida. Se puede purificar de diferentes maneras para retirar el contenido de metales traza, por ejemplo, el carbonato de calcio en bruto se puede precipitar para retirar los metales traza, o los metales traza se pueden retirar por lavado durante un proceso de molienda en mojado.

Durante los procesos de molienda en mojado o precipitación, el carbonato de calcio también se puede recubrir con el 1-3 % en peso de un ácido graso, tal como ácido esteárico, u otro material orgánico que contenga grupos funcionales ácido carboxílico. Estos recubrimientos mejoran la dispersabilidad y la compatibilidad del carbonato de calcio en el polímero que, a su vez, maximiza el comportamiento y la eficacia del carbonato de calcio.

En cuanto a la composición química, el carbonato de calcio en bruto molido y carbonato de calcio precipitado tienen la misma. No obstante, la forma y tamaño del carbonato de calcio precipitado son diferentes de la del carbonato de calcio en bruto molido. Por ejemplo, bajo muchos aumentos, se observa que ciertos carbonatos de calcio molidos tienen una forma romboédrica irregular. Las partículas de carbonato de calcio precipitado son más uniformes y regulares.

La distribución de los tamaños de partícula en el carbonato de calcio molido es mucho más amplia que para un carbonato de calcio precipitado del mismo tamaño, es decir, hay muchas más partículas más grandes y muchas más partículas pequeñas que en un carbonato de calcio precipitado. El tamaño de las partículas más grandes (el "tamaño superior") es mucho mayor para un carbonato de calcio molido que para un carbonato de calcio precipitado. El tamaño superior más bajo de un carbonato de calcio precipitado proporciona una mejor resistencia al impacto en plásticos que con un carbonato de calcio molido.

El carbonato de calcio se usa en el procesamiento de polímeros de polihidroxicarbonato, tal como para incrementar la ventana de procesamiento e incrementar la velocidad de línea en la producción de películas, y para reducir el tiempo del ciclo en el moldeo por inyección. No obstante, los beneficios conferidos por la adición de carbonato de calcio normalmente se consiguen a costa de reducir la estabilidad térmica del propio prepolímero. Como se describe con mayor detalle a continuación, esta reducción en la estabilidad térmica puede ser suficientemente grande para reducir el comportamiento del polímero. En el caso de la producción de películas, la reducción de la estabilidad térmica (y la resistencia en estado fundido asociada) puede ser tan grande que sea difícil o imposible fabricar la película si se añade carbonato de calcio.

Se ha informado de que el punto de fusión en equilibrio del poli-(3-hidroxitirato) está en el intervalo de 188-197 °C, pero el polímero comienza a degradarse (por ejemplo, mediante reacciones de escisión de la cadena) incluso antes de que esté completamente fundido. Se cree que el mecanismo de degradación es un proceso de escisión de la cadena aleatorio (es decir, beta-eliminación) que produce un peso molecular reducido (Y. Doi, "Microbial Polyesters", VCH Publishers, Nueva York (1990); D. H. Melik y L. A. Schechtman, Polymer Engineering and Science 35:1795 (1995)).

La concentración de reducción en el peso molecular, en función de la temperatura y el tiempo, en general se denomina "estabilidad térmica". La estabilidad térmica de los polímeros de PHA está afectada por factores tales como las impurezas y la biomasa residual en el polímero.

La estabilidad térmica de los polímeros de polihidroxicarbonato es importante para el procesamiento en estado fundido y para el comportamiento final de los productos fabricados. Por ejemplo, la dureza al impacto/punción de los productos de PHA es bastante sensible al peso molecular, con un peso molecular más alto que está relacionado con un incremento de la dureza. Además, en el procesamiento de una película soplada, la estabilidad de la burbuja (es decir, la estabilidad en estado fundido) es una función que depende enormemente del peso molecular del extrudido. Por tanto, es preferible minimizar la pérdida de peso molecular durante la extrusión y fabricación de productos de PHA.

Aunque la estabilidad térmica relativamente mala de polímeros de PHA y copolímeros de PHB y la consiguiente pérdida de peso molecular durante el procesamiento y fabricación de piezas se puede atribuir al menos parcialmente a impurezas y a la biomasa residual en el polímero, muchos aditivos usados habitualmente en los termoplásticos a base de petróleo comprometerán aún más la estabilidad térmica de los polímeros de PHA. Como se ha descrito en el presente documento, uno de estos es el carbonato de calcio. Es decir, aunque el carbonato de calcio se añade a formulaciones poliméricas de PHA para mejorar ciertas características de procesamiento, tales como el incremento de la velocidad de línea y la reducción de los tiempos del ciclo, lo hace a expensas de la estabilidad térmica y del peso molecular del polímero. En algunas aplicaciones en las que la resistencia en estado fundido es crítica, los efectos negativos pueden sobrepasar o eliminar cualquier beneficio de añadir en primer lugar el carbonato de calcio. Por tanto, el experto en la materia debe equilibrar el deseo de una mayor producción con la pérdida de estabilidad térmica y el peso molecular, y la posible pérdida de calidad del producto finalizado.

No obstante, como se describe en el presente documento, se ha comprobado que existen ciertos tipos de carbonato de calcio que no confieren estos efectos negativos, o en los que dichos efectos negativos son mínimos o reducidos.

En el presente documento se desvelan mezclas de polímeros de PHA como se reivindica con calidades de carbonato de calcio de alta pureza que presentan velocidades de procesamiento de línea considerablemente superiores en el procesamiento de películas fundidas, que permiten producir películas que sean más delgadas y más fuertes que las que se podían conseguir hasta ahora. De forma sorprendente, las composiciones no sufren un compromiso en la estabilidad térmica del polímero de partida. Asimismo, estas calidades de alta pureza de carbonato de calcio se comportan de manera similar en las formulaciones poliméricas de PHA usadas en moldeo por inyección. Los tiempos del ciclo descienden, y la marca de partición presentada en los artículos finales se reduce.

Como se describe en el presente documento, se ha comprobado que el uso de carbonato de calcio purificado como aditivo en el procesamiento de polihidroxialcanoatos permite el acceso a los beneficios observados generalmente en la adición de carbonato de calcio a polímeros a base de petróleo (incluyendo, pero no limitado a, un coste reducido, mayores velocidades de línea, tiempos del ciclo reducidos), pero sin los efectos negativos (o atenuados) de (incluyendo pero no limitado a) una resistencia en estado fundido reducida, una estabilidad térmica reducida, reducción en el peso molecular observada habitualmente tras la adición de carbonato de calcio a polihidroxialcanoatos.

"Carbonato de calcio purificado" como se define en el presente documento, es un carbonato de calcio que se ha procesado para retirar las impurezas de los metales traza. El carbonato de calcio purificado tiene un contenido total de metales traza (por ejemplo, determinada mediante espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP)) inferior a 5000 ppm, un contenido de magnesio inferior a 2500 ppm, y un contenido de hierro inferior a 500 ppm. Ejemplos de carbonatos de calcio precipitados que tienen una o más de estas características incluyen, pero no están limitados a, por ejemplo, carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio y carbonato de calcio MULTIFLEX MM<sup>®</sup> comercializados por Specialty Minerals.

El carbonato de calcio de alta pureza tiene un tamaño de partícula medio inferior o igual a 3 µm. En ciertas realizaciones, el tamaño de partícula es, por ejemplo, de 0,05 µm a 3 µm, de 0,1 µm a 2 µm, de 0,5 µm a 1,5 µm. En realizaciones particulares, el tamaño de partícula medio es de 0,07 µm, 0,1 µm, 0,5 µm, 1 µm, 1,5 µm, 2 µm, 2,5 µm o 3 µm. En otras realizaciones, en las que la partícula es irregular, el tamaño se proporciona para que tenga relaciones de aspecto específicas.

Un tamaño de partícula pequeño ayuda en la dispersión y tiene otras ventajas auxiliares. En otras realizaciones particulares, el carbonato de calcio de alta pureza tiene un intervalo estrecho de distribuciones de tamaño.

Aunque no se desea estar limitado por ninguna teoría, se cree que el carbonato de calcio de alta pureza contiene menos impurezas elementales, en particular metales traza, perjudiciales para el procesamiento de los polímeros de polihidroxialcanoato, con respecto a otro carbonato de calcio que se haya extraído y procesado, pero sin que se haya purificado de ninguna forma (por ejemplo, carbonato de calcio de baja pureza).

Ejemplos de carbonato de calcio molido de pureza inferior incluyen, (pero no están limitados a): carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL, carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL y carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL (Omya Inc, Proctor, Vermont, EE.UU.). El carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL está sin recubrir, con un tamaño medio de partícula de 3,2 µm. El carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL también está sin recubrir, con un tamaño medio de partícula de 0,7 µm. El carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL está recubierto, con un tamaño medio de partícula de 0,7 µm. Estos carbonatos de calcio, tales como los ejemplos proporcionados en la Tabla 1, tienen mayores cantidades de metales traza.

Ejemplos de carbonatos de calcio de alta pureza incluyen, pero no están limitados a: carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> y carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup> (Specialty Minerals Inc, Bethlehem, PA, EE.UU.). El fabricante indica que el carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> está tratado superficialmente, con un tamaño de partícula medio del 0,07 µm. El carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> está sin recubrir, y tiene un tamaño de partícula medio de 0,07 µm. EM FORCE<sup>®</sup> Bio está recubierto, sus partículas tienen una alta relación de aspecto de 5,42, un eje mayor medio de 1,08 µm, y un eje menor medio de 0,25 µm. El carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup> 500 también está recubierto superficialmente, con un tamaño de partícula medio de 0,15 µm.

El uso de carbonato de calcio de alta pureza en formulaciones de polihidroxialcanoato es beneficioso en aplicaciones tales como la producción de una película, fibra, lámina, artículo de moldeo por inyección, artículo de moldeo por soplado, y artículo termoformado de polihidroxialcanoato.

Por ejemplo, en moldeo por inyección, para reducir la marca de partición se usa carbonato de calcio purificado. Los polímeros de polihidroxialcanoato pueden suponer un desafío para el moldeo por inyección debido a su tendencia a formar marca de partición. Los ejemplos siguientes muestran los efectos de usar carbonato de calcio molido de baja pureza, carbonato de calcio precipitado de alta pureza, carbonato de calcio molido en mojado de alta pureza,

carbonato de calcio tratado superficialmente, y diferentes concentraciones de los carbonatos de calcio anteriores en moldeo por inyección de polihidroxialcanoato. Como se muestra a continuación, se ha comprobado que el carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup>, y carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup> tenían todos la pureza suficiente para mejorar el procesamiento de las propiedades de los PHA, al tiempo que no tienen un impacto negativo sobre su estabilidad térmica. Muchas propiedades físicas y propiedades reológicas de los materiales poliméricos dependen del peso molecular y la distribución del polímero. El peso molecular se calcula de diferentes maneras. A menos que se indique lo contrario, "peso molecular" se refiere al peso molecular medio en peso.

El "peso molecular medio en peso" ( $M_w$ ) es la suma de los productos del peso molecular de cada fracción, multiplicado por su fracción de peso  $(\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i)$ .  $M_w$  generalmente es superior o igual a  $M_n$ .  $M_z$  es la media Z de la distribución del peso molecular  $(\sum N_i M_i^3 / \sum N_i M_i^2)$ .

El "peso molecular medio en número" ( $M_n$ ) representa la media aritmética de la distribución, y es la suma de los productos de los pesos moleculares de cada fracción, multiplicado por su fracción molar  $(\sum N_i M_i / \sum N_i)$ .

La "estabilidad térmica" de una muestra polimérica se mide de dos maneras diferentes. La estabilidad térmica está representada en el presente documento por una "k" de la muestra, que presenta el cambio en el  $M_w$  con el tiempo. También se puede medir mediante estabilidad capilar en estado fundido (MCS), que muestra el cambio en la viscosidad de cizallamiento capilar con el tiempo.

#### POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA)

Los polímeros (por ejemplo, polímeros base y/o portadores) para su uso en las formulaciones de los métodos y composiciones descritos en el presente documento son polihidroxialcanoatos (de aquí en adelante denominados PHA). Los polihidroxialcanoatos son poliésteres biológicos sintetizados por un amplio espectro de bacterias naturales y manipuladas genéticamente así como por plantas de cultivo manipuladas genéticamente (Braunegg y col., (1998), J. Biotechnology 65: 127-161; Madison y Huisman, 1999, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 63: 21-53; Poirier, 2002, Progress in Lipid Research 41: 131-155). Estos polímeros son materiales termoplásticos biodegradables, producidos a partir de fuentes renovables, con potencial para su uso en un amplio espectro de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, CHEMTECH 26:38-44 (1996)). Las cepas microbianas útiles para la producción de PHA incluyen *Alcaligenes eutrophus* (renombrada *Ralstonia eutropha*), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonas*, y organismos manipulados genéticamente que incluyen microbios manipulados genéticamente tales como *Pseudomonas*, *Ralstonia* y *Escherichia coli*.

En general, un PHA se forma mediante la polimerización enzimática de una o más unidades monoméricas dentro de una célula viva. A los polímeros de PHA se les han incorporado más de 100 tipos de monómeros diferentes (Steinbüchel y Valentin, FEMS Microbiol. Lett. 128; 219-228 (1995)). Ejemplos de unidades monoméricas incorporadas a los PHA incluyen 2-hidroxibutirato, ácido láctico, ácido glicólico, 3-hidroxibutirato (de aquí en adelante denominado 3HB), 3-hidroxipropionato (de aquí en adelante denominado 3HP), 3-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado 3HV), 3-hidroxihexanoato (de aquí en adelante denominado 3HH), 3-hidroxihexanoato (de aquí en adelante denominado 3HHep), 3-hidroxioctanoato (de aquí en adelante denominado 3HO), 3-hidroxinonanoato (de aquí en adelante denominado 3HN), 3-hidroxidecanoato (de aquí en adelante denominado 3HD), 3-hidroxidodecanoato (de aquí en adelante denominado 3HDd), 4-hidroxibutirato (de aquí en adelante denominado 4HB), 4-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado 4HV), 5-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado 5HV), y 6-hidroxihexanoato (de aquí en adelante denominado 6HH). Los monómeros de 3-hidroxiácido incorporados a los PHA son el isómero (D) o (R) 3-hidroxiácido con la excepción del 3HP que no tiene centros quirales.

El PHA puede ser un homopolímero (en el que todas las unidades monoméricas son idénticas). Ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxialcanoatos (por ejemplo, poli 3-hidroxipropionato (de aquí en adelante denominado P3HP), poli 3-hidroxibutirato (de aquí en adelante denominado PHB) y poli 3-hidroxivalerato), poli 4-hidroxialcanoatos (por ejemplo, poli 4-hidroxibutirato (de aquí en adelante denominado P4HB), o poli 4-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado P4HV)) y poli 5-hidroxialcanoatos (por ejemplo, poli 5-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado P5HV)).

En ciertas realizaciones, el PHA puede ser un copolímero (que contiene dos o más unidades monoméricas diferentes) en el que los diferentes monómeros se distribuyen aleatoriamente en la cadena polimérica. Los copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxipropionato (de aquí en adelante denominado PHB3HP), poli 3-hidroxibutirato-co-4-hidroxibutirato (de aquí en adelante denominado PHB4HB), poli 3-hidroxibutirato-co-4-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado PHB4HV), poli 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado PHB3HV), poli 3-hidroxibutirato-co-3-hidroxihexanoato (de aquí en adelante denominado PHB3HH) y poli 3-hidroxibutirato-co-5-hidroxivalerato (de aquí en adelante denominado PHB5HV).



Al seleccionar los tipos de monómeros y controlar las relaciones de las unidades monoméricas en un copolímero de PHA determinado, se puede conseguir un amplio espectro de propiedades materiales. Aunque se han proporcionado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades monoméricas diferentes, el PHA puede tener más de dos unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, tres unidades monoméricas diferentes, cuatro unidades monoméricas diferentes, cinco unidades monoméricas diferentes, seis unidades monoméricas diferentes). Un ejemplo de un PHA que tiene 4 unidades monoméricas diferentes sería PHB-co-3HH-co-3HO-co-3HD o PHB-co-3HO-co-3HD-co-3HDD (estos tipos de copolímeros de PHA se denominan de aquí en adelante PHB3HX). Normalmente, cuando el PHB3HX tiene 3 o más unidades monoméricas del monómero 3HB es al menos el 70 % en peso de los monómeros totales, preferentemente el 85 % en peso de los monómeros totales, más preferentemente superior al 90 % en peso de los monómeros totales, por ejemplo el 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 % en peso del copolímero y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD, 3HDd.

El homopolímero (cuando todas las unidades monoméricas son idénticas) PHB y los copolímeros de 3-hidroxibutirato (PHB3HP, PHB4HB, PHB3HV, PHB4HV, PHB5HV, PHB3HHP, de aquí en adelante denominados copolímeros de PHB) que contienen 3-hidroxibutirato y al menos otro monómero son de interés particular para la producción y aplicaciones comerciales. Es útil describir estos copolímeros en referencia a las propiedades de sus materiales de la siguiente manera. Los copolímeros de PHB de tipo 1 normalmente tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) en el intervalo de 6 °C a -10 °C, y una temperatura de fusión  $T_f$  de entre 80 °C y 180 °C. Los copolímeros de PHB de tipo 2 suelen tener una  $T_g$  de -20 °C a 50 °C y una  $T_f$  de 55 °C a 90 °C.

Los copolímeros de PHB de tipo 1 tienen dos unidades monoméricas con una mayoría de sus unidades monoméricas que son monómero de 3-hidroxibutirato en peso en el copolímero, por ejemplo, superior al 78 % de monómero de 3-hidroxibutirato. Los copolímeros de PHB preferidos para esta invención se producen biológicamente a partir de fuentes renovables e incluyen copolímeros de PHB4HB (tales como los copolímeros de PHB de tipo 1 o tipo 2). Nosotros desvelamos el siguiente grupo de copolímeros de PHB:

PHB3HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3HV está en el intervalo del 3 % al 22 % en peso del polímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HV; 5 % de 3HV; 6 % de 3HV; 7 % de 3HV; 8 % de 3HV; 9 % de 3HV; 10 % de 3HV; 11 % de 3HV; 12 % de 3HV; 13 % de 3HV; 14 % de 3HV; 15 % de 3HV.

PHB3HP es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3-HP está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HP; 5 % de 3HP; 6 % de 3HP; 7 % de 3HP; 8 % de 3HP; 9 % de 3HP; 10 % de 3HP; 11 % de 3HP; 12 % de 3HP; 13 % de 3HP; 14 % de 3HP; 15 % de 3HP.

PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 4HB está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 4HB; 5 % de 4HB; 6 % de 4HB; 7 % de 4HB; 8 % de 4HB; 9 % de 4HB; 10 % de 4HB; 11 % de 4HB; 12 % de 4HB; 13 % de 4HB; 14 % de 4HB; 15 % de 4HB.

PHB4HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 4HV está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 4HV; 5 % de 4HV; 6 % de 4HV; 7 % de 4HV; 8 % de 4HV; 9 % de 4HV; 10 % de 4HV; 11 % de 4HV; 12 % de 4HV; 13 % de 4HV; 14 % de 4HV; 15 % de 4HV.

PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 5HV está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 5HV; 5 % de 5HV; 6 % de 5HV; 7 % de 5HV; 8 % de 5HV; 9 % de 5HV; 10 % de 5HV; 11 % de 5HV; 12 % de 5HV; 13 % de 5HV; 14 % de 5HV; 15 % de 5HV.

PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HH; 5 % de 3HH; 6 % de 3HH; 7 % de 3HH; 8 % de 3HH; 9 % de 3HH; 10 % de 3HH; 11 % de 3HH; 12 % de 3HH; 13 % de 3HH; 14 % de 3HH; 15 % de 3HH.

PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3HX está constituido de 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido de 3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 4 % al 10 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HX; 5 % de 3HX; 6 % de 3HX; 7 % de 3HX; 8 % de 3HX; 9 % de 3HX; 10 % de 3HX en peso del copolímero.

Los copolímeros de PHB de tipo 2 tienen un contenido de 3HB de entre el 80 % y el 5 % en peso del copolímero, por ejemplo, del 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 20 %, 15 %, 10 %, 5 % en peso del copolímero.

## ES 2 503 552 T3

- PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 25 % al 50 % en peso del copolímero, por ejemplo: 25 % de 4HB; 30 % de 4HB; 35 % de 4HB; 40 % de 4HB; 45 % de 4HB; 50 % de 4HB en peso del copolímero.
- 5 PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 25 % al 50 % en peso del copolímero, por ejemplo: 25 % de 5HV; 30 % de 5HV; 35 % de 5HV; 40 % de 5HV; 45 % de 5HV; 50 % de 5HV en peso del copolímero.
- 10 PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 3HH está en el intervalo del 35 % al 95 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 40 % al 80 % en peso del copolímero, por ejemplo: 40 % de 3HH; 45 % de 3HH; 50 % de 3HH; 55 % de 3HH; 60 % de 3HH; 65 % de 3HH; 70 % de 3HH; 80 % de 3HH en peso del copolímero.
- 15 PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 3HX está constituido de 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido de 3HX está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del copolímero y preferentemente en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del copolímero, por ejemplo: 35 % de 3HX; 40 % de 3HX; 45 % de 3HX; 50 % de 3HX; 55 % de 3HX; 60 % de 3HX; 65 % de 3HX; 70 % de 3HX; 75 % de 3HX; 80 % de 3HX; 85 % de 3HX; 90 % de 3HX en peso del copolímero.
- 20 Los PHA para su uso en los métodos, composiciones y gránulos descritos en esta invención se seleccionan entre: PHB o un copolímero de PHB de tipo 1 como se reivindica; una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 como se reivindica en la que el contenido de PHB en peso de PHA en la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA; una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 como se reivindica en la que el contenido de PHB en peso del PHA en la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA; una mezcla PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHB de tipo 1 diferente y en la que el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo del 5 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA; una mezcla PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHA de tipo 2 en la que el contenido del copolímero de PHA de tipo 1 está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA; una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 en la que el contenido de PHB está en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido del polímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y en la que el contenido del polímero de PHB de tipo 2 está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA.
- 25
- 30
- 35 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 que puede ser una mezcla de PHB con PHB3HP en la que el contenido de PHB en la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 3HP en el PHB3H P está en el intervalo del 7 % al 15 % en peso del PHB3HP.
- 40 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 que puede ser una mezcla de PHB con PHB3HV en la que el contenido de PHB de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo del 4 % al 22 % en peso del PHB3HV.
- 45 La mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB4HB en la que el contenido de PHB de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HB.
- 50 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 que puede ser una mezcla de PHB con PHB4HV en la que el contenido de PHB de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 4HV en el PHB4HV está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HV.
- 55 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 que puede ser una mezcla de PHB con PHB5HV en la que el contenido de PHB de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB5HV.
- 60 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 que puede ser una mezcla de PHB con PHB3HH en la que el contenido de PHB de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB3HH.
- 65 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 que puede ser una mezcla de PHB con PHB3HX en la que el contenido de PHB de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del

PHB3HX.

5 La mezcla PHA puede ser una mezcla de un copolímero de PHB de tipo 1 seleccionado del grupo PHB4HB, con un segundo copolímero de PHB de tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de tipo 1 y que se selecciona del grupo PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX en la que el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 en la mezcla PHA está en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del total de PHA en la mezcla; o la mezcla PHA puede ser una mezcla de un copolímero de PHB de tipo 1 seleccionado del grupo PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH and PHB3HX con un segundo copolímero de PHB de tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de tipo 1 y que se selecciona del grupo PHB4HB, en la que el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 en la mezcla PHA está en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del total de PHA en la mezcla.

15 La mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB4HB en la que el contenido de PHB en la mezcla PHA está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

20 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 que puede ser una mezcla de PHB con PHB5HV en la que el contenido de PHB en la mezcla PHA está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB5HV.

25 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 que puede ser una mezcla de PHB con PHB3HH en la que el contenido de PHB en la mezcla PHA está en el intervalo del 35 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

30 Nosotros desvelamos una mezcla PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 que puede ser una mezcla de PHB con PHB3HX en la que el contenido de PHB en la mezcla PHA está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

35 La mezcla PHA puede ser una mezcla de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 en la que el contenido de PHB en la mezcla PHA está en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 de la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 en la mezcla PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA.

40 Por ejemplo, nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo del 3 % al 22 % en peso del PHB3HV, y un contenido de PHBHX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 3HX en el PHBHX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHBHX.

45 Por ejemplo, una mezcla PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo del 3 % al 22 % en peso del PHB3HV, y un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

50 Nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo del 3 % al 22 % en peso del PHB3HV, y un contenido de PHB5HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB5HV.

55 Por ejemplo, una mezcla PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HB, y un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

65

Por ejemplo, una mezcla PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HB, y un contenido de PHB5HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y en la que el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 30 % al 90 % en peso del PHB5HV.

Por ejemplo, una mezcla PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HB, y un contenido de PHB3HX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA y en la que el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

Nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB4HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 4HV en el PHB4HV está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del PHB4HV, y un contenido de PHB5HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 30 % al 90 % en peso del PHB5HV.

Por ejemplo, una mezcla PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HH en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

Nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HH en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB5HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB5HV.

Nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HH en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB3HX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

Nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB3HX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

Por ejemplo, una mezcla PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB4HB en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

Nosotros desvelamos una mezcla PHA que tiene un contenido de PHB en la mezcla PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA, en la que el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB5HV en la mezcla PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla PHA en la que el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB5HV.

Sistemas microbianos para la producción del copolímero de PHB PHBV se desvelan en la patente de Estados Unidos 4.477.654 de Holmes. La publicación de patente PCT N° WO 02/08428, de Skraly y Sholl describe sistemas útiles para la producción del copolímero de PHB PHB4HB. Se han descrito procesos útiles para la producción del

copolímero de PHB PHB3HH (Lee y col., *Biotechnology and Bioengineering*, 67:240-244 (2000); Park y col., *Biomacromolecules* 2:248-254 (2001)). Matsusaki y col., (*Biomacromolecules* 1:17-22 (2000)) han descrito procesos para la producción de copolímeros de PHB PHB3HX.

5 A la hora de determinar el peso molecular, se pueden usar técnicas tales como cromatografía de exclusión molecular (GPC). En la metodología, se utiliza un patrón de poliestireno. El PHA puede tener un peso molecular medio en peso equivalente a poliestireno (en Daltons) de al menos 500, de al menos 10.000, o de al menos 50.000 y/o inferior a 2.000.000, inferior a 1.000.000, inferior a 1.500.000, e inferior a 800.000. En ciertas realizaciones, preferentemente, los PHA en general tienen un peso molecular medio en peso en el intervalo de 100.000 a 700.000.  
10 Por ejemplo, el intervalo de pesos moleculares para el PHB y los copolímeros de PHB de tipo 1 para su uso en esta solicitud están en el intervalo de 400.000 Daltons a 1,5 millones de Daltons según se determina mediante el método de GPC y un intervalo de pesos moleculares para copolímeros de PHB de tipo 2 para su uso en la solicitud de 100.000 a 1,5 millones de Daltons.

#### 15 Poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables

El PHA se puede combinar con otro polímero, o con diversos otros polímeros. Por ejemplo, el PHA se puede combinar con uno o más poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables. Dichas mezclas se describen, por ejemplo, en la solicitud provisional de Estados Unidos N° 61/050.896 ("Biodegradable Polyester Blends"), presentada el 6 de mayo de 2008, y la publicación de patente PCT N° WO 2009/137058.  
20

Los poliésteres aromáticos, que no son biodegradables, se sintetizan mediante la policondensación de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos. El anillo aromático es resistente a la hidrólisis, previniendo su biodegradabilidad. El polietilentereftalato (PET) y polibutilentereftalato (PBT) se forman mediante la policondensación de glicoles alifáticos y ácido tereftálico. La biodegradabilidad de los poliésteres aromáticos se puede modificar mediante la adición de monómeros que no sean resistentes a la hidrólisis, grupos alifáticos diol o diácido. La adición de dichos monómeros sensibles a la hidrólisis genera puntos débiles para que se produzca la hidrólisis.  
25

Los poliésteres aromáticos-alifáticos también se pueden preparar mediante la policondensación de dioles alifáticos, pero con una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. Por ejemplo, la modificación de PBT mediante la adición de ácidos dicarboxílicos alifáticos puede producir polibutilensuccinato tereftalato (PBST) (butanodiol como diol alifático y los ácidos succínico y tereftálico). Otro ejemplo es la familia de poliésteres comercializados con el nombre comercial BIOMAX® (DuPont), cuyos miembros se polimerizan a partir de PET y varios monómeros de ácidos alifáticos tales como dimetilglutarato y dietilenglicol. En la síntesis de polibutilenadipato tereftalato (PBAT), el butanodiol es el diol, y los ácidos son los ácidos adípico y tereftálico. Ejemplos comerciales incluyen ECOFLEX® (BASF) y Eastar bio (Eastman). El ECOFLEX® tiene una temperatura de fusión ( $T_f$ ) de 110 °C aproximadamente a 120 °C aproximadamente, como se mide mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Otro ejemplo es el politetrametilenadipato tereftalato (PTMAT) que se sintetiza a partir de tetrametilenglicol y los ácidos adípico y tereftálico.  
30  
35  
40

Los polímeros biodegradables por tanto incluyen poliésteres que contienen componentes alifáticos. Entre los poliésteres están los condensados de poliéster que contienen constituyentes alifáticos y ácido poli(hidroxicarboxílico). Los condensados de poliéster pueden incluir poliésteres alifáticos diácidos/dioles tales como polibutilensuccinato, polibutilensuccinato co-adipato, poliésteres alifáticos/aromáticos tales como terpolímeros fabricados de butilendioles, ácido adípico y ácido tereftálico. Los ácidos poli(hidroxicarboxílicos) incluyen homopolímeros y copolímeros a base de ácido láctico, polihidroxi-butaratos (PHB), u otros homopolímeros y copolímeros de polihidroxi-alcanoato. Dichos polihidroxi-alcanoatos incluyen copolímeros de PHB con monómeros de una mayor longitud de la cadena, tales como C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, y superior.  
45  
50

Ejemplos de poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables por tanto incluyen, pero no están limitados a, diversos copoliésteres de PET y PBT con diácidos, dioles o hidroxiácidos alifáticos incorporados al esqueleto polimérico para hacer que los copoliésteres sean biodegradables o transformables en abono; y diversos poliésteres y copoliésteres alifáticos derivados de ácidos dibásicos, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, o sus derivados, por ejemplo, alquilésteres, cloruros de ácido, o sus anhídridos; dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, o 1,4-ciclohexanodimetanol.  
55

Un ejemplo de un poliéster alifático diácido/diol adecuado disponible en el mercado son los copolímeros de polibutilensuccinato/adipato comercializados como BIONOLLE® 1000 y BIONOLLE® 3000 de la Showa High Polymer Company, Ltd. (Tokio, Japón). Un ejemplo de un copoliéster alifático-aromático adecuado disponible en el mercado es el poli(tetrametilenadipato-co-tereftalato) que se comercializa como copoliéster EASTAR BIO® de Eastman Chemical o ECOFLEX® de BASF.  
60

El poliéster aromático-alifático biodegradable puede ser un copoliéster. También puede ser una mezcla de dichos poliésteres o copoliésteres.  
65

## Mezclas de PHA y poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables

Los PHA y los poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables se pueden combinar para preparar mezclas de los poliésteres. Dichas mezclas se describen, por ejemplo, en la solicitud provisional de Estados Unidos N° 61/050.896 ("Biodegradable Polyester Blends"), presentada el 6 de mayo de 2008, y la publicación de patente PCT N° WO 2009/137058.

La cantidad de PHA en la mezcla total puede ser del 1 % en peso aproximadamente, 5 % aproximadamente, 10 % aproximadamente, 15 % aproximadamente, 20 % aproximadamente, 25 % aproximadamente, 30 % aproximadamente, 35 % aproximadamente, 40 % aproximadamente, 45 % aproximadamente, 50 % aproximadamente, 55 % aproximadamente, 60 % aproximadamente, 65 % aproximadamente, 70 % aproximadamente, 75 % aproximadamente, 80 % aproximadamente, 85 % aproximadamente, 90 % aproximadamente, 95 % aproximadamente, o del 99 % en peso aproximadamente. La selección y cantidad de cada polímero tendrá su efecto sobre la blandura, rigidez, textura, dureza, y otras propiedades del producto final, como entenderán los expertos en la materia. Normalmente, el componente PHA está presente en la mezcla en una cantidad de entre el 10 % y el 95 % aproximadamente, preferentemente entre el 15 % aproximadamente y el 85 % aproximadamente, más preferentemente entre el 20 % aproximadamente y el 80 % aproximadamente, en peso total de los componentes poliméricos totales.

Cada componente polimérico puede contener una sola especie polimérica o una mezcla de dos o más especies. Por ejemplo, un componente de PHA a su vez puede ser una mezcla de especies de PHA como se ha descrito anteriormente. Asimismo, el componente poliéster aromático-alifático biodegradable puede ser una mixtura o mezcla de poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables.

Los métodos para la fabricación y uso de composiciones termoplásticas son muy conocidos por los expertos en la materia, y los expertos apreciarán que las mezclas biodegradables de la presente invención se pueden usar en un amplio espectro de aplicaciones y además, como es sabido por los expertos, pueden contener uno o más aditivos, por ejemplo, un plastificante, un agente de nucleación, una carga, un antioxidante, un estabilizante de rayos ultravioleta, un lubricante, un deslizante/antibloqueante, un pigmento, un retardante de la llama, y/o un agente antiestático.

## Mezclas de PHA y no PHA

Los polímeros de PHA se pueden mezclar con otros polímeros, y se pueden mezclar en presencia de aditivos, agentes de ramificación y agentes de reticulación para formar composiciones con propiedades mejoradas. Los porcentajes de PHA respecto a los otros polímeros pueden ser del 5 % al 95 % en peso.

Los polímeros no PHA pueden incluir polibutilensuccinato (PBS), polibutilensuccinato adipato (PBSA), polivinil acetato (PVAc) y polímeros relacionados, polibutilenadipato tereftalato (PBAT).

El polibutilensuccinato (PBS) y polibutilensuccinato adipato (PBSA) son poliésteres alifáticos sintéticos a base de petróleo, fabricados mediante polimerización por condensación, seguido de extensión de la cadena usando isocianatos multifuncionales. El PBS es una combinación de 1,4-butanodiol y ácido succínico, mientras que el PBSA es una combinación de 1,4-butanodiol, ácido succínico, y ácido adipico. Aunque normalmente se sintetizan a partir de petróleo, también es posible que los monómeros que forman el PBS y el PBSA se produzcan a partir de materias primas de base biológica.

Se dice que los dos polímeros son biodegradables a temperatura ambiente (es decir, son "transformables en abono en frío") en tierra y en condiciones de marinas. El PBS se degrada más lentamente en comparación con el PBSA. Además, se sabe que el PBS y el PBSA se biodegradan más lentamente que los PHA, que también son transformables en abono en frío.

De los dos, el PBS tiene una mayor cristalinidad, y está mejor adaptado para el moldeo, mientras que el PBSA tiene una menor cristalinidad, y está mejor adaptado para aplicaciones de película. Ambos polímeros tienen una temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) baja (por debajo de cero), y sus temperaturas de procesamiento se solapan con las de los PHA. Como se desvela en el presente documento, los polímeros de PHA se pueden combinar con PBS y/o PBSA usando técnicas de mezcla en estado fundido convencionales. En esta invención, las mezclas anteriormente mencionadas se mezclan en estado fundido en presencia de una entidad reactiva tal como agentes de ramificación de peróxido orgánico; también se pueden usar coagentes de ramificación. El enfoque de la mezcla reactiva produce composiciones que tienen unas propiedades en estado fundido y en estado sólido considerablemente mejores en comparación con las mezclas no reactivas. En particular, las mezclas (de la invención) reactivas tienen una mayor resistencia de fusión, una ventana de procesamiento más amplia, y mejores propiedades mecánicas. Como se muestra en el presente documento, la cristalización de PHA se ve influida de forma significativa por la presencia de las más pequeñas cantidades de PBS y/o PBSA. Se ha comprobado que las mezclas reactivas se procesan muy bien, con un comportamiento de antibloqueo mejorado, mayores velocidades de línea y un mejor comportamiento de liberación del rodillo. La adición de PBS y/o PBSA a PHA mejora el

comportamiento de desgarro, punción, y resistencia a la tracción de las películas de PHA. En general, el PBSA se comporta mejor cuando se mezcla con PHA de lo que lo hacía el PBS. La mezcla reactiva produjo unas características de rendimiento considerablemente mejores de la película acabada con respecto a mezclas secas equivalentes. La adición de sólo el 25 % de PBSA dobló la resistencia al desgarro y a la punción de películas de PHA. La adición de PBS y PBSA también redujo la marca de partición en aplicaciones de moldeo por inyección.

También se pueden mezclar acetato de polivinilo (PVAc) y polímeros relacionados con los PHA. Los endurecedores de acetato de vinilo incluyen un homopolímero o copolímero de acetato de vinilo y al menos uno de los siguientes monómeros: etileno (por ejemplo, hasta el 14 % en peso), ésteres (met)acrílicos (ésteres de alcoholes ramificados o sin ramificar que tienen entre 1 y 15 átomos de carbono, por ejemplo, metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, n-butil acrilato, n-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, norbornil acrilato), ésteres vinílicos que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico (por ejemplo, propionato de vinilo, laurato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos  $\alpha$ -ramificados que tienen entre 9 y 13 átomos de carbono), monómeros que contienen grupos carboxilo (por ejemplo, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, y sus sales), glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida y vinilpirrolidona.

El ácido poliláctico o polilactida (PLA) y la policaprolactona (PCL) son ambos poliésteres alifáticos, termoplásticos y biodegradables.

El PLA en general se prepara a partir de caña de azúcar, que se usa para fabricar ácido láctico mediante fermentación bacteriana. El ácido láctico a continuación se oligomeriza, habitualmente mediante polimerización con apertura del anillo usando un catalizador.

El PCL se prepara a partir de petróleo, pero es completamente biodegradable. Al igual que el PLA, se oligomeriza (a partir de unidades de caprolactona), normalmente mediante polimerización con apertura del anillo usando un catalizador.

El PHA también se puede mezclar con uno o más poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables. Dichas mezclas se describen, por ejemplo, en la publicación de patente PCT N° WO 2009/137058, que está publicada en inglés y designada para Estados Unidos.

Los poliésteres aromáticos, que no son biodegradables, se sintetizan mediante la policondensación de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos. El anillo aromático es resistente a la hidrólisis, impidiendo la biodegradabilidad. El polietilentereftalato (PET) y polibutilentereftalato (PBT) se forman mediante la policondensación de glicoles alifáticos y ácido tereftálico. La biodegradabilidad de poliésteres aromáticos se puede modificar mediante la adición de monómeros que no sean resistentes a la hidrólisis, grupos alifáticos diol o diácido. La adición de dichos monómeros sensibles a la hidrólisis genera puntos débiles para que se produzca la hidrólisis.

Los poliésteres aromáticos-alifáticos también se pueden preparar mediante la policondensación de dioles alifáticos, pero con una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. Por ejemplo, la modificación de PBT mediante la adición de ácidos dicarboxílicos alifáticos puede producir polibutilensuccinato tereftalato (PBST) (butanodiol como diol alifático y los ácidos succínico y tereftálico). Otro ejemplo es la familia de poliésteres comercializados con el nombre comercial BIOMAX<sup>®</sup> (DuPont), cuyos miembros se polimerizan a partir de PET y varios monómeros de ácidos alifáticos tales como dimetilglutarato y dietilenglicol. En la síntesis de polibutilenadipato tereftalato (PBAT), el butanodiol es el diol, y los ácidos son los ácidos adípico y tereftálico. Ejemplos comerciales incluyen ECOFLEX<sup>®</sup> (BASF) y Eastar bio (Eastman). El ECOFLEX<sup>®</sup> tiene una temperatura de fusión ( $T_f$ ) de 110 °C aproximadamente a 120 °C aproximadamente, como se mide mediante calorimetría de barrido diferencial (DSC). Otro ejemplo es el politetrametilenadipato tereftalato (PTMAT) que se sintetiza a partir de tetrametilenglicol y los ácidos adípico y tereftálico.

Los polímeros biodegradables por tanto incluyen poliésteres que contienen componentes alifáticos. Entre los poliésteres están los condensados de poliéster que contienen constituyentes alifáticos y ácido poli(hidroxicarboxílico). Los condensados de poliéster pueden incluir poliésteres alifáticos diácido/diol tales como polibutilensuccinato, polibutilensuccinato co-adipato, poliésteres alifáticos/aromáticos tales como terpolímeros fabricados de butilendioles, ácido adípico y ácido tereftálico. Los ácidos poli(hidroxicarboxílicos) incluyen homopolímeros y copolímeros a base de ácido láctico, polihidroxitiratos (PHB), u otros homopolímeros y copolímeros de polihidroxiálcanoato. Dichos polihidroxiálcanoatos incluyen copolímeros de PHB con monómeros de una mayor longitud de la cadena, tales como C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>, y superior.

Ejemplos de poliésteres aromáticos-alifáticos biodegradables por tanto incluyen, pero no están limitados a, diversos copoliésteres de PET y PBT con diácidos, dioles o hidroxiácidos alifáticos incorporados al esqueleto polimérico para hacer que los copoliésteres sean biodegradables o transformables en abono; y diversos poliésteres y copoliésteres alifáticos derivados de ácidos dibásicos, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebáico, ácido azelaico, o sus derivados, por ejemplo, alquilésteres, cloruros de ácido, o sus anhídridos; dioles tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, o 1,4-ciclohexanodimetanol.

Un ejemplo de un poliéster alifático diácido/diol adecuado disponible en el mercado son los copolímeros de polibutilensuccinato/adipato comercializados como BIONOLLE<sup>®</sup> 1000 y BIONOLLE<sup>®</sup> 3000 de la Showa High Polymer Company, Ltd. (Tokio, Japón). Un ejemplo de un copoliéster alifático-aromático adecuado disponible en el mercado es el poli(tetrametilenadipato-co-tereftalato) que se comercializa como copoliéster EASTAR BIO<sup>®</sup> de Eastman Chemical o ECOFLEX<sup>®</sup> de BASF. El poliéster aromático-alifático biodegradable puede ser un copoliéster. También puede ser una mezcla de dichos poliésteres o copoliésteres.

#### Polihidroxialcanoatos ramificados

10 Las composiciones ramificadas de PHA usadas en los métodos y composiciones descritos en el presente documento mejoran la resistencia en estado fundido de los PHA, una propiedad deseable para muchas aplicaciones de productos poliméricos. La resistencia en estado fundido es una propiedad reológica que se puede medir de diversas maneras. Una medida es G'. G' es el módulo de almacenamiento del polímero medido a las temperaturas de procesamiento en estado fundido.

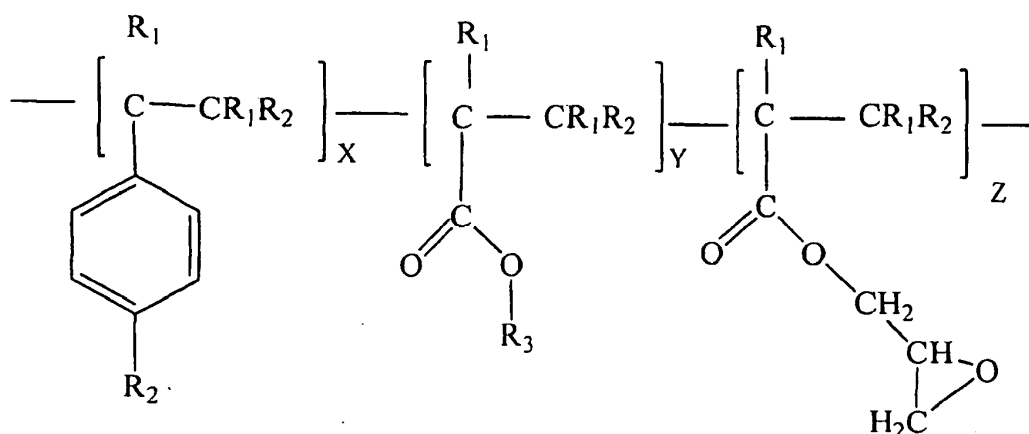
15 Los polímeros de polihidroxialcanoato se ramifican usando un agente de reticulación, también denominado co-agente, que contiene dos o más grupos funcionales reactivos tales como epóxidos o dobles enlaces. Otro tipo de agente de reticulación son los peróxidos que funcionan generando radicales libres reactivos a una temperatura específica. Estos agentes de reticulación modifican las propiedades del polímero tales como, pero no limitado a, la resistencia en estado fundido o la dureza.

20 Un tipo de agente de reticulación es un "compuesto epoxi funcional". Como se usa en el presente documento, un "compuesto epoxi funcional" está previsto que incluya compuestos con uno o más grupos peróxido capaces de incrementar la resistencia en estado fundido de polímeros de polihidroxialcanoato mediante ramificación, por ejemplo, ramificación terminal como se ha descrito anteriormente. Cuando se usa un compuesto epoxi funcional como agente de reticulación en los métodos desvelados, el agente de ramificación es opcional. Como tal, una forma de ramificación incluye la reacción de un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) de partida con un compuesto epoxi funcional. De manera alternativa, otro método de ramificación incluye la reacción de un polímero de polihidroxialcanoato de partida, un agente de ramificación y un compuesto epoxi funcional. De manera alternativa, otro método de ramificación incluye la reacción de un PHA de partida, y un compuesto epoxi funcional en ausencia de agente de ramificación.

35 Dichos compuestos epoxi funcionales pueden incluir polímeros de estireno-acrílico epoxi funcionales (tales como, pero no limitado a, por ejemplo, JONCRIL<sup>®</sup> ADR-4368 (BASF), o MP-40 (Kaneka)), copolímeros acrílicos y/o de poliolefina y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales (tales como, pero no limitados a, por ejemplo, LOTADER<sup>®</sup> (Arkema), poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato)), y aceites epoxidados (tales como, pero no limitado a, por ejemplo, aceites epoxidados de soja, de oliva, de linaza, de palma, de cacahuete, de coco, de algas, de hígado de bacalao, o sus mezclas, por ejemplo, MERGINAT<sup>®</sup> ESBO (Hobum, Hamburgo, Alemania) y EDENOL<sup>®</sup> B 316 (Cognis, Düsseldorf, Alemania)).

40 Por ejemplo, los agentes de reticulación acrílicos activos o acrílicos funcionales se usan para incrementar el peso molecular del polímero en las composiciones poliméricas ramificadas descritas en el presente documento. Dichos agentes de reticulación están disponibles en el mercado. BASF, por ejemplo, comercializa múltiples compuestos con el nombre comercial "JONCRIL<sup>®</sup>", que se describen en la patente de Estados Unidos N° 6.984.694 de Blasius y col., "Oligomeric chain extenders for processing, post-processing and recycling of condensation polymers, synthesis, compositions and applications". Uno de estos compuestos es el JONCRIL<sup>®</sup> ADR-4368CS, que es estireno glicidil metacrilato y se describe a continuación. Otro es el MP-40 (Kaneka). Y otro más es la línea "Petra" de Honeywell, véase, por ejemplo, patente de Estados Unidos N° 5.723.730. Dichos polímeros se usan con frecuencia en el reciclaje de plásticos (por ejemplo, en el reciclaje de polietilentereftalato) para incrementar el peso molecular (o mimetizar el incremento del peso molecular) del polímero reciclado. Dichos polímeros con frecuencia tienen la estructura general:





R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> son independientemente H o alquilo

R<sup>3</sup> es alquilo

5 X e Y son 1-20

Z es 2-20

alquilo es C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>

10 Sin querer estar limitado por la teoría, se cree que los acrílicos poliméricos epoxi funcionales son capaces de ramificar poliésteres, y reparar eficazmente el daño (en particular, la pérdida de resistencia fundida G') que se produce en el peso molecular del poliéster en el extrusor. Los compuestos epoxi funcionales también pueden mejorar la estabilidad térmica de los polímeros de polihidroxialcanoato al impedir la escisión beta.

15 E.I. du Pont de Nemours & Company comercializa múltiples compuestos reactivos con el nombre comercial ELVALOY<sup>®</sup>, que son copolímeros de etileno, tales como copolímeros de acrilato, terpolímeros elastoméricos, y otros copolímeros. Uno de dichos compuestos es el ELVALOY<sup>®</sup> PTW, que es un copolímero de etileno-n-butil acrilato y glicidil metacrilato. Omnova comercializa compuestos similares con los nombres comerciales "SX64053," "SX64055," y "SX64056". Otras empresas también suministran dichos compuestos a nivel comercial.

20 Los compuestos poliméricos polifuncionales específicos con grupos epoxi reactivos son los copolímeros de estireno-acrílico y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Varios ejemplos útiles se describen en la patente de Estados Unidos N<sup>o</sup> 6.984.694 de Blasius y col., "Oligomeric chain extenders for processing, post-processing and recycling of condensation polymers, synthesis, compositions and applications". Estos materiales están basados en oligómeros con bloques de construcción de estireno y acrilato que tienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Se puede usar un gran número de grupos epoxi por cadena oligomérica, por ejemplo, al menos 10, superior a 15, o 3000, específicamente superior a 4000, y más específicamente superior a 6000. Estos están disponibles en el mercado en Johnson Polymer, LLC (ahora propiedad de BASF) con el nombre comercial JONCRYL<sup>®</sup>, ADR 4368. Otros tipos de materiales poliméricos polifuncionales con múltiples grupos epoxi son copolímeros acrílicos y/o de poliolefina y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Un ejemplo adicional de dicho material polifuncional carboxi reactivo es un copolímero o terpolímero que incluye unidades de etileno y glicidil metacrilato (GMA), disponible con el nombre comercial de resina LOTADER<sup>®</sup>, comercializada por Arkema. Estos materiales además pueden comprender unidades de metacrilato que no sean glicidilo. Un ejemplo de este tipo es el poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato).

35 También se pueden usar ésteres de ácidos grasos o aceites de origen natural que contienen grupos epoxi (epoxidados). Ejemplos de aceites de origen natural son el aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de algas, aceite de hígado de bacalao, o una mezcla de estos compuestos. Se da preferencia particular al aceite de soja epoxidado (por ejemplo, MERGINAT<sup>®</sup> ESBO de Hobum, Hamburgo, o EDENOL<sup>®</sup> B 316 de Cognis, Düsseldorf), pero también se pueden usar otros.

45 Como se usa en el presente documento, "compuesto epoxi funcional" está previsto que incluya compuestos con grupos epoxi capaces de incrementar la resistencia fundida de polímeros de polihidroxialcanoato mediante ramificación de la cadena terminal como se ha descrito anteriormente. Dichos compuestos epoxi funcionales pueden incluir polímeros de estireno-acrílico epoxi funcionales (tales como, pero no limitado a, por ejemplo, JONCRIL<sup>®</sup> ADR-4368 (BASF), o MP-40 (Kaneka)), copolímeros acrílicos y/o de poliolefina y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales (tales como, pero no limitados a, por ejemplo, LOTADER<sup>®</sup> (Arkema), poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato)), y aceites epoxidados (tales como, pero no limitado a, por ejemplo, aceites epoxidados de soja, de oliva, de linaza, de palma, de cacahuete, de coco, de algas, de hígado de bacalao, o sus mezclas, por ejemplo, MERGINAT<sup>®</sup> ESBO (Hobum, Hamburgo, Alemania) y EDENOL<sup>®</sup> B 316 (Cognis, Düsseldorf, Alemania)).

En general, parece que los compuestos con epóxidos terminales pueden comportarse mejor que aquellos con grupos epóxido localizados en cualquier otra parte de la molécula.

Las composiciones de PHA ramificadas también se pueden preparar usando peróxidos, por ejemplo, a un máximo del 2 % en peso, o de tan solo el 0,05 % en peso. Después de que la reacción del peróxido con el PHA se haya completado, todos los radicales libres generados esencialmente se descomponen produciendo un PHA ramificado que contiene poco o nada de iniciador peróxido residual. Además, el PHA, por ejemplo, se puede termolisar a una temperatura de al menos 180 °C o como máximo de 220 °C antes de la etapa de la reacción de ramificación con radicales libres.

Ejemplos de un peróxido adecuado incluyen peróxido de dicumilo, peroxicarbonato de t-amil-2-etil-hexilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de t-butilcumilo, n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)ciclohexano, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, 3,3-di(t-butilperoxi)butirato de etilo, 2,2-di(t-amilperoxi)propano, 3,3-di(t-amilperoxi)butirato de etilo, t-butil-peroxi-acetato, t-amilperoxiacetato, t-butilperoxibenzoato, t-amilperoxibenzoato, y di-t-butildiperoxifalato.

La temperatura de reacción puede ser, por ejemplo, de al menos 140 °C aproximadamente, al menos 190 °C aproximadamente, como máximo de 200 °C aproximadamente o como máximo de 210 °C aproximadamente.

El tiempo de reacción puede ser, por ejemplo, de al menos 5 segundos aproximadamente, al menos 30 segundos aproximadamente, como máximo 120 segundos aproximadamente, o como máximo 240 segundos aproximadamente.

El iniciador de radicales libres puede tener una semi-vida de, por ejemplo, como máximo un quinto aproximadamente o como máximo un medio aproximadamente del tiempo de reacción a la temperatura de reacción.

Producción y procesamiento de composiciones de mezclas biodegradables

Las composiciones de mezclas biodegradables se pueden producir usando cualquier método conocido en la técnica que incluya la adición de un poliéster aromático-alifático biodegradable a un termoplástico. El poliéster aromático-alifático biodegradable se puede añadir a un termoplástico en forma de composición seca de poliéster aromático-alifático biodegradable y/o como formulación de poliéster aromático-alifático biodegradable.

Las cantidades óptimas a añadir dependerán de diversos factores conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, el coste, las características físicas deseadas del termoplástico (por ejemplo, resistencia mecánica), y el tipo de procesamiento a realizar (levantado, por ejemplo, consideraciones de las velocidades de línea, tiempos del ciclo, y otros parámetros de procesamiento). Además se debe considerar si la composición termoplástica incluye otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, estabilizantes, pigmentos, agentes de relleno, agentes de refuerzo, y/o agentes de liberación del molde. En general, no obstante, se puede incluir un poliéster aromático-alifático biodegradable en una composición termoplástica de manera que la composición contenga del 5 % aproximadamente al 95 % aproximadamente, por ejemplo, del 5 % aproximadamente al 90 % aproximadamente, del 20 % aproximadamente al 80 % aproximadamente de poliésteres aromáticos y alifáticos biodegradables, basado en el peso total de la composición. En ciertas realizaciones de la presente invención, la composición contiene del 1 % aproximadamente al 10 % aproximadamente, por ejemplo, del 1 % aproximadamente al 5 % aproximadamente de poliésteres aromáticos y alifáticos biodegradables.

Las composiciones poliméricas biodegradables descritas en la presente invención se pueden producir usando cualquier método conocido en la técnica para el procesamiento de composiciones poliméricas, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por compresión, termoformado, extrusión, colado, soplado, etc.

También se debe considerar si la composición polimérica incluye otros aditivos, por ejemplo, plastificantes, estabilizantes, pigmentos, agentes de relleno, agentes de refuerzo, y/o agentes de liberación del molde. Con cualquier compuesto a base de resina polimérica, los aditivos pueden proporcionar un procesamiento más sencillo y un aspecto y unas propiedades finales más deseables para el compuesto. Las cantidades óptimas a añadir dependerán de diversos factores conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, el coste, las características físicas deseadas de la composición polimérica (por ejemplo, resistencia mecánica), y el tipo de procesamiento a realizar (levantado, por ejemplo, consideraciones de las velocidades de línea, tiempos del ciclo, y otros parámetros de procesamiento). Los expertos en materia de composiciones termoplásticas, sin experimentación innecesaria pero con referencia a tratados tales como *Plastics Additives Database* (2004) en la *Plastics Design Library* ([williamandrew.com](http://williamandrew.com)), pueden seleccionar entre diferentes tipos de aditivos para su inclusión en las composiciones poliméricas descritas en el presente documento.

El aditivo puede ser cualquier compuesto conocido por los expertos en la materia por ser útil en la producción de artículos poliméricos. Aditivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, plastificantes (por ejemplo, para incrementar la

flexibilidad de la composición polimérica), antioxidantes (por ejemplo, para proteger la composición polimérica de la degradación por ozono u oxígeno), estabilizantes de rayos ultravioleta (por ejemplo, para proteger frente a la climatología), lubricantes (por ejemplo, para reducir la fricción), pigmentos (por ejemplo, para añadir color a la composición polimérica), retardantes de la llama, agentes de relleno, agentes antiestáticos, agentes de refuerzo, y/o agentes de liberación del molde. Las cantidades óptimas a añadir dependerán de diversos factores conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, el coste, las características físicas deseadas de la composición polimérica (por ejemplo, resistencia mecánica), y el tipo de procesamiento a realizar (levantado, por ejemplo, consideraciones de las velocidades de línea, tiempos del ciclo, y otros parámetros de procesamiento). Dentro de las competencias del experto en la materia está determinar si se debe incluir un aditivo en una composición polimérica y, en tal caso, qué aditivo y en qué cantidad se debe añadir a la composición.

Los agentes de nucleación se pueden usar para controlar la concentración a la cual cristaliza el polímero. Los plastificantes se usan para ayudar en el procesamiento, modificar la temperatura de transición vítrea y el módulo de la composición. En general se usan tensioactivos para desempolvar, lubricar, reducir la tensión superficial, y/o densificar. Los lubricantes normalmente se usan para reducir la adherencia a las superficies metálicas de procesamiento calientes. Los aglutinantes pueden unir de forma beneficiosa los otros componentes dentro del polímero. Los agentes de relleno normalmente se usan para reducir el coste y el brillo. Los antioxidantes se pueden usar para prevenir el envejecimiento y la fragilización del polímero. Los modificadores del impacto son útiles en polímeros rígidos para incrementar su dureza. Los pigmentos y colorantes pueden ser orgánicos, o pueden ser minerales tales como dióxido de titanio, o pueden ser pigmentos opacificantes, o pigmentos tintados.

Por ejemplo, la composición polimérica también puede incluir un agente de nucleación opcional para ayudar en la cristalización de la composición polimérica.

El agente de nucleación puede ser, pero no está limitado a, ácido cianúrico o compuestos relacionados, compuestos metálicos que incluyen óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbono, talco de mica, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de fosfatos orgánicos, caolín, y posiblemente otros materiales. Se conocen agentes de nucleación para diversos polímeros, y pueden incluir sustancias simples, compuestos metálicos que incluyen óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbono, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sílice, blanco de cinc, arcilla, caolín, carbonato básico de magnesio, mica, talco, polvo de cuarzo, tierra de diatomeas, polvo de dolomita, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio, sulfato de bario, sulfato de calcio, alúmina, silicato de calcio, sales metálicas de fosfatos orgánicos, y nitruro de boro; compuestos orgánicos de bajo peso molecular que tienen un grupo carboxilato de un metal, por ejemplo, sales metálicas de ácidos tales como ácido octílico, ácido toluico, ácido heptanoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido benzoico, ácido p-terc-butylbenzoico, ácido tereftálico, éster monometílico del ácido tereftálico, ácido isoftálico, y éster monometílico del ácido isoftálico; compuestos orgánicos de alto peso molecular que tienen un grupo carboxilato de un metal, por ejemplo, sales metálicas de: polietileno que contiene un grupo carboxilo obtenido por oxidación de polietileno; polipropileno que contiene un grupo carboxilo obtenido por oxidación de polipropileno; copolímeros de olefinas, tales como etileno, propileno y buteno-1, con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de estireno con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de olefinas con anhídrido maleico; y copolímeros de estireno y anhídrido maleico; compuestos orgánicos de alto peso molecular, por ejemplo:  $\alpha$ -olefinas ramificadas a su átomo de carbono en posición 3 y que tienen no menos de 5 átomos de carbono, tales como 3,3-dimetilbuteno-1,3-metilbuteno-1,3-metilpenteno-1,3-metilhexeno-1, y 3,5,5-trimetilhexeno-1; polímeros de vinilcicloalcanos tales como vinilciclopentano, vinilciclohexano, y vinilnorbornano; polialquilenglicoles tales como polietilenglicol y polipropilenglicol; poli(ácido glicólico); celulosa; ésteres de celulosa; y éteres de celulosa; ácido fosfórico o fosforoso y sus sales metálicas, tales como difenilfosfato, difenilfosfito, sales metálicas de bis(4-terc-butylfenil)fosfato, y de metileno bis-(2,4-terc-butylfenil)fosfato; derivados de sorbitol tales como bis(p-metilbenciliden)sorbitol y bis(p-etilbenciliden)sorbitol; y anhídrido tioglicólico, ácido p-toluenosulfónico y sus sales metálicas. Los agentes de nucleación anteriores se pueden usar solos o en combinaciones entre sí.

El agente de nucleación también puede ser otro polímero. Por ejemplo, el agente de nucleación puede ser polihidroxitirato.

El agente de nucleación puede ser un agente de nucleación como se describe en las patentes de Estados Unidos N° 5.693.389, 5.973.100, 6.620.869, 7.208.535, 6.025.028, la solicitud publicada de Estados Unidos N° US 2005/0209377 A1 (por Padwa, publicada el 22 de septiembre de 2005), y en la publicación de patente PCT N° WO 2009/129499, por Whitehouse y col., que ha sido presentada y publicada en inglés, y designada para Estados Unidos.

El agente de nucleación puede ser otro PHA, como se describe en la patente de Estados Unidos N° 5.693.389 de Liggat. Por ejemplo, el agente de nucleación puede ser PHB, o PHBV. Dichos agentes de nucleación de PHA deben tener un punto de fusión cristalino al menos 5 °C por encima del punto de fusión cristalino del polímero base, más preferentemente de 10 °C a 50 °C aproximadamente por encima del punto de fusión cristalino del polímero base. El agente de nucleación de PHA se puede combinar con el polímero base a una concentración del 0,1 % al 20 % en peso/peso. El agente de nucleación de PHA puede estar en forma de partículas de 5 a 500  $\mu$ m, o puede estar

fundido. También se puede recocer. También se puede componer de una forma similar a la de las resinas base.

5 Cuando se combina con el polímero base, la mixtura se debe mezclar a una temperatura por debajo del punto de fusión cristalino del agente de nucleación de PHA. De manera alternativa, la mixtura se debe fundir completamente, y a continuación la temperatura cae hasta un punto por debajo del punto de fusión cristalino del agente de nucleación de PHA, de manera que el agente de nucleación cristalice.

10 El agente de nucleación puede ser una composición que contenga compuestos organofosforados que tienen al menos dos restos ácido fosfónico, como se desvela en las patentes de Estados Unidos N° 5.973.100, 6.620.869, 7.208.535 (a Asrar y Pierre), y patente de Estados Unidos N° 6.025.028 (a Asrar, Pierre y D'Haene). Por ejemplo, la composición puede contener un compuesto organofosforado que tiene al menos dos restos ácido fosfónico, y cualquiera de una sal metálica orgánica, un óxido metálico inorgánico, un hidróxido metálico, o un carbonato de metal. La composición también puede contener un disolvente para el agente de nucleación. El disolvente se puede retirar para producir un agente de nucleación particulado.

15 Los compuestos organofosforados descritos como nucleantes incluyen ácidos 1-hidroxi-alkilideno inferior-1,1-difosfónicos tales como ácido 1-hidroxietilideno-1,1-difosfónico (HEDP), ácido 1-hidroxipropilideno-1,1-difosfónico, ácido 1-hidroxibutilideno-1,1-fosfónico, o ácido 1-hidroxiciclohexilideno-1,1-difosfónico. Ambos restos ácidos pueden ser restos de ácido fosfónico, e incluyen un grupo metilo y un grupo hidroxilo (es decir, HEDP). Los compuestos organofosforados también pueden ser sales metálicas, preferentemente sales mono-metálicas. También se enseña que no todos, por ejemplo, menos del 70 %, y más preferentemente menos del 60 % de los restos ácido fosfónico están involucrados en la formación de la sal ya que se ha comprobado que la formación excesiva de sal, bajo ciertas condiciones, puede influir negativamente en la eficacia de los nucleantes.

20 Los compuestos organofosforados se pueden disolver en un disolvente de un agente de nucleación (es decir, un disolvente que disuelva el compuesto organofosforado y que no reduzca de forma intolerable su eficacia como nucleante y preferentemente potencie su actividad de nucleación). Dichos disolventes incluyen, pero no están limitados a, mono-, di- y trioles alifáticos C<sub>1</sub> a C<sub>6</sub> tales como metanol, etanol, etilenglicol, 1- o 2-propanol, propilenglicol, glicerol, 2-metil-2-propanol, 2-butanol y similares, y que incluyen adicionalmente mezclas de dichos disolventes entre sí y con agua. El disolvente del agente de nucleación se debe seleccionar convenientemente puesto que se ha comprobado que algunos disolventes tales como la acetona y el tetrahidrofurano, cuando se usan con algunos compuestos organofosforados tales como el HEDP no son disolventes eficaces de un agente de nucleación. No obstante, se sabe que las mezclas de disolventes, por ejemplo, metanol y acetona, pueden servir como disolventes eficaces de un agente de nucleación incluso a pesar de que uno de los disolventes en la mezcla no sea un disolvente eficaz de un agente de nucleación cuando se usa solo.

25 Los agentes de nucleación como se han descrito pueden incluir una mezcla de un compuesto organofosforado que tiene al menos dos restos ácido fosfónico, un disolvente de un agente de nucleación, y opcionalmente una sal metálica orgánica, un óxido metálico inorgánico, un hidróxido metálico o un carbonato metálico, y/o una base orgánica débil. Se pueden usar sales metálicas orgánicas y/o ciertos compuestos inorgánicos para mejorar la actividad de nucleación y/o reducir el grado de descoloración y/o mejorar la claridad de los productos derivados de PHA cuando se usan en combinación con los compuestos organofosforados. La sal metálica orgánica puede ser una sal metálica de un ácido orgánico, o una sal metálica de un ácido graso. El compuesto inorgánico puede ser un óxido metálico, un hidróxido metálico o un carbonato metálico, tal como aquellos seleccionados entre los Grupos I a V de la tabla periódica, tales como aluminio, antimonio, estaño, sodio, calcio, magnesio, bario o cinc. Preferentemente, el metal es uno que tenga unas propiedades medioambientales y toxicológicas benignas tales como el magnesio, calcio y bario. Los ácidos grasos preferidos incluyen ácido esteárico, ácido palmítico, ácido acético, ácido propiónico, ácido cáprico, ácido maleico, ácido behénico y ácido montánico. Se enseñan específicamente las sales metálicas de un ácido graso de estearato de calcio o estearato de magnesio.

30 La base orgánica débil es aquella que sea eficaz en la mejora de las propiedades de elongación y/o claridad del material polimérico. Debe ser miscible o soluble en polímeros y se debe fundir a una temperatura suficientemente elevada para que el disolvente se pueda retirar fácilmente. Puede incluir una amida de un ácido mono-, bi-, o tri-graso, puesto que estos generalmente presentan una buena estabilidad hidrolítica en presencia de compuestos organofosforados. La base orgánica débil puede ser una estearamida, por ejemplo, etilen bisestearamida (EBS). Puede estar presente en composiciones poliméricas en una cantidad entre 0,01 y 9,0 phr aproximadamente, entre 0,05 y 1,0 phr aproximadamente, o entre 0,1 y 0,5 phr aproximadamente. Dichos agentes de nucleación organofosforados pueden incluir HEDP/estearato de calcio/EBS, preferentemente en relaciones ponderales de 0,8/1,5/1,7 aproximadamente o alguna otra relación adecuada.

35 Dichos agentes de nucleación se usan en una cantidad que oscila habitualmente entre 0,001 y 5 phr (partes por cien de resina), de 0,005 a 2 phr aproximadamente, o de 0,01 a 0,5 phr aproximadamente. Los agentes de nucleación ilustrativos incluyen una sal metálica orgánica (o un óxido metálico inorgánico, hidróxido metálico o carbonato metálico) y un compuesto organofosforado en relaciones ponderales de 0,01:1 a 10:1 aproximadamente, de 0,05:1 a 7,5:1 aproximadamente, o de 0,1:1 a 5:1 aproximadamente. Cuando se usa estearato de calcio, se enseña que una relación de 3:1 proporciona un soporte sólido adecuado para la solución disolvente organofosforada y que produce

un nucleante de PHA con la actividad deseada.

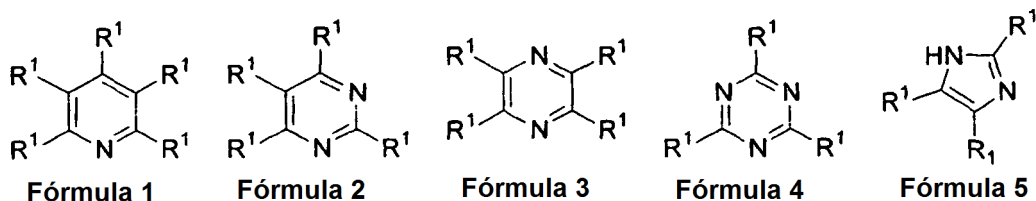
Para preparar dichos agentes de nucleación, el compuesto organofosforado se puede combinar con uno o más disolventes y opcionalmente una o más sales metálicas orgánicas (u óxidos metálicos inorgánicos, hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos) y/o bases orgánicas débiles. Esta mezcla se puede añadir a la resina base, o los disolventes se pueden retirar. Si se retiran, los sólidos resultantes se pueden moler, preferentemente a un diámetro inferior a 710  $\mu\text{m}$  aproximadamente, o inferior a 350  $\mu\text{m}$  aproximadamente. De manera alternativa, los diferentes principios se pueden mezclar en seco, y combinar directamente con la resina base, o se pueden fundir, solidificar y moler para producir la formulación nucleante que a continuación se puede añadir al poliéster termoplástico.

En ciertas realizaciones, el agente de nucleación se selecciona entre: ácido cianúrico, negro de carbón, talco de mica, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de fosfatos orgánicos, y caolín. En realizaciones particulares, el agente de nucleación es el ácido cianúrico.

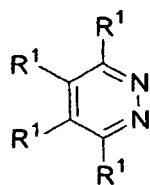
En diversas realizaciones, en las que el agente de nucleación se dispersa en un vehículo líquido, el vehículo líquido es un plastificante, por ejemplo, un compuesto cítrico o un compuesto adípico, por ejemplo, tributirato acetilcitrato (CITROFLEX<sup>®</sup> A4, Vertellus, Inc, High Point, NC), o DBEEA (adipato de dibutoxi-etilto), un tensioactivo, por ejemplo, Triton X-100, TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 o Span 85, un lubricante, un líquido volátil, por ejemplo, cloroformo, heptano, o pentano, un líquido orgánico o agua.

En otras realizaciones, el agente de nucleación es hidroxidifosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina, o imidazol.

En realizaciones particulares, el agente de nucleación puede incluir hidroxidifosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina, o imidazol. El nucleante puede tener una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en:



y



y sus combinaciones, en las que cada  $R^1$  es independientemente H,  $NR^2R^2$ ,  $OR^2$ ,  $SR^2$ ,  $SOR^2$ ,  $SO_2R^2$ , CN,  $COR^2$ ,  $CO_2R^2$ ,  $CONR^2R^2$ ,  $NO_2$ , F, Cl, Br, o I; y cada  $R^2$  es independientemente H o alquilo  $C_1-C_6$ .

El agente de nucleación puede ser un agente de nucleación como se describe en la solicitud publicada de Estados Unidos Nº US 2005/0209377, de Allen Padwa.

Otro agente de nucleación para su uso en las composiciones y métodos descritos en el presente documento se muelen como se describe en la solicitud internacional número PCT/US2009/041023, presentada el 17 de abril de 2009. Brevemente, el agente de nucleación se muele en un vehículo líquido hasta que al menos el 5 % del volumen sólido acumulado del agente de nucleación esté en forma de partículas con un tamaño de partícula de 5  $\mu\text{m}$  o inferior. El vehículo líquido permite que el agente de nucleación se muele en mojado. En otras realizaciones, el agente de nucleación se muele en un vehículo líquido hasta que al menos el 10 % del volumen sólido acumulado, al menos el 20 % del volumen sólido acumulado, al menos el 30 % o al menos el 40 %-50 % del agente de nucleación

esté en forma de partículas con un tamaño de partícula de 5 µm o inferior, 2 µm o inferior o 1 µm o inferior. En realizaciones alternativas, el agente de nucleación se muele mediante otros métodos, tales como molienda a chorro y similares. Adicionalmente, se pueden utilizar otros métodos que reduzcan el tamaño de partícula.

5 En composiciones de poli-3-hidroxitirato, por ejemplo, con frecuencia se usan plastificantes para modificar la temperatura de transición vítrea y el módulo de la composición, pero también se pueden usar tensioactivos. También se pueden usar lubricantes, por ejemplo, en aplicaciones de moldeo por inyección. Por tanto los plastificantes, tensioactivos y lubricantes se pueden incluir todos en la composición polimérica final.

10 La composición polimérica puede incluir uno o más plastificantes. Ejemplos de plastificantes incluyen compuestos ftálicos (incluyendo, pero no limitado a, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dicaprilato, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de didecilo, ftalato de diundecilo, ftalato de dilaurilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de dibencilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de butil bencilo, ftalato de octil decilo, ftalato de butil octilo, ftalato de octil bencilo, ftalato de n-hexil n-decilo, ftalato de n-octilo, y ftalato de n-decilo), compuestos fosfóricos (incluyendo, pero no limitado a, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de octil difenilo, fosfato de cresil difenilo, y fosfato de tricloroetilo), compuestos adipicos (incluyendo, pero no limitado a, adipato de dibutoxi-etoxietilo (DBEEA), adipato de dioctilo, adipato de diisooctilo, adipato de di-n-octilo, adipato de didecilo, adipato de diisododecilo, adipato de n-octil n-decilo, adipato de n-heptilo, adipato de n-nonilo), compuestos sebácicos (incluyendo, pero no limitado a, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, sebacato de diisooctilo, sebacato de butil bencilo), compuestos azelaicos, compuestos cítricos (incluyendo, pero no limitado a, citrato de trietilo, citrato de acetil trietilo, citrato de tributilo, citrato de acetil tributilo, y citrato de acetil trioctilo), compuestos glicólicos (incluyendo, pero no limitado a, etilglicolato de metil ftalilo, etilglicolato de etil ftalilo, y etilglicolato de butil ftalilo), compuestos trimelíticos (incluyendo, pero no limitado a, trimelitato de trioctilo y trimelitato de tri-n-octil n-decilo), compuestos de isómeros ftálicos (incluyendo, pero no limitado a, isoftalato de dioctilo y tereftalato de dioctilo), compuestos ricinoleicos (incluyendo, pero no limitado a, recinoleato de metil acetilo y recinoleato de butil acetilo), compuestos de poliéster (incluyendo, pero no limitado a los productos de reacción de dioles seleccionados entre butanodiol, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, polietilenglicol, glicerol, diácidos seleccionados entre ácido adipico, ácido succínico, anhídrido succínico e hidroxidiácidos tales como el ácido hidroxisteárico, aceite de soja epoxidado, parafinas cloradas, ésteres de ácidos grasos clorados, compuestos de ácidos grasos, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes se pueden usar solos respectivamente o en combinaciones entre sí.

También se pueden añadir uno o más lubricantes a la composición polimérica. Los lubricantes normalmente se usan para reducir la adherencia a las superficies metálicas de procesamiento calientes y pueden incluir polietileno, aceites de parafina, y ceras de parafina en combinación con estearatos metálicos. Otros lubricantes incluyen ácido esteárico, ceras de amida, ceras de éster, carboxilatos metálicos, y ácidos carboxílicos. Los lubricantes por lo general se añaden a los polímeros en el intervalo del 0,1 % aproximadamente al 1 % aproximadamente en peso, en general del 0,7 % aproximadamente al 0,8 % aproximadamente en peso del compuesto. Los lubricantes sólidos se pueden calentar y fundir antes o durante el procesamiento de la mezcla.

40 La composición polimérica puede incluir uno o más tensioactivos. En general se usan tensioactivos para despolvar, lubricar, reducir la tensión superficial, y/o densificar. Ejemplos de tensioactivos incluyen, pero no están limitados a aceite mineral, aceite de ricino, y aceite de soja. Un tensioactivo de aceite mineral es el DRAKEOL 34, disponible en Penreco (Dickinson, Texas, EE.UU.). Los tensioactivos sólidos MAXSPERSE W-6000 y W-3000 están disponibles en Chemax Polymer Additives (Piedmont, Carolina del Sur, EE.UU.). Se pueden usar tensioactivos iónicos con valores de HLB que oscilan entre 2 aproximadamente y 16. Sus ejemplos incluyen TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 y Span 86.

50 Los tensioactivos aniónicos incluyen ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, y ácido oleico; jabones de ácidos grasos tales como sales de sodio o sales de potasio de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriores; sales de N-acil-N-metilglicina, sales de N-acil-N-metil-beta-alanina, sales del ácido N-acilglutámico, sales de ácidos de alquiléter polioxietileno carboxílicos, péptidos acilados, sales de ácidos alquilbencenosulfónicos, sales de ácidos alquilnaftalenosulfónicos, productos de policondensación de sales del ácido naftalenosulfónico-formalina, productos de policondensación de sales del ácido melaminasulfónico-formalina, sales de éster del ácido dialquilsulfosuccínico, disales de alquil sulfosuccinato, disales de ácidos de polioxietileno alquilsulfosuccínico, sales del ácido alquilsulfoacético, (sales del ácido alfa-olefinsulfónico, sales de N-acilmetiltaurina, dimetil-5-sulfoisofalato de sodio, aceite sulfatado, sales del ácido sulfúrico de ésteres de alcoholes superiores, sales del ácido sulfúrico de alquil éteres de polioxietileno, etoxisulfatos de alcoholes secundarios superiores, sales de polioxietileno alquil fenil éteres del ácido sulfúrico, monoglisulfato, sales de ésteres del ácido sulfúrico de alquilolamidas de ácidos grasos, sales de polioxietileno alquil éter del ácido fosfórico, sales de polioxietileno alquil fenil éter del ácido fosfórico, sales del ácido alquilsulfónico, óxido bistriceilsulfosuccinatos de alquilamina sódica, dioctilsulfosuccinato de sodio, dihexilsulfosuccinato sódico, dicitlohexilsulfosuccinato de sodio, diamilsulfosuccinato de sodio, diisobutilsulfosuccinato de sodio, polioxietanol alquilamin guanidina, hemi-ésteres de alcohol etoxilado y sulfosuccinato disódico, hemi-ésteres de nonilfenol etoxilado y sulfosuccinato disódico, isodecil sulfosuccinato disódico, N-octadecilsulfosuccinamida disódica, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamida tetrasódica, mono o didodecildifenil óxido disulfonatos disódicos, diisopropilnaftalenosulfonato de sodio, y productos

condensados neutralizados de naftalensulfonato de sodio.

Otro componente funcional opcional es una nanoarcilla o arcilla modificada orgánicamente. Existen varios tipos de arcillas usadas en composiciones poliméricas, que incluyen arcillas catiónicas o de una capacidad de intercambio de cationes media o elevada. La capacidad de intercambio de cationes en general se presenta como el número de miliequivalentes de base intercambiable que se pueden intercambiar por 100 g de arcilla. La capacidad de intercambio de cationes varía entre 50 aproximadamente y 150 aproximadamente dependiendo del tipo de arcilla. Los ejemplos de arcillas que se pueden modificar orgánicamente incluyen sepiolita, atapulgita, montmorillonitas, bentonitas, saponita y nentonita.

Las arcillas modificadas orgánicamente se conocen en la técnica y también se describen en la patente de Estados Unidos N° 2.531.440. Ejemplos incluyen arcilla de montmorillonita modificada con sales de amonio ternarias o cuaternarias. Las nanoarcillas están disponibles en el mercado en Southern Clay Products, Inc, de Gonzales, Texas, EE.UU. (tal como, pero no limitado a, CLOISITE®Na<sup>+</sup> (una montmorillonita natural), CLOISITE® 93A y 30B (una montmorillonita natural modificada con sales de amonio ternarias), y CLOISITE® 10A, 15A, 20A, y 25A (una montmorillonita natural modificada con sales de amonio cuaternario).

La arcilla de montmorillonita es el miembro más común de la familia esmectita de nanoarcillas. Las esmectitas tienen una morfología única, con unas dimensiones de rango nanométrico. La partícula de arcilla de montmorillonita con frecuencia se denomina plaqueta, que es una estructura de tipo laminar en la que las dimensiones en dos direcciones exceden con mucho el espesor de la partícula. La longitud y la anchura de las partículas oscilan entre 1,5 µm hasta unas pocas décimas de micrómetro. No obstante, el espesor es de sólo un nanómetro aproximadamente. Estas dimensiones producen relaciones de aspecto medias extremadamente elevadas (del orden de 200-500). Por otra parte, el tamaño de partícula y espesor pequeños significa que un solo gramo de arcilla puede contener más de un millón de partículas individuales.

La arcilla inicialmente comprende aglomerados de capas de plaquetas. La nanoarcilla pasa a ser útil a nivel comercial si se procesa en un intercalado, que separa (exfolia) las plaquetas en los aglomerados. En un intercalado, la arcilla se mezcla con un intercalado en condiciones que provocan que las plaquetas se separen y que el intercalado entre en los espacios entre las plaquetas. El intercalante con frecuencia es un compuesto químico orgánico o semi-orgánico capaz de introducirse en la galería de arcilla de montmorillonita y unirse a la superficie de las plaquetas. Por tanto, un intercalado es un complejo de arcilla-compuesto químico en el que el espaciado de la galería de arcilla se ha incrementado, debido al proceso de modificación de la superficie por la sustancia (el intercalante). Bajo las condiciones apropiadas de temperatura y cizallamiento, los aglomerados de plaquetas son capaces de exfoliar (separarse), permitiendo que el intercalante se introduzca entre ellos, los separe y los exfolie.

Las plaquetas se pueden exfoliar (separar) mediante diversos procesos. En un procedimiento de exfoliación, descrito en la patente de Estados Unidos N° 6.699.320, el proceso utiliza un dispersante para introducirse entre las capas de plaquetas de arcilla y separarlas. En este proceso, la arcilla se mezcla con un dispersante (por ejemplo, cera de ricino), y a continuación se calienta en el barril de un extrusor hasta una temperatura por encima del punto de fusión del dispersante (por ejemplo, 82 °C-104 °C, en el caso de la cera de ricino). A continuación la mezcla calentada se agita, por ejemplo, con un tornillo con paletas de profundidad. Este calentamiento y agitación dispersan las capas de plaquetas y deslaminan las plaquetas de las capas vecinas, permitiendo que las moléculas de dispersante se introduzcan entre las capas. Las capas se consideran "exfoliadas" cuando la separación entre las capas de plaquetas es lo suficientemente grande como para que ya no haya atracción suficiente entre las capas para que provoque el espaciado uniforme entre las capas.

En el proceso descrito en la patente de Estados Unidos N° 6.699.320, el tornillo dentro del extrusor saca la mezcla de arcilla-cera por una apertura del troquel de extrusión en forma de suspensión caliente. A continuación se usan dos rodillos cromados refrigerados para calandrar la mezcla hasta un espesor predeterminado que está determinado por el espaciado entre los rodillos. La mezcla se enfría para solidificar la cera. La mezcla de arcilla-cera a continuación se raspa de los rodillos y cae en forma de escamas sobre una cinta transportadora. Las escamas se pueden agitar para reducir adicionalmente su tamaño, y se pueden usar inmediatamente, o se pueden almacenar.

Debido al tamaño muy pequeño de las partículas de arcilla, las nanoarcillas son difíciles de manipular, y pueden plantear riesgos sanitarios. Por tanto a veces se procesan en "lotes maestros", en los que la arcilla se dispersa en una resina polimérica a una concentración elevada. A continuación las porciones de los lotes maestros se añaden en cantidades medidas a un polímero que no contiene nanoarcilla, para producir un polímero que contiene una cantidad precisa de la nanoarcilla.

Una arcilla de montmorillonita es la CLOISITE® 25A, que se puede obtener en Southern Clay Products de Gonzales, Texas, EE.UU. Una distribución típica de tamaño de partícula en seco de CLOISITE® 25A es 10 % inferior a 10 µm, 50 % inferior a 6 µm, y 90 % inferior a 13 µm.

Otras nanoarcillas se identifican en la patente de Estados Unidos N° 6.414.070 (Kausch y col.) y en las publicaciones de patente PCT N° WO 00/66657 y WO 00/68312.

Para la fabricación de artículos útiles, se crea una composición polimérica descrita en el presente documento a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino del termoplástico, pero por debajo del punto de descomposición de cualquiera de los principios de la composición. De manera alternativa, una composición de mezcla prefabricada de la presente invención se calienta simplemente hasta dicha temperatura. Dicho procesamiento se puede llevar a cabo usando cualquier técnica conocida en la materia usada para fabricar piezas, películas, láminas, fibras y espumas moldeadas por inyección.

Los artículos y productos fabricados con las composiciones poliméricas como las que se describen en el presente documento también se pueden someter a un tratamiento térmico después de su fabricación (por ejemplo, recocido) para mejorar las propiedades físicas (tales como la dureza) del artículo. Dichos métodos se describen en la publicación de patente PCT N° WO 2010/008445 (de Allen Padwa y Yelena Kann, que fue publicada en inglés el 21 de enero de 2010 y designada para Estados Unidos), y la solicitud internacional N° PCT/US09/069444 (de Yelena Kann, que fue presentada el 23 de diciembre de 1999 en inglés y designada para Estados Unidos).

Las composiciones poliméricas de la presente invención se pueden usar para crear, sin limitación, una amplia variedad de productos útiles, por ejemplo, productos automotrices, durables de consumo, de construcción, eléctricos, médicos, y de envasado. Por ejemplo, las composiciones poliméricas se pueden usar para fabricar, sin limitación, películas (por ejemplo, películas de envasado, películas agrícolas, películas de abono, control de la erosión, envolturas de pacas de heno, películas cortadas, envolturas de alimentos, envolturas de palés, envolturas protectoras de automóviles y aparatos, etc.), tees de golf, tapas y cierres, apoyos y estacas agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (por ejemplo, para tazas, platos, cajas, etc.), productos termoformados (por ejemplo, bandejas, contenedores, envases de yogur, macetas, boles, molduras, etc.), carcasas (por ejemplo, para artículos de electrónica, por ejemplo, teléfonos móviles, cajas de PDA, cajas de reproductores de música, cajas de ordenadores y similares), bolsas (por ejemplo, bolsas de basura, bolsas de supermercado, bolsas de alimentos, bolsas de abono, etc.), artículos de higiene (por ejemplo, pañales, productos de higiene femenina, productos para la incontinencia, toallitas desechables, etc.), recubrimientos para productos granulados (por ejemplo, fertilizantes granulados, herbicidas, pesticidas, semillas, etc.).

La invención se describirá con mayor detalle en los siguientes ejemplos, que no limitan el alcance de la invención definida por las reivindicaciones.

## Ejemplos

### Métodos de ensayo

#### A. Medición de la estabilidad térmica midiendo kD por DSC

Se pueden usar dos ensayos diferentes para evaluar la estabilidad térmica de lotes de polímero diferentes. El primer ensayo es el ensayo "kD". En este ensayo, una muestra polimérica (por ejemplo, 2 mg) se expone a 170 °C en una cámara de ensayo de DSC (por ejemplo, un TA Instrument Q-2000), y la muestra se calienta durante 0, 5 y 10 minutos. La copa de muestra enfriada se abre y la muestra se disuelve en cloroformo hasta la concentración necesaria para la cromatografía de exclusión molecular (GPC). La GPC se usa para medir los pesos moleculares medios  $M_w$ ,  $M_n$  y  $M_z$  de polímeros, en relación a un control de poliestireno de 900K.

Se representa la línea recta que se ajuste mejor entre el inverso del peso molecular medio en peso y el tiempo. La pendiente de esta recta es "kD", y esto proporciona una medida de la estabilidad térmica. Un número kD más pequeño se traduce en una mejor estabilidad térmica.

#### B. Medición de la estabilidad térmica mediante reometría capilar

La estabilidad térmica también se puede medir usando un ensayo de reometría capilar. En general los reómetros capilares se usan para medir la viscosidad en estado fundido de plásticos en función de la concentración de cizallamiento (por lo general entre 0,1 y 10.000  $s^{-1}$  aproximadamente). No obstante, medir la viscosidad fundida de polímeros de PHA es complicado, debido a que en las propias condiciones de ensayo se produce la reacción de degradación del peso molecular, que da lugar a una reducción de la viscosidad en función del tiempo de permanencia en estado fundido.

Este obstáculo se puede superar midiendo la viscosidad de fusión a diferentes tiempos de permanencia y extrapolando a tiempo cero (esto se describe en la norma ASTM D3835-08, Apéndice XI). En los ensayos usados en el presente documento, las mediciones se realizaron a 180 °C. El material se precalienta durante 240 segundos (4 minutos) antes de comenzar el ensayo, y se usa un troquel capilar de 0,75 mm de diámetro y 30 mm de longitud. La viscosidad aparente medida (como se calcula a partir de la presión y la concentración) disminuye al aumentar el tiempo de permanencia en el reómetro. Cuando la viscosidad aparente medida (a una concentración de cizallamiento aparente de 100  $s^{-1}$ ) se representa en función del tiempo, como otro indicador de la estabilidad térmica se usa la pendiente de esta línea recta que mejor se ajuste. Esta pendiente se conoce como "estabilidad de la viscosidad capilar". El número de la estabilidad de la viscosidad capilar es negativo, ya que la viscosidad disminuye



con el tiempo, y una magnitud más grande (es decir, un número más pequeño) corresponde a una estabilidad térmica más pobre. En otras palabras, es más deseable un número negativo más próximo a cero, y es menos deseable un número negativo más grande.

5 C. Medición de la estabilidad térmica mediante reometría torsión

10 La reología fundida de los polímeros de PHA también se puede medir usando reómetros torsionales. La viscosidad compleja medida a 0,25 rad/s se puede usar como medida adicional del peso molecular y de la estabilidad en estado fundido del polímero. Cuanto mayor es la viscosidad medida (a 0,25 rad/s), mayor es el peso molecular absoluto del fundido.

D. Medición de las impurezas de metales traza mediante ICP-MS

15 Se llevó a cabo el análisis de ICP-MS de los polvos de carbonato de calcio usando un Perkin Elmer Sciex Elan 6100. Las muestras de carbonato de calcio se disolvieron primero en una solución de HCl al 10 %. La solución se introdujo entonces en el instrumento de ICP-MS. Se llevó a cabo un barrido cuantitativo de 60 elementos sobre cada polvo de carbonato de calcio para determinar el contenido de metales traza. Los límites de detección para la mayoría de elementos fueron de 2 ppm.

20 Ejemplo 1. Análisis de ICP-MS de polvos de carbonato de calcio

25 En la tabla siguiente se resumen los resultados del análisis de ICP-MS de los polvos de carbonato de calcio de las marcas MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, EM FORCE<sup>®</sup> Bio, y OMYACARB<sup>®</sup>. La tabla muestra que los polvos de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> y carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio tienen un menor contenido total de metales traza, así como un menor contenido de magnesio, hierro, sodio, potasio y circonia que el carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL y UTF-FL.

Tabla 1. Resumen de los resultados de ICP-MS sobre polvos de carbonato de calcio  
Concentración (ppm)

Elemento	EM FORCE <sup>®</sup> Bio	Multiflex MM	UF-FL	UTF-FL
Sodio	66	130	713	681
Magnesio	1437	1069	3971	3428
Aluminio	78	209	393	383
Fósforo	195	38	47	<2
Potasio	18	36	300	260
Titanium	1320	1250	1345	1519
Manganeso	19	36	29	29
Hierro	447	139	587	735
Cobre	20	3	<2	3
Níquel	3	<2	<2	<2
Cinc	11	8	9	4
Arsénico	4	<2	<2	<2
Estroncio	188	<2	188	197
Bario	3	7	5	5
Plomo	<2	2	<2	<2
Cerio	<2	<2	3	4
Circonio	<2	<2	29	22
Total	3809	2927	7619	7270

30 Ejemplo 2: Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA, y producción de película que contiene carbonato de calcio de baja pureza

En este ejemplo, se prepararon tres formulaciones de polihidroxialcanoato, se sometieron a ensayo para su peso molecular, y se convirtieron en película.

35 La tabla siguiente muestra las composiciones de las tres mezclas. La primera no contiene carbonato de calcio, mientras que la segunda y la tercera contienen dos tipos diferentes de carbonato de calcio extraído/molido. El carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL es un carbonato de calcio molido que está recubierto. El carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL es un carbonato de calcio molido que no está recubierto.

40

Tabla 2. Formulaciones de polihidroxicarbonato que contienen carbonato de calcio de baja pureza

Formulación	1-1	1-2	1-3
Mezcla de PHA (% en peso)	97	87	87
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3
OMYACARB® UFT-FL (molido, recubierto)	0	10	0
OMYACARB® 3-FL (molido, sin recubrir)	0	0	10

5 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base (polímero) de ácido 3-hidroxitirato y ácido 4-hidroxitirato, y se había granulado.

10 Las formulaciones anteriores se convirtieron en gránulos usando un extrusor de doble tornillo de 27 mm MAXX Leistritz con el siguiente perfil de temperatura: 10 zonas ajustadas a 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se fijó en 50 libras/h y el extrusor se hizo funcionar a 150 rpm. Los datos del proceso de Leistritz para producir los gránulos anteriores se proporcionan en la siguiente tabla.

Tabla 3. Datos del proceso de Leistritz para formulaciones de polihidroxicarbonato que contienen carbonato de calcio de baja pureza.

Variable del proceso	Formulación 1-1 (control)	Formulación 1-2 (CaCO <sub>3</sub> recubierto)	Formulación 1-3 (CaCO <sub>3</sub> sin recubrir)
Velocidad (lbs/h)	50	50	50
RPM del tornillo	150	150	150
Temperatura de fusión (° C)	183	191	189
Presión de fusión (psi)	1465	1570	1495
Par de tornillo (%) Proceso de gránulo y película	27	28	27
Datos:			
Peso molecular (kg/mol)	408	429	442
Estabilidad de la viscosidad capilar	-0,13	-0,21	-0,17
Máxima velocidad de recogida que se puede conseguir	20	32	45

15 Se determinó que el peso molecular medio en peso ( $M_w$ ) (como se mide mediante GPC) para el polímero de control (Formulación 1-1) era de 408 kg/mol; se determinó que el  $M_w$  para la Formulación 2 y Formulación 3 era de 429 kg/mol y 442 kg/mol, respectivamente.

20 A continuación los gránulos se convirtieron en una película moldeada usando un extrusor RandCastle de 1/2 pulgada y un montaje de recogida usando el siguiente perfil de temperaturas: 360/355/350 °F en el extrusor y 335 °F en el adaptador y en el troquel. El extrusor se hizo funcionar a 25 rpm aproximadamente. La temperatura del rodillo de moldeo primario se ajustó a 55 °C aproximadamente. En estas condiciones, se aumentó la velocidad del rodillo de recogida (o la relación de extracción) hasta que se observó que la película comenzaba a adherirse, y se anotó la velocidad del rodillo de recogida. Se determinó que esta velocidad del rodillo de recogida era la "máxima velocidad de recogida que se puede conseguir".

30 La "máxima velocidad de recogida que se puede conseguir" se muestra en la tabla siguiente. La adición de carbonato de calcio OMYACARB® UFT-FL recubierto al 10 % provocó una mejora en la velocidad de procesamiento, en la que la máxima velocidad de recogida que se puede conseguir se incrementa en un 60 % con respecto a la formulación control. El rendimiento del carbonato de calcio sin recubrir fue incluso mejor. La adición del 10 % de carbonato de calcio OMYACARB® 3-FL provocó un incremento del 125 % en la máxima velocidad de recogida que se puede conseguir con respecto a la formulación control.

35 Esto demuestra claramente las ventajas de añadir carbonato de calcio a copolímeros de PHB en forma de mayores velocidades de línea y películas más delgadas. Por tanto, la adición de carbonato de calcio permite el funcionamiento de líneas de moldeo y de soplado de películas a concentraciones considerablemente superiores para producir películas más delgadas, que de lo contrario no sería posible.

40 No obstante, aunque la adición de estas dos calidades de carbonato de calcio mostró mejoras en el procesamiento de la película de moldeo, la estabilidad térmica de las composiciones se vio comprometida. También se midió la estabilidad de la viscosidad capilar como se mide mediante reometría capilar para las tres muestras y se muestra en la tabla anterior. La formulación que contiene carbonato de calcio recubierto OMYACARB® UFT-FL presentaba una estabilidad un 60 % peor aproximadamente con respecto a la formulación control, mientras que el carbonato de calcio sin recubrir OMYACARB® 3-FL presentaba una estabilidad un 30 % peor aproximadamente con respecto a la

formulación control.

Por tanto, aunque los carbonatos de calcio de baja pureza pueden proporcionar ciertas ventajas de procesamiento (en particular, en películas en forma de velocidad de línea), su adición a formulaciones de polihidroxialcanoato es a costa de una peor estabilidad térmica.

Ejemplo 3. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA, y producción de película que contiene carbonato de calcio de baja y alta pureza

Este ejemplo examina los efectos de los carbonatos de calcio de baja pureza frente a carbonatos de calcio de alta pureza sobre la velocidad de línea y la estabilidad en estado fundido. Se prepararon siete formulaciones poliméricas que contienen carbonato de calcio, y se exponen en la tabla siguiente. En estas formulaciones, los carbonatos de calcio de baja pureza son el carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL, carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL y carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL (Omya Inc, Proctor, Vermont, EE.UU.). Los carbonatos de calcio de alta pureza son los carbonatos de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonatos de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonatos de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> y carbonatos de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup> (de Specialty Minerals Inc, Bethlehem, PA, EE.UU.).

Tabla 4. Formulaciones de PHA que contienen carbonato de calcio de baja y alta pureza.

Formulación	2-1	2-2	2-3	2-4	2-5	2-6	2-7	2-8
Mezcla de PHA (% en peso)	86	76	76	76	76	76	76	76
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Lote maestro deslizante/antibloqueo (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85
OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL	-	10	-	-	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> (% en peso)								
CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UF-FL (% en peso)	-	-	10	-	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UFT-FL (% en peso)	-	-	-	10	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> EM FORCE <sup>®</sup> Bio % en peso)	-	-	-	-	10	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM <sup>®</sup> (% en peso)	-	-	-	-	-	10	-	-
CaCO <sub>3</sub> ULTRA-PFLEX <sup>®</sup> (% en peso)	-	-	-	-	-	-	10	-
CaCO <sub>3</sub> THIXO-CARB <sup>®</sup> 500 (% en peso)	-	-	-	-	-	-	-	10

En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina polimérica base de ácido 3-hidroxitirato y ácido 4-hidroxitirato, y se había granulado. El lote maestro deslizante/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20 % en peso), tierra de diatomeas (15 % en peso), y lote maestro de nucleante (3 % en peso), granulado en PHA (62 % en peso). El peróxido usado fue Triganox T117 (Akzo Nobel), que se disolvió en el plastificante CITROFLEX<sup>®</sup> A4 antes de ser bombeado al extrusor de composición.

Las mezclas anteriores se produjeron usando un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm con el siguiente perfil de temperatura: Diez zonas ajustadas a 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se fijó en 85 libras/h y el extrusor se hizo funcionar a 130 rpm. La temperatura de fusión estaba en el intervalo 190-199 °C mientras que la presión de fusión estaba en el intervalo de 1744 a 2062 psi para la serie anterior.

Las mezclas anteriores se procesaron en películas de moldeo usando un extrusor Killion de 1,25 pulgadas equipado con un troquel colgante de 10 pulgadas con el rodillo de moldeo primario calentado a 55 °C aproximadamente. El extrusor se hizo funcionar a 35 rpm aproximadamente con las zonas del extrusor y del troquel ajustadas a 360/355/345/340/330 °F. Bajo estas condiciones, la velocidad de línea de película de moldeo se incrementó lentamente hasta que se produjo el comienzo de la adherencia, y se anotó la "máxima velocidad de recogida que se puede obtener" como para el Ejemplo 3, más arriba. Esto proporcionó una buena clasificación del rendimiento de procesamiento de las diversas calidades de carbonato de calcio en el procesamiento de películas de moldeo. También se midió la resistencia a la tracción de las películas en la dirección de la máquina (DM).

Los resultados se muestran en la tabla siguiente.

Tabla 5. Comparación de la velocidad y la estabilidad de línea en formulaciones de PHA que contienen carbonatos de calcio de baja y alta pureza

Formul.	Carbonato de Calcio	Velocidad máx. de captación (pies/min)	% de cambio en la velocidad máx. de absorción	Estabilidad de la viscosidad capilar	% Cambio en la estabilidad de la viscosidad	Resistencia a la tracción de la película a lo largo de DM (MPa)
2-1	ninguno	13	-	-0,14	-	24,8
2-2	CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL	28	+ 115 %	-0,18	29 % peor	21,6
2-3	CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UF-FL	28	+ 115 %	-0,19	36 % peor	21,5
2-4	CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UFT-FL	28	+ 115 %	-0,19	36 % peor	21,5
2-5	CaCO <sub>3</sub> EM FORCE <sup>®</sup> Bio	31	+ 138 %	-0,14	Sin cambios	22,2
2-6	CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM <sup>®</sup>	55	+ 323 %	-0,09	36 % mejor	19,8
2-7	CaCO <sub>3</sub> ULTRA-PFLEX <sup>®</sup>	55	+ 323 %	-0,15	7 % peor	19,6
2-8	CaCO <sub>3</sub> THIXO-CARB <sup>®</sup> 500	24	+ 85 %	-0,15	7 % peor	21,7

5 Los tres carbonatos de baja pureza (los carbonatos de calcio OMYACARB) mostraron mejoras similares en la velocidad de procesamiento, pero también con caídas similares en la estabilidad. La resistencia a la tracción también se vio comprometida en diferentes grados.

10 Aunque todos los carbonatos de calcio (baja y alta pureza) mostraron mejoras considerables en las velocidades de línea de procesamiento, las calidades de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> y carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> eran excepcionales en términos de la máxima velocidad de línea que se puede obtener.

15 En particular, las calidades de carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio y carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> resultaron impresionantes en su capacidad tanto para incrementar la velocidad de línea como para no presentar ningún efecto negativo sobre la estabilidad térmica. De forma sorprendente, la adición de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> mejoró la estabilidad. La adición de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> no sólo permite que se consigan velocidades de línea muy elevadas, sino que también mejora la estabilidad térmica inherente del polímero.

20 Estos resultados muestran que aunque todos los carbonatos de calcio mostraban mejoras en las velocidades de línea, solo ciertos carbonatos de calcio (de alta pureza) mejoraban la velocidad de línea sin efectos negativos importantes sobre la estabilidad.

Ejemplo 4. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA que contienen carbonato de calcio de baja y alta pureza

25 En este ejemplo, se prepararon tres mezclas de PHA, que tienen las formulaciones expuestas en la tabla siguiente.

Tabla 6. Formulaciones de mezclas de PHA que contienen carbonato de calcio molido o precipitado

Formulación	2-1	3-1	3-2
Mezcla de PHA (% en peso)	86	81	81
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3
Lote maestro deslizante/antibloqueo (% en peso)	3	3	3
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	7,85	7,85	7,85
CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UF-FL (% en peso)	-	5	-
CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM <sup>®</sup> (% en peso)	-	-	5
Estabilidad capilar en estado fundido	-0,14	-0,18	-0,09
% de cambio en la estabilidad de la viscosidad	-	- 29 %	+ 38 %

30 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiratoico y ácido 4-hidroxitiratoico, y se había granulado. El lote maestro deslizante/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20 % en peso), tierra de diatomeas (15 % en peso), y lote maestro de nucleante (3 % en peso), granulado en PHA (62 % en peso). El peróxido usado fue Triganox T117 (Akzo Nobel), que se disolvió en el plastificante CITROFLEX<sup>®</sup> A4 antes de ser bombeado al extrusor de composición.

35 Las mezclas anteriores se produjeron usando un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm con el siguiente perfil de temperatura: 10 zonas ajustadas a 175/175/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de

extrusión se fijó en 85 libras/h y el extrusor se hizo funcionar a 150 rpm. La temperatura de fusión estaba en el intervalo 187-197 °C mientras que la presión de fusión estaba en el intervalo de 2072-2352 psi para la serie anterior.

5 Se midió la estabilidad de la viscosidad capilar para los tres tipos de gránulos. La estabilidad de fusión capilar de la muestra control, Formulación 2-1, es de -0,14 aproximadamente. Cuando la composición de la muestra control se ajusta para que incluya algo de carbonato de calcio OMYACARB® UF-FL, la estabilidad de la viscosidad capilar varía hasta -0,18. En otras palabras, la estabilidad térmica de la composición empeora (en un 29 % aproximadamente) cuando se añade carbonato de calcio OMYACARB® UF-FL. No obstante, si en lugar del carbonato de calcio OMYACARB® UF-FL, se añade aproximadamente la misma cantidad del carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®  
10 (como en la Formulación 3-2), la estabilidad de la viscosidad capilar mejora de facto cuando se compara con el control; la estabilidad de la viscosidad capilar medida de la muestra de la Formulación 3-2 fue de -0,09 aproximadamente, una mejora del 38 % aproximadamente.

15 Este es otro ejemplo que muestra que aunque la adición de algo de carbonato de calcio mejorará las características de procesamiento de la película de copolímeros de PHB, sólo los carbonatos de calcio con bajos niveles de impurezas traza preservarán (o incluso mejorarán) la estabilidad térmica en estado fundido del polímero.

Ejemplo 5. Producción y ensayo de gránulos de polímeros de PHA que contienen diferentes niveles de carbonato de calcio de alta pureza  
20

En este ejemplo, se produjeron una serie de mezclas con la composición siguiente:

Tabla 7. Formulaciones de mezclas de PHA que contienen niveles variables de carbonato de calcio precipitado

Formulación	4-1	4-2	4-3	4-4	4-5
Mezcla de PHA (% en peso)	97	92	87	92	87
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3	3
CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM® (% en peso)	-	5	10	-	-
CaCO <sub>3</sub> EM FORCE® Bio (% en peso)	-	-	-	5	10
kD	3,5E-08	3,2E-08	3,2E-08	3,5E-08	2,8E-08
Estabilidad de la viscosidad capilar	-0,22	-0,11	-0,10	-0,24	-0,30

25 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitbutirato-co-4-hidroxitbutirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, y se había granulado.

30 Las mezclas anteriores se produjeron usando un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm con el siguiente perfil de temperatura: 10 zonas ajustadas a 175/175/170/170/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se fijó en 60 libras/h y el extrusor se hizo funcionar a 100 rpm. La temperatura de fusión estaba en el intervalo 207-210 °C mientras que la presión de fusión estaba en el intervalo de 1935-2187 psi para la serie anterior.

35 La estabilidad de la viscosidad capilar de la muestra control, Formulación 4-1, es de -0,22 aproximadamente. En consonancia con los resultados del Ejemplo 3, EM FORCE® Bio tenía poco efecto negativo sobre la estabilidad. Sin embargo, cuando la composición de la muestra de control se ajustó para que incluyese algo de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®, la estabilidad de la viscosidad capilar cambió hasta -0,10 aproximadamente, reflejando una gran mejora en la estabilidad térmica.

40 Ejemplo 6. Efecto de diversos carbonatos de calcio en el moldeo por inyección

45 Se obtuvieron muestras de carbonato de calcio de alta y baja pureza y con diversos tamaños de partícula y tratamientos superficiales de Specialty Mineral Inc. y Omya. Estos incluían carbonato de calcio ULTRA-PFLEX®, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®, carbonato de calcio EM FORCE® Bio, carbonato de calcio OMYACARB® 3-FL, carbonato de calcio OMYACARB® UF-FL, y carbonato de calcio OMYACARB® UFT-FL.

50 Las formulaciones con estos carbonatos de calcio y otros aditivos convencionales que incluyen un agente de liberación del molde, plastificante y agente de nucleación, se compusieron en un extrusor de doble tornillo Leistritz de 27 mm. Un perfil de temperatura típico de la configuración de barril, desde la tolva hasta el troquel, es de 175 °C/175 °C/175 °C/175 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C, con una velocidad del tornillo de 100 rpm y un rendimiento a 40 libras por hora.

55 Se llevó a cabo el moldeo por inyección en un Roboshot α-50C (FANUC Ltd., Japón) con un volumen de barril a volumen de inyección de 2 aproximadamente, en donde la temperatura de fusión se controló a 170 °C ajustando la configuración de la temperatura del barril y las rpm del tornillo. Se usó un molde ASTM convencional tanto con una barra de tracción como con una barra Izod. Se observó la marca de partición cargando el molde al 50 % de la presión de inyección máxima.

Las propiedades de tensión se midieron en un sistema de ensayo de una sola columna Instron 3345 (Instron, Norwood, MA, EE.UU.) de acuerdo con la norma ASTM D638-08, y se midió la resistencia al impacto Izod de acuerdo con la norma ASTM D256-06 A. Se midió la estabilidad en estado fundido en un reómetro capilar de acuerdo con la norma ASTM D3835-08.

5 Los dos carbonatos de calcio precipitados ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> y MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> se compararon en moldeo por inyección. Las formulaciones preparadas y los resultados obtenidos se proporcionan en la siguiente tabla.

Tabla 8. Comparación de dos carbonatos de calcio precipitados

Formulación	5-1	5-2	5-3	5-4	5-5	5-6	5-7
Mezcla de PHA (% en peso)	89,7	84,7	75,7	89,7	84,7	75,7	94,7
Acrowax (% en peso)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0	2,0	3,0
CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM <sup>®</sup> (% en peso)	5,0	10,0	20,0	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> ULTRA-PFLEX <sup>®</sup> (% en peso)	-	-	-	5,0	10,0	20,0	-
Presión de inyección máxima (0,5 IPS)	9400	9400	9200	10200	9100	8800	9600
Presión de inyección máxima (3 IPS)	12950	12800	12500	12500	12600	12300	12900
Presión de inyección máxima (6 IPS)	14200	14600	14200	14200	14200	14000	14500
Marca de partición, clasificación (1 = mejor, 8 = peor)	3	2	1	5	7	8	6
Viscosidad a 1000 s <sup>-1</sup> (Pa·s)	298	347	256	306	388	273	332
Viscosidad a 300 s <sup>-1</sup> (Pa·s)	703	844	701	855	980	850	853
Viscosidad a 100 s <sup>-1</sup> (Pa·s)	1777	2277	1886	2670	2693	2197	1819
Estabilidad de la viscosidad capilar	-0,06	-0,09	-0,13	-0,12	-0,13	-0,25	-0,04
Módulo de tracción, MPa	1914,0	2089,6	2353,7	1895,5	2065,9	2451,6	1787,3
Esfuerzo de tracción a fluencia, MPa	31,9	31,2	30,4	31,6	30,6	29,3	32,3
Deformación por tracción a fluencia, %	10,1	8,2	5,4	10,1	8,0	4,4	11,8
Esfuerzo de tracción hasta rotura, MPa	27,6	28,0	28,2	27,8	26,8	25,8	28,8
Deformación por tracción hasta rotura, %	19,4	12,7	7,1	17,6	13,6	6,5	19,4
Izod (ft-lb/in)	0,53	0,50	0,50	0,61	0,53	0,50	0,70

10 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitbutirato-co-4-hidroxitbutirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, y se había granulado.

15 Con el incremento de la concentración de MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> hasta un 20 %, hay una disminución constante de la marca de partición; sin embargo, para ULTRA-PFLEX<sup>®</sup>, sólo a una baja concentración del 5 % aproximadamente, hay una ligera disminución de la marca de partición. Por encima de esta concentración, el grado de la marca de partición empeora.

20 Con respecto a la estabilidad de la viscosidad capilar, con la adición de los dos carbonatos de calcio hay una tendencia a la disminución de la estabilidad de la viscosidad capilar. Las formulaciones que contienen ULTRA-PFLEX<sup>®</sup>, un carbonato de calcio precipitado recubierto, tenían peor estabilidad de la viscosidad capilar que las preparadas con MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, un carbonato de calcio precipitado sin recubrir.

25 Con la adición de carbonato de calcio, el módulo de tracción aumenta, pero no tanto como lo observado con la adición de talco (datos no mostrados). La resistencia a la tracción se redujo ligeramente, y las propiedades de impacto (elongación y resistencia al impacto de Izod) se vieron afectadas negativamente.

Ejemplo 7. Comparación de carbonato de calcio recubierto o sin recubrir en moldeo por inyección.

30 En este ejemplo, se comparó MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> en profundidad con otros carbonatos de calcio, incluyendo EM FORCE<sup>®</sup> Bio, OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL, OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL y OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL. Las formulaciones preparadas y los resultados obtenidos se resumen en la siguiente tabla.

35

Tabla 9. Formulaciones de carbonato de calcio molido recubierto o sin recubrir, o carbonato precipitado en moldeo por inyección.

Formulación	6-1	6-2	6-3	6-4	6-5	6-6
Mezcla de PHA	100	100	100	100	100	100
Acrowax concentrado (50 % en PHA)	1	1	1	1	1	1
CITROFLEX <sup>®</sup> A4	3	3	3	3	3	3
Lote maestro de nucleante	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM <sup>®</sup>	-	-	-	-	12	-
CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UFT-FL	-	-	-	12	-	-
CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> UF-FL	-	-	12	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL	-	12	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> EM FORCE <sup>®</sup> Bio	12	-	-	-	-	-
Talco	13	13	13	13	13	12
Presión de inyección máxima (psi)	13175	13500	13700	13400	13600	13100
Marca de partición, clasificación (1 = mejor, 5 = peor)	3	2	3	4	1	5
Viscosidad a 100 s <sup>-1</sup> (Pa·s)	1438	1636	1613	1796	1521	2021
Estabilidad de fusión	-0,034	-0,055	-0,060	-0,072	-0,061	-0,062
Módulo de tracción, MPa	2353	2592	2828	2440	2594	2018
Esfuerzo de tracción a fluencia, Mpa	30,0	27,2	27,9	27,8	27,4	28,6
Deformación por tracción a fluencia, %	9,2	6,8	6,0	7,3	6,1	10,8
Esfuerzo de tracción hasta rotura, Mpa	25,8	23,3	24,2	24,6	25,8	25,9
Deformación por tracción hasta rotura, %	14,6	13,8	9,3	11,6	8,1	15,5
Izod (ft-lb/in)	0,74	0,62	0,68	0,77	0,64	0,97

5 En la tabla anterior, el PHA final es poli(hidroxibutirato 3-hidroxibutirato-co-4) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado.

10 Se encontró que a 12 phr de carga, todos los carbonatos de calcio en esta serie eran eficaces en la reducción de la marca de partición, pero los carbonatos de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> fueron los más eficaces, seguidos de los carbonatos de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL, y los carbonatos de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL y los carbonatos de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio. Por estabilidad de fusión, los carbonatos de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL parecían disminuir algo la estabilidad de fusión, mientras que otros tipos permanecieron igual o ligeramente mejor.

15 Las propiedades de impacto se redujeron ligeramente en todos los casos, pero EM FORCE<sup>®</sup> Bio pareció al que menos afectaba esta propiedad.

20 Estos resultados muestran que mediante el uso de carbonato de calcio con bajo contenido de metales traza, es posible añadir el carbonato de calcio como aditivo a formulaciones poliméricas de PHA y obtener los beneficios de un mejor procesamiento, mientras se minimizan los efectos secundarios perjudiciales asociados más habitualmente al uso de carbonato de calcio.

Ejemplo 8. Comparación de carbonato de calcio recubierto y sin recubrir en moldeo por inyección.

25 En este ejemplo, se compararon en profundidad los efectos del carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio y carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> sobre la marca de partición. Las formulaciones preparadas se enumeran en la tabla siguiente.

Tabla 10. Formulaciones de moldeo por inyección que contienen carbonato de calcio recubierto y sin recubrir de alta pureza.

Formulación	7-1	7-2	7-3	7-4	7-5	7-6
Mezcla de PHA	100	100	100	100	100	100
Acrowax concentrado (50 % en PHA)	1	1	1	1	1	1
CITROFLEX <sup>®</sup> A4	4	4	4	-	-	4
Lote maestro de nucleante 1	6,6	6,6	6,6	-	-	6,6
Lote maestro de nucleante 2	-	-	-	6	6	-
Talco	16	16	16	16	16	16
CaCO <sub>3</sub> EM FORCE <sup>®</sup> Bio	14	-	-	14	-	14
CaCO <sub>3</sub> MULTIFLEX-MM <sup>®</sup>	-	-	14	-	14	-

Marca de partición, clasificación (1 = mejor, 5 = peor)	2	5	1	3	1	2
---	---	---	---	---	---	---

5 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El "lote maestro de nucleante 1" era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y se había granulado. El "lote maestro de nucleante 2" era una suspensión del 33 % de ácido cianúrico molido en CITROFLEX® A4.

10 Se comparó la marca de partición a presiones de carga del 50 %. La primera y la última formulación eran idénticas, con el fin de demostrar la repetibilidad. Se incluyeron dos lotes maestros de nucleantes para descubrir cualquier interacción entre los métodos de composición de nucleantes y los carbonatos de calcio. Como se muestra en las clasificaciones de la marca de partición en la tabla anterior, el uso de dos técnicas de composición diferentes no tuvo ningún impacto en la clasificación de la marca de partición cuando se usa MULTIFLEX-MM®. Sin embargo, cuando el carbonato de calcio usado fue EM FORCE® Bio, se observó menos marca de partición cuando el nucleante usado fue el lote maestro 1, que es ácido cianúrico compuesto en una resina de polímero base.

15 Se puede ver claramente que la adición de cualquiera de los dos, carbonato de calcio EM FORCE® Bio o carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®, redujo la marca de partición con respecto a la formulación de control (Formulación 7-2). Pero el carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® fue consistentemente mejor que el carbonato de calcio EM FORCE® Bio en la reducción de la marca de partición, en las formulaciones con el lote maestro de nucleante 1 (carbonato de calcio EM FORCE® Bio en la Formulación 7-1 frente a carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® en la Formulación 7-3) y con el lote maestro de nucleante 2 (carbonato de calcio EM FORCE® Bio en la Formulación 7-4 frente a carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® en la Formulación 7-5).

25 Ejemplo 9. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA, y producción de películas que contienen carbonato de calcio de baja y alta pureza

30 Los carbonatos de calcio se pueden usar para incrementar la velocidad de línea cuando se fabrica la película, y mantener o incrementar la estabilidad térmica del polímero durante el procesamiento. Por ejemplo, se puede usar carbonato de calcio EM FORCE® Bio, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX® o carbonato de calcio THIXO-CARB® (de Specialty Minerals Inc, Bethlehem, PA, EE.UU.). Estos carbonatos de calcio tienden a ser más puros y tienen una distribución de tamaño de partículas más estrecha, en relación con otros carbonatos de calcio.

Tabla 11. Formulaciones de PHA que contienen carbonato de calcio precipitado

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla de PHA (% en peso)	76	76	76	76	81	81	81	81
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Lote maestro deslizante/antibloqueo (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CITROFLEX® A4 (% en peso)	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85
Carbonato de calcio EM FORCE® Bio (% en peso)	10	-	-	-	5	-	-	-
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® (% en peso)	-	10	-	-	-	5	-	-
Carbonato de calcio ULTRA-PFLEX® (% en peso)	-	-	10	-	-	-	5	-
Carbonato de calcio THIXO-CARB® 500 (% en peso)	-	-	-	10	-	-	-	5

35 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y granulado. El lote maestro deslizante/antibloqueo puede ser una mezcla de erucamida (20 % en peso), tierra de diatomeas (15 % en peso), y lote maestro de nucleante (3 % en peso), granulado en PHA (62 % en peso). El peróxido usado puede ser Triganox T117 (Akzo Nobel), que se puede disolver en el plastificante CITROFLEX® A4 antes de ser bombeado en el extrusor de composición.

40 Las mezclas anteriores se pueden producir usando, por ejemplo, un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm usando, por ejemplo, el siguiente perfil de temperatura: Diez zonas ajustadas a 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se puede ajustar a 85 libras/h y el extrusor se puede hacer funcionar a 130 rpm.

45 Las mezclas anteriores se pueden procesar en película fundida usando, por ejemplo, un extrusor Killion de 1,25 pulgadas equipado con un troquel colgante de 10 pulgadas con el rodillo de moldeo primario calentado a 55 °C aproximadamente. El extrusor se puede hacer funcionar a 35 rpm aproximadamente con las zonas del extrusor y el troquel ajustadas a 360/355/345/340/330 °F.



Los carbonatos de calcio precipitados se pueden usar de esta manera para incrementar la velocidad de línea, y mantener, o (en el caso del carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>) mejorar la estabilidad térmica del polímero.

5 Ejemplo 10. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA, y producción de películas que contienen carbonato de calcio de baja y alta pureza

10 Se pueden usar carbonatos de calcio precipitados para incrementar la velocidad de línea cuando se fabrica la película, y mantener o incrementar la estabilidad térmica del polímero durante el procesamiento. Por ejemplo, se puede usar carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> o carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup> (de Specialty Minerals Inc, Bethlehem, PA, EE.UU.). Los carbonatos de calcio precipitados tienden a ser más puros y tienen una distribución de tamaño de partículas más estrecha, con respecto a los carbonatos de calcio molidos.

Tabla 12. Formulaciones de PHA que contienen carbonato de calcio precipitado

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla de PHA (% en peso)	76	76	76	76	81	81	81	81
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Lote maestro deslizante/antibloqueo (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85
Carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	10	-	-	-	5	-	-	-
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM <sup>®</sup> (% en peso)	-	10	-	-	-	5	-	-
Carbonato de calcio ULTRA-PFLEX <sup>®</sup> (% en peso)	-	-	10	-	-	-	5	-
Carbonato de calcio THIXO-CARB <sup>®</sup> 500 (% en peso)	-	-	-	10	-	-	-	5

15 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitbutirato-co-4-hidroxitbutirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, y granulado. El lote maestro deslizante/antibloqueo puede ser una mezcla de erucamida (20 % en peso), tierra de diatomeas (15 % en peso), y lote maestro de nucleante (3 % en peso), granulado en PHA (62 % en peso). El peróxido usado puede ser Triganox T117 (Akzo Nobel), que se puede disolver en el plastificante CITROFLEX<sup>®</sup> A4 antes de ser bombeado en el extrusor de composición.

25 Las mezclas anteriores se pueden producir usando, por ejemplo, un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm usando, por ejemplo, el siguiente perfil de temperatura: Diez zonas ajustadas a 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se puede ajustar a 85 libras/h y el extrusor se puede hacer funcionar a 130 rpm.

30 Las mezclas anteriores se pueden procesar en película fundida usando, por ejemplo, un extrusor Killion de 1,25 pulgadas equipado con un troquel colgante de 10 pulgadas con el rodillo de moldeo primario calentado a 55 °C aproximadamente. El extrusor se puede hacer funcionar a 35 rpm aproximadamente con las zonas del extrusor y el troquel ajustadas a 360/355/345/340/330 °F.

35 Los carbonatos de calcio precipitados se pueden usar de esta manera para incrementar la velocidad de línea, y mantener, o (en el caso del carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>) mejorar la estabilidad térmica del polímero.

Ejemplo 11. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA, y producción de películas de carbonato de calcio de alta pureza

40 Se pueden usar carbonatos de calcio precipitados para incrementar la velocidad de línea cuando se fabrica la película, y mantener o incrementar la estabilidad térmica del polímero durante el procesamiento. Por ejemplo, se puede usar carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> o carbonato de calcio THIXO-CARB<sup>®</sup> (de Specialty Minerals Inc, Bethlehem, PA, EE.UU.). Los carbonatos de calcio precipitados tienden a ser más puros y tienen una distribución de tamaño de partículas más estrecha, con respecto a los carbonatos de calcio molidos.

Tabla 13. Formulaciones de PHA que contienen carbonato de calcio de alta pureza.

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8
Mezcla de PHA (% en peso)	76	76	76	76	81	81	81	81
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Lote maestro deslizante/antibloqueo (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15	0,15

CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85	7,85
Carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	10	-	-	-	5	-	-	-
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM <sup>®</sup> (% en peso)	-	10	-	-	-	5	-	-
Carbonato de calcio ULTRA-PFLEX <sup>®</sup> (% en peso)	-	-	10	-	-	-	5	-
Carbonato de calcio THIXO-CARB <sup>®</sup> 500 (% en peso)	-	-	-	10	-	-	-	5

5 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro deslizante/antibloqueo puede ser una mezcla de erucamida (20 % en peso), tierra de diatomeas (15 % en peso), y lote maestro de nucleante (3 % en peso), granulado en PHA (62 % en peso). El peróxido usado puede ser Triganox T117 (Akzo Nobel), que se puede disolver en el plastificante CITROFLEX<sup>®</sup> A4 antes de ser bombeado en el extrusor de composición.

10 Las mezclas anteriores se pueden producir usando, por ejemplo, un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm usando, por ejemplo, el siguiente perfil de temperatura: Diez zonas ajustadas a 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se puede ajustar a 85 libras/h y el extrusor se puede hacer funcionar a 130 rpm.

15 Las mezclas anteriores se pueden procesar en película fundida usando, por ejemplo, un extrusor Killion de 1,25 pulgadas equipado con un troquel colgante de 10 pulgadas con el rodillo de moldeo primario calentado a 55 °C aproximadamente. El extrusor se puede hacer funcionar a 35 rpm aproximadamente con las zonas del extrusor y el troquel ajustadas a 360/355/345/340/330 °F.

20 Los carbonatos de calcio precipitados se pueden usar de esta manera para incrementar la velocidad de línea, y mantener, o (en el caso del carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>) mejorar la estabilidad térmica del polímero.

25 Ejemplo 12. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA que contienen diferentes niveles de carbonato de calcio de alta pureza

También se pueden producir gránulos para la fabricación de películas, donde los gránulos contienen diferentes niveles de carbonato de calcio precipitado. Dichas formulaciones de película se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 14. Formulaciones de mezclas de PHA que contienen diferentes niveles de carbonato de calcio precipitado.

Formulación	1	2	3	4	5
Mezcla de PHA (% en peso)	97	92	87	92	87
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3	3
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM <sup>®</sup> (% en peso)	-	5	10	-	-
Carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	-	-	-	5	10

30 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y granulado.

35 Las mezclas anteriores se pueden producir, por ejemplo, usando un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm usando, por ejemplo, el siguiente perfil de temperatura: 10 zonas ajustadas a 175/175/170/170/170/165/165/165/160/160 °C. La concentración de extrusión se puede ajustar a 60 libras/hora y el extrusor se puede hacer funcionar a 100 rpm.

40 En dichas formulaciones, el carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio tendrá poco efecto negativo sobre la estabilidad. Sin embargo, en aquellas formulaciones que contengan algo de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, la estabilidad de la viscosidad capilar cambiará para reflejar una mejora en la estabilidad térmica.

Ejemplo 13. Carbonatos de calcio de alta pureza en moldeo por inyección

45 Se pueden usar muestras de carbonatos de calcio molidos y precipitados con diversos tamaños de partícula y tratamientos superficiales en las formulaciones de moldeo por inyección. Estos incluyen, pero no están limitados a, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup>, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup>, carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio, carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL, carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UF-FL, y carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> UFT-FL. Las formulaciones ilustrativas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 15. Comparación de dos carbonatos de calcio de alta pureza.

Formulación	1	2	3	4	5	6	7
Mezcla de PHA (% en peso)	89,7	84,7	75,7	89,7	84,7	75,7	94,7
Acrowax (% en peso)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3

CITROFLEX® A4 (% en peso)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0	2,0	3,0
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® (% en peso)	5,0	10,0	20,0	-	-	-	-
Carbonato de calcio ULTRA-PFLEX® (% en peso)		-	-	5,0	10,0	20,0	-

En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y granulado.

5 Las formulaciones de moldeo por inyección con estos carbonatos de calcio y otros aditivos convencionales que incluyen agente de liberación del molde, plastificante y agente de nucleación, se pueden componer, por ejemplo, en un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm. Un perfil de temperatura típico de la configuración del barril, desde la tolva hasta el troquel, puede ser de 175 °C/175 °C/175 °C/175 °C/175 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C, con una velocidad de tornillo de 100 rpm y un rendimiento de 40 libras por hora.

10 El moldeo por inyección se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un Roboshot α-50C (FANUC Ltd, Japón) con un volumen de barril a volumen de inyección de 2 aproximadamente, en donde la temperatura de fusión se controla a 170 °C aproximadamente ajustando la configuración de la temperatura del barril y las rpm del tornillo. Se puede observar la marca de partición cargando el molde al 50 % de la presión de inyección máxima.

15 La adición de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® hasta un 20 % muestra una disminución constante de la marca de partición; el carbonato de calcio ULTRA-PFLEX® debe presentar la mejor disminución de la marca de partición a una concentración del 5 % aproximadamente.

20 Ambos carbonatos de calcio también deberían mostrar una tendencia a reducir la estabilidad de la viscosidad capilar.

25 Con la adición de carbonato de calcio, el módulo de tracción se puede incrementar, pero no tanto como lo observado con la adición de talco.

Ejemplo 14. Diversos carbonatos de calcio en moldeo por inyección

30 Se pueden usar muestras de carbonatos de calcio molidos y precipitados con diversos tamaños de partícula y tratamientos superficiales en las formulaciones de moldeo por inyección. Estos incluyen, pero no están limitados a, carbonato de calcio ULTRA-PFLEX®, carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®, carbonato de calcio EM FORCE® Bio, carbonato de calcio OMYACARB® 3-FL, carbonato de calcio OMYACARB® UF-FL, y carbonato de calcio OMYACARB® UFT-FL. Las formulaciones ilustrativas se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 16 Comparación de dos carbonatos de calcio de alta pureza.

Formulación	1	2	3	4	5	6	7
Mezcla de PHA (% en peso)	89,7	84,7	75,7	89,7	84,7	75,7	94,7
Acrowax (% en peso)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
CITROFLEX® A4 (% en peso)	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3,0	3,0	2,0	3,0	3,0	2,0	3,0
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® (% en peso)	5,0	10,0	20,0	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio ULTRA-PFLEX® (% en peso)		-	-	5,0	10,0	20,0	-

40 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y granulado.

45 Las formulaciones de moldeo por inyección con estos carbonatos de calcio y otros aditivos convencionales que incluyen agente de liberación del molde, plastificante y agente de nucleación, se pueden componer, por ejemplo, en un extrusor de doble tornillo MAXX Leistritz de 27 mm. Un perfil de temperatura típico de la configuración del barril, desde la tolva hasta el troquel, puede ser de 175 °C/175 °C/175 °C/175 °C/175 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C/170 °C, con una velocidad de tornillo de 100 rpm y un rendimiento de 40 libras por hora.

50 El moldeo por inyección se puede llevar a cabo, por ejemplo, en un Roboshot α-50C (FANUC Ltd, Japón) con un volumen de barril a volumen de inyección de 2 aproximadamente, en donde la temperatura de fusión se controla a 170 °C aproximadamente ajustando la configuración de la temperatura del barril y las rpm del tornillo. Se puede observar la marca de partición cargando el molde al 50 % de la presión de inyección máxima.

La adición de carbonato de calcio MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> hasta un 20 % muestra una disminución constante de la marca de partición; el carbonato de calcio ULTRA-PFLEX<sup>®</sup> debe mostrar la mejor disminución de la marca de partición a una concentración del 5 % aproximadamente.

5 Ambos carbonatos de calcio también deberían mostrar una tendencia a reducir la estabilidad de la viscosidad capilar.

Con la adición de carbonato de calcio, el módulo de tracción se puede incrementar, pero no tanto como lo observado con la adición de talco.

10 Ejemplo 15. Comparación de carbonato de calcio recubierto o sin recubrir en moldeo por inyección

Se pueden preparar formulaciones con una marca de partición reducida para moldeo por inyección que contengan carbonato de calcio molido o precipitado, como se muestra en la siguiente tabla.

15 Tabla 17. Formulaciones de carbonato de calcio recubierto o sin recubrir o carbonato de calcio de alta pureza en moldeo por inyección

Formulación	1	2	3	4	5	6
Mezcla de PHA	100	100	100	100	100	100
Acrowax concentrado (50 % en PHA)	1	1	1	1	1	1
CITROFLEX <sup>®</sup> A4	3	3	3	3	3	3
Lote maestro de nucleante	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio MULTIFLEX-MM <sup>®</sup>	-	-	-	-	12	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> UFT-FL	-	-	-	12	-	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> UF-FL	-	-	12	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL	-	12	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio	12	-	-	-	-	-
Talco	13	13	13	13	13	12

20 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitirato y ácido 4-hidroxitirato, y granulado.

25 Todos los carbonatos de calcio deben tener algún efecto en la reducción de la marca de partición, pero el MULTIFLEX-MM<sup>®</sup> debería ser el más eficaz.

Al usar carbonato de calcio de alta pureza, es posible añadir el carbonato de calcio como aditivo a formulaciones poliméricas de PHA y obtener los beneficios de la mejora de procesamiento, mientras se minimizan los efectos secundarios perjudiciales asociados más habitualmente al uso de carbonato de calcio.

30 Ejemplo 16. Comparación de carbonato de calcio recubierto o sin recubrir en moldeo por inyección

Se pueden preparar formulaciones con una marca de partición reducida para moldeo por inyección que contengan carbonato de calcio molido o precipitado, como se muestra en la siguiente tabla.

35 Tabla 18. Formulaciones de carbonato de calcio molido recubierto o sin recubrir, de alta pureza en moldeo por inyección.

Formulación	1	2	3	4	5	6
Mezcla de PHA	100	100	100	100	100	100
Acrowax concentrado (50 % en PHA)	1	1	1	1	1	1
CITROFLEX <sup>®</sup> A4	3	3	3	3	3	3
Lote maestro de nucleante	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio MULTIFLEX-MM <sup>®</sup>	-	-	-	-	12	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> UFT-FL	-	-	-	12	-	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> UF-FL	-	-	12	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> , carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL	-	12	-	-	-	-
CaCO <sub>3</sub> carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio	12	-	-	-	-	-
Talco	13	13	13	13	13	12

En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleante puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso)

en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado.

Todos los carbonatos de calcio deben tener algún efecto en la reducción de la marca de partición, pero el carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® debe ser el más eficaz.

5 Al usar carbonato de calcio precipitado, es posible añadir el carbonato de calcio como aditivo a formulaciones poliméricas de PHA y obtener los beneficios de un mejor procesamiento, mientras se minimizan los efectos secundarios perjudiciales asociados más habitualmente al uso de carbonato de calcio.

10 Ejemplo 17. Carbonato de calcio recubierto y sin recubrir en moldeo por inyección

También se pueden preparar formulaciones de moldeo por inyección que se aprovechen del recubrimiento sobre los carbonatos de calcio precipitados. En la tabla siguiente se enumeran formulaciones ilustrativas.

15 Tabla 19. Formulaciones de moldeo por inyección que contienen carbonato de calcio recubierto y sin recubrir.

Formulación	1	2	3	4	5	6
Mezcla de PHA	100	100	100	100	100	100
Acrowax concentrado (50 % en PHA)	1	1	1	1	1	1
CITROFLEX® A4	4	4	4	-	-	4
Lote maestro de nucleante 1	6,6	6,6	6,6	-	-	6,6
Lote maestro de nucleante 2	-	-	-	6	6	-
Talco	16	16	16	16	16	16
Carbonato de calcio EM FORCE® Bio	14	-	-	14	-	14
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®	-	-	14	-	14	-

20 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. En la tabla anterior, el "lote maestro de nucleante 1" puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. El "lote maestro de nucleante 2" puede ser una suspensión del 33 % de ácido cianúrico molido en CITROFLEX® A4.

25 La marca de partición se puede comparar a presiones de carga del 50 %. La adición de carbonato de calcio EM FORCE® Bio o carbonato de calcio MULTIFLEX-MM® se puede usar para reducir la marca de partición.

Ejemplo 18. Carbonato de calcio recubierto y sin recubrir en moldeo por inyección

También se pueden preparar formulaciones de moldeo por inyección que se aprovechan del recubrimiento sobre los carbonatos de calcio precipitados. En la tabla siguiente se enumeran formulaciones ilustrativas.

30 Tabla 20. Formulaciones de moldeo por inyección que contienen carbonato de calcio recubierto y sin recubrir de alta pureza.

Formulación	1	2	3	4	5	6
Mezcla de PHA	100	100	100	100	100	100
Acrowax concentrado (50 % en PHA)	1	1	1	1	1	1
CITROFLEX® A4	4	4	4	-	-	4
Lote maestro de nucleante 1	6,6	6,6	6,6	-	-	6,6
Lote maestro de nucleante 2	-	-	-	6	6	-
Talco	16	16	16	16	16	16
Carbonato de calcio EM FORCE® Bio	14	-	-	14	-	14
Carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®	-	-	14	-	14	-

35 En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El "lote maestro de nucleante 1" puede ser ácido cianúrico compuesto a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. El "lote maestro de nucleante 2" puede ser una suspensión del 33 % de ácido cianúrico molido en CITROFLEX® A4.

40 La marca de partición se puede comparar a presiones de carga del 50 %. Se puede usar la adición de EM FORCE® Bio o MULTIFLEX-MM® para reducir una marca de partición.

Ejemplo 19. Producción y ensayo de gránulos poliméricos de PHA, y producción de películas que contienen carbonato de calcio

En este ejemplo, se usa carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio.

5

Tabla 21. Formulaciones de PHA que contienen carbonatos de calcio de alta pureza.

Formulación	1	2
Mezcla de PHA (% en peso)	78	78
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3
Lote maestro deslizante/antibloqueo (% en peso)	4	4
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	4,8	4,8
Paraplex A-8600 (% en peso)	4,8	4,8
Peróxido (% en peso)	0,2	0,2
Co-agente (% en peso)	0,2	0,2
Carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	5	0
<b>DATOS DE LA MEZCLA</b>		
G' a 0,25 rad/s (Pa)	982	1276
Eta* a 0,25 rad/s (Pa.s)	9996	11710
Estabilidad de la viscosidad capilar	- 0,072	- 0,065
Viscosidad a 100 s <sup>-1</sup> y 5, (Pa·s)	1451	1454
<b>DATOS DE LA PELÍCULA SOPLADA</b>		
Espesor mín. antes de bloquear (milésimas de pulgada)	2,1	1,4
Desgarro DM (g/mil)	22	26
Resistencia a la tracción DM (MPa)	22,7	23,1

10

En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB. El lote maestro de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y se había granulado. El lote maestro deslizante/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20 % en peso), tierra de diatomeas (15 % en peso), y lote maestro de nucleante (3 % en peso), granulado en PHA (62 % en peso). El peróxido era Triganox 131, y el co-agente era triacrilato de pentaeritritol.

15

Las mezclas se produjeron usando un extrusor de doble tornillo en co-rotación Leistritx MAXX de 26 mm, que funciona a 130 rpm, y 85 lbs/h. La presión y la temperatura de fusión de la Formulación 1 era de ~2120 psi y 190 °C, para la Formulación 2, ~2239 psi y 196 °C.

20

La G', Eta\*, estabilidad de la viscosidad capilar y la viscosidad se midieron y los resultados se muestran en la tabla anterior.

25

Las películas sopladas se fabricaron en un extrusor Killion de un solo tornillo de 1,5 pulgadas equipado con un troquel de película soplada de mandril en espiral de 2,5 pulgadas. La configuración en el extrusor fue de 174/171/168 °C y 169 °C de temperatura en el troquel; concentración a 40 rpm. Se fabricó una película de dos milésimas de pulgada a una relación de soplado de ~2,3. Las propiedades de las películas resultantes se midieron y se muestran en la tabla anterior.

30

Ejemplo 20. Producción y ensayo de formulaciones poliméricas de PHA que contienen carbonato de calcio de baja y alta pureza

35

En este ejemplo se mezclaron diferentes tipos de carbonatos de calcio con diferentes tipos de polímeros de PHA, y se midieron los efectos. Una mezcla de PHA como se usa en varios de los ejemplos anteriores se comparó con dos tipos de PHBV (poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato)). Las formulaciones contenían o bien nada de carbonato de calcio (control), o carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL (carbonato de calcio en bruto molido sin purificar; control) o carbonato de calcio EM FORCE<sup>®</sup> Bio (un carbonato de calcio purificado por precipitación). Las formulaciones preparadas se exponen en la tabla siguiente.

Tabla 22. Formulaciones de mezcla de PHA que contienen carbonatos de calcio de alta pureza

Formulación	1	2	3	4
Mezcla de PHA (% en peso)	92	82	82	82
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	4,8	4,8	4,8	4,8
Peróxido (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2

Carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL (% en peso)	0	10	0	0
Carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	0	0	10	0
<b>RESULTADOS</b>				
Eta* a 0,25 rad/s (Pa.s)	7833	7776	11910	10750
G' a 0,25 rad/s (Pa)	598	651	1223	1055
Estabilidad capilar	- 0,069	- 0,125	- 0,098	- 0,074
Tmc (° C)	104,1	103,9	103,5	102,8

En la tabla anterior, el PHA final es poli(3-hidroxitirato-co-cuatro hidroxitirato) con el 10-12 % en peso de contenido de 4HB.

5

Tabla 23. Formulaciones de PHBV que contienen carbonatos de calcio de alta pureza (ejemplo de referencia)

Formulación	1	2	3	4
PHBV (% en peso)	92	82	82	82
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	4,8	4,8	4,8	4,8
Peróxido (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2
Carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL (% en peso)	0	10	0	0
Carbonato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	0	0	10	0
<b>RESULTADOS</b>				
Eta* a 0,25 rad/s (Pa.s)	554	272	350	564
G' a 0,25 rad/s (Pa)	2	1	5	3
Estabilidad capilar	- 0,087	- 0,145	- 0,122	-0,108
Tmc (° C)	101,2	100,9	100,9	100,9

El PHBV con el 21 % en peso de contenido de HV en la tabla anterior se había compuesto previamente con agente de nucleación y plastificante.

10

Tabla 24. Formulaciones de PHBV que contienen carbonatos de calcio de alta pureza (ejemplo de referencia)

Formulación	1	2	3	4
PHBV (% en peso)	92	82	82	82
Lote maestro de nucleante (% en peso)	3	3	3	3
CITROFLEX <sup>®</sup> A4 (% en peso)	4,8	4,8	4,8	4,8
Peróxido (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2
Carbonato de calcio OMYACARB <sup>®</sup> 3-FL (% en peso)	0	10	0	0
Carbónato de calcio EM FORCE <sup>®</sup> Bio (% en peso)	0	0	10	0
<b>RESULTADOS</b>				
Eta* a 0,25 rad/s (Pa.s)	6716	2395	3460	5372
G' a 0,25 rad/s (Pa)	533	103	130	300
Estabilidad capilar	- 0,091	- 0,127	-0,116	- 0,101
Tmc (° C)	100,3	100,3	99,5	100,4

El PHBV en la tabla anterior contiene el 21 % aproximadamente de contenido de HV.

15 En las tres tablas, el lote maestro de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente a una concentración del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitiranoico y ácido 4-hidroxitiranoico, y se había granulado. El peróxido era Triganox 131.

20 Todo el contenido de la formulación en este ejemplo se preparó usando un extrusor de sobremesa de doble tornillo en co-rotación PRISM de 16 mm con las zonas ajustadas a 175/175/175/170/170/165/165/160/160 (°C). La velocidad del tornillo fue de 200 rpm para todas las mezclas. La temperatura de fusión estaba entre 351-360 °F para las mezclas.

La G', Eta\*, la estabilidad capilar, y la Tmc (°C) se midieron y los resultados se muestran en las tablas anteriores.

25 Para los tres polímeros, la estabilidad capilar de fusión fue peor con el carbonato de calcio de baja pureza (carbonato de calcio OMYACARB<sup>®</sup> 3-FL) que con cualquiera de los carbonatos de calcio refinados. La viscosidad a bajo cizallamiento (Eta\*) y la elasticidad en estado fundido (G') fueron superiores con los carbonatos de calcio de alta pureza, en los tres polímeros.

Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe interpretarse al menos en vista del número de cifras significativas presentadas y mediante la aplicación de técnicas de redondeo ordinarias.

5 A pesar de que los intervalos y parámetros numéricos que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan con tanta precisión como es posible. No obstante, cualquier valor numérico contiene un error de forma inherente que resulta necesariamente de la desviación estándar encontrada en sus respectivas mediciones de ensayo correspondientes. Además, cuando se exponen intervalos numéricos en el presente documento, estos intervalos incluyen los extremos del intervalo mencionado (es decir, se pueden usar los extremos). Cuando en el presente documento se usan porcentajes en peso, los valores numéricos presentados son en relación al peso total.

15 Además, se debe entender que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento está previsto que incluya todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está previsto que incluya todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o inferior a 10. Los términos "uno", "un" o "una", como se usan en el presente documento está previsto que incluyan "al menos uno" o "uno o más", a menos que se indique lo contrario.

20 A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que entiende habitualmente un experto en la materia a la que pertenece esta invención. Aunque en la práctica o ensayo de la presente invención se pueden usar métodos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento, los métodos y materiales adecuados se describen a continuación. Además, los materiales, métodos, y ejemplos son únicamente ilustrativos y no se pretende que sean limitantes.

25 Aunque esta invención se ha mostrado y descrito en particular con referencias a sus realizaciones preferidas, los expertos en la materia entienden que se pueden introducir en ella diversos cambios en la forma y en detalle sin apartarse del alcance de la invención abarcada por las reivindicaciones adjuntas.



## REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un artículo de polihidroxicanoato poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato), que comprende las etapas de:
- 5 a) la combinación de una formulación de un artículo polimérico de polihidroxicanoato poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) y un carbonato de calcio de alta pureza; y  
 b) la producción de un artículo de polihidroxicanoato poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) que contiene carbonato de calcio de alta pureza,
- 10 en donde el carbonato de calcio de alta pureza tiene las siguientes características:
- un tamaño de partícula medio inferior o igual a 3 µm;  
 un contenido total de metales traza inferior a 5000 ppm;  
 un contenido de magnesio inferior a 2500 ppm; y  
 15 un contenido de hierro inferior a 500 ppm.
2. El método de la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio de alta pureza se selecciona del grupo que consiste en carbonato de calcio EMFORCE® Bio y carbonato de calcio MULTIFLEX-MM®.
- 20 3. El método de la reivindicación 1 o de la reivindicación 2, en el que el artículo se selecciona del grupo que consiste en: una película, una lámina, una fibra, un artículo moldeado por inyección, un artículo termoformado, un artículo moldeado por soplado y un artículo espumado.
4. El método de la reivindicación 1, en el que el carbonato de calcio de alta pureza se añade a una concentración del 3 % al 40 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 5 % al 20 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 5 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 10 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato, a una concentración del 15 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato o una concentración del 20 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato o una concentración del 25 % en peso de la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato.
- 25 5. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende adicionalmente la etapa de reducción de la cantidad de al menos un metal traza en el carbonato de calcio antes de combinar con la formulación del artículo polimérico de polihidroxicanoato.
- 35 6. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero de polihidroxicanoato está ramificado.
- 40 7. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el método además comprende el suministro y la combinación de un nucleante.
8. El método de la reivindicación 7, en el que el agente de nucleación se selecciona del grupo que consiste en: ácido cianúrico, negro de carbono, talco de mica, sílice, nitruro de boro, arcilla, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de fosfatos orgánicos, y caolín.
- 45 9. El método de la reivindicación 8, en el que el agente de nucleación es ácido cianúrico o nitruro de boro.
10. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el método además comprende el suministro y la combinación de un plastificante.
- 50 11. El método de la reivindicación 10, en el que el plastificante es CITROFLEX® A4.
12. El método de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el método además comprende el suministro y la combinación de uno o más polímeros adicionales, que no son polihidroxicanoatos.
- 55 13. El método de la reivindicación 12, en el que el polímero adicional es un poliéster aromático-alifático biodegradable.
- 60 14. El método de la reivindicación 13, en el que el poliéster aromático-alifático biodegradable se selecciona del grupo que consiste en polibutilenadipato-tereftalato, polibutilensuccinato, polibutilensuccinato adipato, polietilentereftalato, polibutilenadipato/tereftalato y polimetilenadipato/tereftalato.
- 65 15. Una composición que comprende un polímero de polihidroxicanoato poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) y un carbonato de calcio de alta pureza como se define en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2.

- 5 16. La composición de la reivindicación 15, en la que el carbonato de calcio de alta pureza se añade a una concentración del 3 % al 50 % en peso de la composición, a una concentración del 3 % al 40 % en peso de la composición, a una concentración del 5 % al 40 % en peso de la composición, a una concentración del 5 % al 20 % en peso de la composición, a una concentración del 5 % en peso de la composición, a una concentración del 10 % en peso de la composición, en una concentración del 15 % en peso de la composición, a una concentración del 20 % en peso de la composición o a una concentración del 25 % en peso de la composición.
- 10 17. La composición de la reivindicación 15 o de la reivindicación 16, que opcionalmente comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: un agente de nucleación, un plastificante, un lubricante, un agente de ramificación, un estabilizante, un pigmento, un opacificante, una carga, un agente de refuerzo y un agente de liberación del molde.
- 15 18. El método de la reivindicación 1, en el que el método además comprende la combinación de uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: un nucleante, un plastificante, un lubricante, un agente de ramificación, un estabilizante, un pigmento, un opacificante, una carga, un agente de refuerzo, y un agente de liberación del molde.
- 20 19. Un gránulo que comprende:  
un polímero de poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato); y  
un carbonato de calcio de alta pureza como se define en la reivindicación 1 o en la reivindicación 2.
- 25 20. El gránulo de la reivindicación 19, en el que el carbonato de calcio de alta pureza se añade a una concentración del 3 % al 50 % en peso de la composición, a una concentración del 3 % al 40 % en peso de la composición, a una concentración del 5 % al 40 % en peso de la composición, a una concentración del 5 % al 20 % en peso de la composición, a una concentración del 5 % en peso de la composición, a una concentración del 10 % en peso de la composición, en una concentración del 15 % en peso de la composición, a una concentración del 20 % en peso de la composición o a una concentración del 25 % en peso de la composición.
- 30 21. El gránulo de la reivindicación 19 o de la reivindicación 20, que opcionalmente comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en: un agente de nucleación, un plastificante, un lubricante, un agente de ramificación, un estabilizante, un pigmento, un opacificante, una carga, un agente de refuerzo y un agente de liberación del molde.