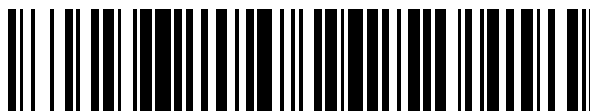


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 444**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08L 101/16 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **25.06.2010 PCT/US2010/040037**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.12.2010 WO10151798**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.06.2010 E 10792744 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.08.2018 EP 2445965**

54 Título: **Método de fabricación de un artículo a partir de una composición que comprende PHA y PBS**

30 Prioridad:

26.06.2009 US 269582 P

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

02.11.2018

73 Titular/es:

**CJ CHEILJEDANG CORPORATION (100.0%)
CJ CheilJedang Center, 330 Dongho-ro, Jung-gu
Seoul 04560, KR**

72 Inventor/es:

**KRISHNASWAMY, RAJENDRA, K. y
SUN, XIUDONG**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 688 444 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 fabricación de un artículo a partir de una composición que comprende PHA y PBS

5 SOLICITUD RELACIONADA

ANTECEDENTES

10 Los plásticos biodegradables tienen un interés industrial creciente como sustitutos o complementos para plásticos no biodegradables en una amplia gama de aplicaciones y en particular para aplicaciones de envasado. Una clase de polímeros biodegradables son los polihidroxialcanoatos (PHA), que son poliésteres lineales, alifáticos, que pueden producirse mediante numerosos microorganismos para su uso como material de almacenamiento intracelular. Los artículos fabricados a partir de los polímeros se reconocen generalmente mediante los microbios del suelo como fuente de alimento. Por tanto, ha habido un gran interés en el desarrollo comercial de estos polímeros, particularmente para artículos de consumo desechables. Los polímeros presentan una buena biodegradabilidad y propiedades físicas útiles.

20 En algunas aplicaciones, la rápida biodegradabilidad de los PHA es un problema, y por tanto existe la necesidad de composiciones que ayuden a controlar la tasa de biodegradación de los PHA. El documento EP 1 944 333 A1, titulado "Biodegradable resin foam sheet, biodegradable resin foam article and biodegradable resin molded container" ("Lámina de espuma de resina biodegradable, artículo de espuma de resina biodegradable y recipiente moldeado de resina biodegradable") se publicó el 16 de julio de 2008. El documento JP 2007 161957 A, titulado "Resin composition and molding comprising the same" ("Composición de resina y moldeo que comprende la misma") se publicó el 28 de junio de 2007.

25 SUMARIO DE LA INVENCION

30 La presente invención se refiere a métodos y artículos tal como se definen en las reivindicaciones adjuntas. También se dan a conocer composiciones de composiciones de polímero ramificado que comprenden polihidroxialcanoatos (PHA) y o bien poli(succinato de butileno) (PBS) o poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA) o se proporcionan combinaciones de los mismos. En tales divulgaciones, los PHA se combinan de manera reactiva con el PBS o PBSA y en algunas divulgaciones, combinaciones de los polímeros. En particular, cuando los polímeros se combinan en estado fundido en presencia de un agente de ramificación, por ejemplo, peróxido orgánico, (por ejemplo, combinación reactiva o combinación en estado fundido reactiva) las composiciones resultantes muestran muchas sinergias inesperadas en la reología en estado fundido, la estabilidad en estado fundido, el procesamiento y las propiedades, tales como procesamiento de película y propiedades de película. Además, la cinética de biodegradación de los copolímeros de PHB puede ralentizarse combinando algunos PBS y/o PBSA en la composición. En ciertas divulgaciones, el proceso de combinación reactiva incluye además el uso de un agente de reticulación reactivo que da como resultado propiedades mejoradas. En una divulgación, el PHA y el PBS se combinan, es decir, para dar una combinación homogénea. En otra divulgación, el PHA y el PBSA se combinan, es decir, para dar una combinación homogénea. En ciertos aspectos, los polímeros de las composiciones se mezclan entre sí para formar una combinación.

45 En realizaciones relacionadas, la reacción con un agente de ramificación se realiza en presencia de un coagente (también denominado en el presente documento "agente de reticulación"), formando de ese modo una combinación de polímeros ramificados. Las condiciones de la reacción son adecuadas para hacer reaccionar el agente de ramificación solo o con un agente de reticulación y una combinación de polímeros. Un polímero "ramificado" es un polímero con una ramificación de la cadena polimérica o reticulación de dos o más cadenas poliméricas.

50 El agente de reticulación cuando se hace reaccionar, por ejemplo, en su(s) grupo(s) epóxido o doble(s) enlace(s), se une a otra molécula, por ejemplo, un polímero o polímero ramificado. En consecuencia, las múltiples moléculas se reticulan a través del grupo reactivo en el agente de reticulación. Un "compuesto epoxifuncional" es un agente de reticulación que comprende dos o más grupos funcionales epoxi.

55 El grupo funcional del agente de reticulación puede ser un compuesto epoxifuncional, por ejemplo, un polímero de estireno-acrílico epoxifuncional, un copolímero acrílico epoxifuncional, un copolímero de poliolefina epoxifuncional, oligómeros que comprenden grupos glicidilo con cadenas laterales epoxifuncionales, un poli(etileno-metacrilato de glicidilo-co-metacrilato) epoxifuncional o un aceite epoxidado, poli(etileno-co-metacrilato-co-metacrilato de glicidilo), etileno-acrilato de n-butilo-metacrilato de glicidilo o combinaciones de los mismos.

60 El agente de reticulación puede contener al menos dos dobles enlaces reactivos. Estos agentes de reticulación incluyen, pero no se limitan a, los siguientes: ftalato de dialilo, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de dietilenglicol, fosfato de bis(2-metacriloxietilo), o combinaciones de los mismos.

65

Se da a conocer un método de preparación de una composición de polímero ramificado, que comprende hacer reaccionar un PHA y un PBS con un agente de ramificación, y formar una composición de polímero ramificado que comprende una combinación de PHA y PBS ramificados. También se da a conocer un método de preparación de una composición de polímero ramificado, que comprende hacer reaccionar un PHA y un PBSA con un agente de ramificación, y formar una composición de polímero ramificado que comprende una combinación de PHA y PBSA ramificados. En ciertas divulgaciones, la composición comprende además PBSA.

También pueden incluirse aditivos en las composiciones y los métodos dados a conocer en el presente documento. En particular, puede añadirse un agente de nucleación.

Se da a conocer un método de preparación de una película que comprende una composición de polímero ramificado. El método comprende hacer reaccionar un PHA con un agente de ramificación, hacer reaccionar un PBS con un agente de ramificación, y formar una composición polimérica de PBS ramificado. Entonces, exponer la composición de PHA ramificado a condiciones que provocan la fusión del PHA, formando de ese modo una composición de PHA ramificado fundida, exponer la composición de PBS ramificado a condiciones que provocan la fusión del PBS, formando de ese modo una composición de PBS ramificado fundida, coextruir las composiciones de PHA fundidas y las composiciones de PBS fundidas para formar una película de múltiples capas; fabricando de ese modo una película que comprende capas de PHA ramificado y de PBS ramificado.

También se describe un método de preparación de una película que comprende una composición de polímero ramificado, que comprende hacer reaccionar un PHA con un agente de ramificación, formando de ese modo una composición de polímero de PHA ramificado, hacer reaccionar un PBSA con un agente de ramificación, formando de ese modo una composición de polímero de PBSA ramificado, exponer la composición de PHA ramificado a condiciones que provocan la fusión del PHA, formando de ese modo una composición de PHA ramificado fundida, exponer la composición de PBS ramificado a condiciones que provocan la fusión del PBSA, formando de ese modo una composición de PBSA ramificado fundida, coextruir las composiciones de PHA fundidas y las composiciones de PBSA fundidas para formar una película de múltiples capas; fabricando de ese modo una película que comprende PHA ramificado y PBS ramificado.

Una realización de la invención es un método de fabricación de un artículo que comprende una composición de PHA ramificado y PBS ramificado que comprende las etapas de: combinar en estado fundido PHA y PBS y un agente de ramificación en condiciones que provocan la fusión y ramificación del polímero de PHA y el PBS, formando de ese modo una composición de polímero ramificado fundida; y formar un artículo a partir de la composición de polímero ramificado fundida; fabricando de ese modo un artículo que comprende una composición de polímero ramificado de PHA ramificado y PBS ramificado, siendo el PHA tal como se define en la reivindicación 1.

En otro método dado a conocer en el presente documento, se prepara un artículo que comprende una composición de PHA ramificado y PBSA ramificado que comprende las etapas de: combinar en estado fundido PHA y PBSA y un agente de ramificación en condiciones que provocan la fusión y ramificación del polímero de PHA y el PBSA, formando de ese modo una composición de polímero ramificado fundida; y formar un artículo a partir de la composición de polímero ramificado fundida; fabricando de ese modo un artículo que comprende composición de polímero ramificado de PHA ramificado y PBSA ramificado.

En ciertas divulgaciones, se prepara una película mediante los métodos descritos en el presente documento, la película resultante tiene una mayor resistencia al desgarro según la norma ASTM D1922-06, una mayor resistencia a la perforación según la norma D1709-04, o una mayor resistencia a la tracción según la norma D882-02 que una película de PHA correspondiente fabricada sin PBS y/o PBSA. En algunas divulgaciones, la película presenta propiedades que son un 25% mayores, un 50% mayores o un 75-100% mayores. En ciertas divulgaciones, la película es una combinación de PHA ramificado y PBS ramificado o PHA ramificado y PBSA ramificado. En otras divulgaciones, la película comprende capas de PHA ramificado alternadas con PBS ramificado o PBSA ramificado.

Según otra divulgación, se describen composiciones que comprenden PHA ramificado y PBS ramificado o PHA ramificado y PBSA ramificado. En divulgaciones particulares, el PHA es una combinación de PHA del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico el 8-14% en peso o siendo un PHBV con el hidroxivalerato aproximadamente el 7% en peso o una combinación de un copolímero del 34-38% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 22-26% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14 por ciento en peso, y siendo un copolímero del 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico con la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente el 25-33 por ciento en peso.

La presente invención se define mediante el método de fabricación de un artículo tal como se define mediante las reivindicaciones 1 a 19 y el artículo de las reivindicaciones 20 a 26.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

La figura 1 es un gráfico que muestra la viscosidad aparente frente al tiempo.

La figura 2 es un gráfico que muestra el G' de frente al % en peso de PBS.

5 La figura 3 es un gráfico que muestra la estabilidad capilar frente al % en peso de PBS.

La figura 4 es un gráfico que muestra el G' de frente al % en peso de PBSA.

10 La figura 5 es un gráfico que muestra la estabilidad capilar frente al % en peso de PBSA.

La figura 6 es un gráfico de formulaciones frente a controles.

La figura 7 es un gráfico que muestra el G' de frente al % en peso de PBS en la combinación.

15 La figura 8 es un gráfico que muestra la estabilidad capilar frente al % en peso de PBS en la combinación.

La figura 9 una foto que demuestra un porcentaje diferente de la combinación en barras de prueba moldeadas por inyección.

20 La figura 10 es un gráfico que muestra la pérdida de peso de las 12 formulaciones diferentes de la tabla 10.

La figura 11 es un gráfico que muestra la pérdida de peso de las 8 formulaciones diferentes de la tabla 13.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

25 Se dan a conocer composiciones que comprenden polihidroxialcanoatos (PHA) y poli(succinato de butileno) (PBS) y/o poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA) que se han hecho reaccionar con agentes de ramificación, métodos de fabricación de las composiciones, y artículos fabricados a partir de las composiciones. Las composiciones son útiles en aplicaciones tales como artículos, incluyendo una película, artículos moldeados por inyección, láminas, espuma y artículos termoconformados.

30 Las composiciones de polímero ramificado descritas en el presente documento tienen propiedades mecánicas y reológicas. Las composiciones de polímero incluyen la preparación de composiciones de PHA ramificado y PBS ramificado o PBSA ramificado y combinaciones de estos polímeros.

35 La combinación (por ejemplo, el mezclado o combinación) de las combinaciones de polímeros en presencia de peróxido proporciona los siguientes beneficios en comparación con la combinación de las combinaciones de polímeros sin nada de química reactiva: (1) mayor resistencia en estado fundido, (2) estabilidad en estado fundido mejorada y/o mejor estabilidad capilar en estado fundido, dando como resultado una ventana de procesamiento más amplia para la composición global, (3) propiedades sinérgicas de película, por ejemplo, las propiedades de desgarro de película de las composiciones son mejores que las de la propia película de PHA o PBS y/o PBSA, (4) mayor tenacidad para barras moldeadas por inyección, y (5) menos rebaba durante el proceso de moldeo por inyección.

40 El uso de agentes de reticulación (coagentes) mejora adicionalmente las propiedades deseadas de la composición de polímero con respecto a las composiciones de partida sin los agentes de reticulación y agentes de ramificación. En una divulgación, los agentes de reticulación comprenden dos o más grupos reactivos, tales como dobles enlaces o epóxidos. Estos agentes de reticulación reaccionan con y se unen (conectan) covalentemente al polímero. La conexión de múltiples cadenas a través de estos agentes de reticulación forma un polímero ramificado. El polímero ramificado tiene una resistencia en estado fundido aumentada con respecto a la resistencia en estado fundido del polímero de partida.

45 Una resistencia en estado fundido aumentada es útil porque permite que se formen los polímeros en un intervalo de temperatura más amplio cuando se procesa el polímero. Esta propiedad para temperaturas de procesamiento más amplias para aplicaciones de polímero, tales como en la producción de película soplada (es decir, en la prevención o reducción del colapso de burbujas), o la extrusión de película colada, artículos termoconformados (es decir, prevenir o reducir la combadura de la lámina durante la termoconformación), artículos extruidos en perfil (es decir, prevenir o reducir la combadura), fibras no tejidas y monofilamento.

50 La estabilidad de los polímeros se efectúa a las temperaturas de procesamiento y por consiguiente puede experimentar una caída en la resistencia en estado fundido. Esto puede provocar dificultades en el procesamiento de estos polímeros. Estos inconvenientes se abordan mediante las composiciones y los métodos de la invención. Adicionalmente, la mejora mostrada en películas fabricadas a partir de los métodos y las composiciones descritos en las reivindicaciones adjuntas son una mayor resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y mayor resistencia a la perforación.

65

Los métodos y las composiciones ramificadas de la invención mejoran la resistencia en estado fundido de las composiciones de polímero, una propiedad deseable para muchas aplicaciones de producto polimérico. La resistencia en estado fundido es una propiedad reológica que puede medirse de varias maneras. Una medida es G' . G' es el módulo de almacenamiento del polímero medido a las temperaturas de procesamiento en estado fundido.

5 Las propiedades físicas y propiedades reológicas de los materiales poliméricos dependen del peso molecular y la distribución del polímero. El "peso molecular" se calcula de diversas maneras diferentes. A menos que se indique lo contrario, el "peso molecular" se refiere al peso molecular promedio en peso.

10 El "peso molecular promedio 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, multiplicada por su fracción molar ($\sum N_i M_i / \sum N_i$).

El "peso molecular promedio en peso" (M_w) es la suma de los productos del peso molecular de cada fracción, multiplicada por su fracción en peso ($\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$). M_w es generalmente mayor que o igual a M_n .

15 Una manera de aumentar la resistencia en estado fundido es mediante la ramificación los polímeros (PHA, PBS y PBSA y combinaciones de los mismos), y diversos métodos para llevar a cabo esto se describen en el presente documento. La ramificación de PHA es un resultado de la reacción con agentes de ramificación, por ejemplo, peróxidos. También pueden usarse agentes de reticulación, por ejemplo, compuestos reactivos (compuestos con grupos epoxi y compuestos con dobles enlaces reactivos) que potencian o aumentan la ramificación del polímero.

20 También puede emplearse la adición de otros compuestos poliméricos reactivos, tales como acrílicos reactivos, a la tasa de arquitectura de ramificación del PHA. El uso y la selección de aditivos a estas composiciones da como resultado propiedades mejoradas. Todos estos métodos se describen en el presente documento.

25 POLI(SUCCINATO DE BUTILENO) Y POLI(ADIPATO-SUCCINATO DE BUTILENO)

El poli(succinato de butileno) (PBS) y el poli(adipato-succinato de butileno) (PBSA) son poliésteres alifáticos a base de petróleo, sintéticos, fabricados mediante polimerización por condensación seguida de extensión de 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 habitualmente se sintetiza a partir de petróleo, también es posible que los monómeros que constituyen el PBS y el PBSA se produzcan a partir de materia prima de base biológica.

35 El PBS y el PBSA están disponibles comercialmente, por ejemplo, de Showa HighPolymer, Japón; SkyGreen BDP, C; y SK Polymer, Ire Chemicals Co., Corea; y Sqehan Co, Corea; entre otros.

40 Los dos polímeros son supuestamente biodegradables a temperaturas ambientales (es decir, son "compostables en frío") en condiciones terrestres y marinas. El PBS se degrada más lentamente en comparación con el PBSA. El PBS es hidrobiodegradable y empieza a biodegradarse por medio de un mecanismo de hidrólisis. La hidrólisis se produce en los enlaces éster y esto da como resultado una disminución del peso molecular del polímero, permitiendo una degradación adicional mediante microorganismos. Además, se sabe que el PBS y el PBSA experimentan biodegradación más lentamente que los PHA, que también son compostables en frío.

45 De los dos, el PBS tiene una cristalinidad mayor, y es más adecuado para el moldeo, mientras que el PBSA tiene una cristalinidad menor, es más adecuado para aplicaciones de película. Ambos polímeros tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) baja (inferior a cero), y sus temperaturas de procesamiento se solapan con las de los PHA. Tal como se da a conocer en el presente documento, los polímeros de PHA pueden combinarse con PBS y/o PBSA usando técnicas de combinación en estado fundido convencionales. En tales divulgaciones, las combinaciones mencionadas anteriormente se combinan en estado fundido en presencia de una entidad reactiva, tal como agentes de ramificación de peróxido orgánico; también pueden usarse coagentes de ramificación. El enfoque de combinación reactiva produce composiciones que tienen propiedades en estado fundido y en estado sólido considerablemente mejores en comparación con las combinaciones no reactivas. En particular, las combinaciones reactivas tienen una mayor resistencia en estado fundido, una ventana de procesamiento más amplia y mejores propiedades mecánicas.

50 Tal como se muestra en el presente documento, la cristalización de PHA se ve influida significativamente por la presencia de incluso pequeñas cantidades de PBS y/o PBSA. Se encontró que las combinaciones reactivas se procesan muy bien, con un comportamiento antibloqueo mejorado, mayores velocidades lineales y un mejor comportamiento de liberación de rollo. La adición de PBS y/o PBSA a los PHA mejoró el rendimiento de resistencia al desgarramiento, a la perforación y a la tracción de las películas de PHA. En general, el PBSA tuvo un mejor rendimiento cuando se combinó con PHA que cuando se combinó con PBS. La combinación reactiva dio como resultado características de rendimiento considerablemente mejores de la película acabada en relación con combinaciones secas equivalentes. La adición de tan solo el 25% de PBSA duplicó la resistencia al desgarramiento y a la perforación de las películas de PHA. La adición de PBS y PBSA también redujo la rebaba en aplicaciones de moldeo por inyección.

65 POLIHIDROXIALCANOATOS (PHA)

Los polihidroxicanoatos son poliésteres biológicos sintetizados mediante una amplia gama de bacterias naturales y modificadas mediante ingeniería genética así como cultivos vegetales modificados mediante ingeniería genética (Braunegg *et al.*, (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 recursos renovables, con el potencial para su uso en una amplia gama de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, *CHEMTECH* 26:38-44 (1996)). Cepas microbianas útiles para producir PHA, incluyen *Alcaligenes eutrophus* (renombrada como *Ralstonia eutropha*), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonads*, y organismos modificados mediante ingeniería genética que incluyen microbios modificados mediante ingeniería genética, 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. Más de 100 tipos de monómeros diferentes se han incorporado a los polímeros de PHA (Steinbüchel y Valentin, 1995, *FEMS Microbiol. Lett.* 128:219-228. Ejemplos de unidades monoméricas incorporadas en los PHA incluyen 2-hidroxiacetato, ácido láctico, ácido glicólico, 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HB), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HP), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HV), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HH), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HHep), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HO), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HN), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HD), 3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 3HDd), 4-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 4HB), 4-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 4HV), 5-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 5HV) y 6-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento 6HH). Monómeros de 3-hidroxiacetato incorporados en los PHA son el isómero (D) o (R) de 3-hidroxiacetato con la excepción de 3HP, que no tiene un centro quiral.

En algunas divulgaciones, el PHA en los métodos descritos en el presente documento es un homopolímero (en el que todas las unidades monoméricas son iguales). Los ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli-3-hidroxiacetato (por ejemplo, poli-3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento P3HP), poli-3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB) y poli-3-hidroxiacetato), poli-4-hidroxiacetato (por ejemplo, poli-4-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento P4HB) o poli-4-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento P4HV)) y poli-5-hidroxiacetato (por ejemplo, poli-5-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento P5HV)).

En ciertas divulgaciones, el PHA de partida puede ser un copolímero (que contiene dos o más unidades monoméricas diferentes), en el que los diferentes monómeros se distribuyen aleatoriamente en la cadena de polímero. Los ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB3HP), poli-3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB4HB), poli-3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB4HV), poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB3HV), poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB3HH) y poli-3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato (denominado a continuación en el presente documento PHB5HV).

Seleccionando los tipos de monómero y controlando las razones de las unidades monoméricas en un copolímero de PHA dado puede conseguirse una amplia gama de propiedades de material. 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 a continuación en el presente documento PHB3HX). Normalmente, cuando el PHB3HX tiene 3 o más unidades monoméricas, el monómero 3HB es al menos el 70% en peso de los monómeros totales, preferiblemente el 85% en peso de los monómeros totales, lo más preferiblemente más del 90% en peso de los monómeros totales por ejemplo el 92%, el 93%, el 94%, el 95%, el 96% en peso del copolímero y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD, 3HDd.

El homopolímero (en el que todas las unidades monoméricas son idénticas) PHB y los copolímeros de 3-hidroxiacetato (PHB3HP, PHB4HB, PHB3HV, PHB4HV, PHB5HV, PHB3HHP, denominados a continuación en el presente documento copolímeros de PHB) que contienen 3-hidroxiacetato y al menos otro monómero son de interés particular para la producción y aplicaciones comerciales. Es útil describir estos copolímeros mediante la referencia a sus propiedades de material tal como sigue. Los copolímeros de PHB de tipo 1 tienen normalmente una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 6°C a -10°C, y una temperatura de fusión T_m de entre 80°C y 180°C. Los copolímeros de PHB de tipo 2 tienen normalmente una T_g de -20°C a -50°C y una T_m de 55°C a 90°C. En

ES 2 688 444 T3

realizaciones particulares, el copolímero de tipo 2 tiene un componente de fase con una T_g de -15°C a -45°C y ninguna T_m .

- 5 Los copolímeros de PHB de tipo 1 que pueden mencionarse que tienen dos unidades monoméricas tienen una mayoría de sus unidades monoméricas que son monómero de 3-hidroxitirato en peso en el copolímero, por ejemplo, más del 78% de monómero de 3-hidroxitirato. Copolímeros particulares de PHB que pueden mencionarse se producen biológicamente a partir de recursos renovables y se seleccionan del siguiente grupo de copolímeros de PHB:
- 10 PHB3HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 3HV está en el intervalo del 3% al 22% en peso del polímero y preferiblemente 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;
- 15 PHB3HP es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 3HP está en el intervalo del 3% al 15% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 20 PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 4HB está en el intervalo del 3% al 15% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 25 PHB4HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 4HV está en el intervalo del 3% al 15% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 30 PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 5HV está en el intervalo del 3% al 15% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 35 PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 3HH está en el intervalo del 3% al 15% en peso del copolímero y preferiblemente 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;
- 40 PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en 3HX está compuesto por 2 o más monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido en 3HX está en el intervalo del 3% al 12% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 45 Los copolímeros de PHB de tipo 2 tienen un contenido en 3HB de entre el 80% y el 5% en peso del copolímero, por ejemplo 80%, 75%, 70%, 65%, 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 35%, 30%, 25%, 20%, 15%, 10%, 5% en peso del copolímero.
- 50 PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido en 4HB está en el intervalo del 20% al 60% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 55 PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido en 5HV está en el intervalo del 20% al 60% en peso del copolímero y preferiblemente 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.
- 60 PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el 3HH está en el intervalo del 35% al 95% en peso del copolímero y preferiblemente 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; 75% de 3HH; 80% de 3HH en peso del copolímero.
- 65 PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido en 3HX está compuesto por 2 o más monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido en 3HX está en el intervalo del 30% al 95% en peso del copolímero y preferiblemente 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.

Los PHA para su uso en los métodos, composiciones y gránulos descritos en el presente documento se seleccionan de: PHB o un copolímero de PHB de tipo 1; una combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido en PHB en peso del PHA en la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 95% en peso del PHA en la combinación de PHA; una combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido en PHB en peso del PHA en la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 95% en peso del PHA en la combinación de PHA; una combinación de PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHB de tipo 1 diferente y en el 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 combinación de PHA; una combinación de PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHA de tipo 2 en el que el contenido del copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo del 30% al 95% en peso del PHA en la combinación de PHA; una combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido en PHB está en el intervalo del 10% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, en el que el contenido en copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y en el que el contenido en copolímero de PHB de tipo 2 está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB3HP en la que el contenido en PHB en la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 3HP en el PHB3HP está en el intervalo del 7% al 15% en peso del PHB3HP.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB3HV en la que el contenido en PHB de la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 3HV en el PHB3HV está en el intervalo del 4% al 22% en peso del PHB3HV.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB4HB en la que el contenido en PHB de la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 4% al 15% en peso del PHB4HB.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB4HV en la que el contenido en PHB de la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 4HV en el PHB4HV está en el intervalo del 4% al 15% en peso del PHB4HV.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB5HV en la que el contenido en PHB de la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 4% al 15% en peso del PHB5HV.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB3HH en la que el contenido en PHB de la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 4% al 15% en peso del PHB3HH.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una combinación de PHB con PHB3HX en la que el contenido en PHB de la combinación de PHA está en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 4% al 15% en peso del PHB3HX.

La combinación de PHA es una combinación de un copolímero de PHB de tipo 1 seleccionado del grupo PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX con un segundo copolímero de PHB de tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de tipo 1 y 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 combinación de PHA está en el intervalo del 10% al 90% en peso del PHA total en la combinación.

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

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 es una combinación de PHB con PHB5HV en la que el contenido en PHB en la combinación de PHA está en el intervalo del 30% al 95% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20% al 60% en peso del PHB5HV.

La combinación de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 es una combinación de PHB con PHB3HH en la que el contenido en PHB en la combinación de PHA está en el intervalo del 35% al 95% en peso del PHA en la combinación de PHA y el contenido en 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 35% al 90% en peso del PHB3HX.

65

Por ejemplo, una combinación de PHA puede tener un contenido en PHB en la combinación de PHA en el intervalo del 10% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, un contenido en PHB3HH en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, en la que el contenido en 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3% al 15% en peso del PHB3HH, y un contenido en PHB5HV en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA en la que el contenido en 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20% al 60% en peso del PHB5HV.

Por ejemplo, una combinación de PHA puede tener un contenido en PHB en la combinación de PHA en el intervalo del 10% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, un contenido en PHB3HH en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, en la que el contenido en 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3% al 15% en peso del PHB3HH, y un contenido en PHB3HX en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA en la que el contenido en 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35% al 90% en peso del PHB3HX.

Por ejemplo, una combinación de PHA puede tener un contenido en PHB en la combinación de PHA en el intervalo del 10% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, un contenido en PHB3HX en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, en la que el contenido en 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3% al 12% en peso del PHB3HX, y un contenido en PHB3HX en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA en la que el contenido en 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35% al 90% en peso del PHB3HX.

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

Por ejemplo, una combinación de PHA puede tener un contenido en PHB en la combinación de PHA en el intervalo del 10% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, un contenido en PHB3HX en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA, en la que el contenido en 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3% al 12% en peso del PHB3HX, y un contenido en PHB5HV en la combinación de PHA en el intervalo del 5% al 90% en peso del PHA en la combinación de PHA en la que el contenido en 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20% al 60% en peso del PHB5HV.

La combinación de PHA es una combinación tal como se da a conocer en la publicación de solicitud estadounidense n.º 2004/0220355, de Whitehouse, publicada el 4 de noviembre de 2004.

Sistemas microbianos para producir el copolímero de PHB PHBV se dan a conocer en la patente estadounidense 4.477.654 concedida a Holmes. La publicación de solicitud de patente estadounidense 2002/0164729, de Skraly y Sholl describe sistemas útiles para producir el copolímero de PHB PHB4HB. Se han descrito procesos útiles para producir el copolímero de PHB PHB3HH (Lee *et al.*, 2000, *Biotechnology and Bioengineering* 67:240-244; Park *et al.*, 2001, *Biomacromolecules* 2:248-254). Se han descrito procesos para producir los copolímeros de PHB PHB3HX se han descrito por Matsusaki *et al.* (*Biomacromolecules* 2000, 1:17-22).

En la determinación del peso molecular pueden usarse técnicas tales como cromatografía de permeación en gel (GPC). En la metodología se utiliza un patrón de poliestireno. El PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno (en Daltons) de al menos 500, al menos 10.000 o al menos 50.000 y/o menos de 2.000.000, menos de 1.000.000, menos de 1.500.000 y menos de 800.000. En determinadas realizaciones, preferiblemente, los PHA tienen generalmente un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100.000 a 700.000. Por ejemplo, el intervalo de peso molecular para PHB y los copolímeros de PHB de tipo 1 para su uso en esta aplicación están en el intervalo de 400.000 Daltons a 1,5 millones de Daltons tal como se determina mediante el método de GPC y el intervalo de peso molecular para los copolímeros de PHB de tipo 2 para su uso en la aplicación de 100.000 a 1,5 millones de Daltons.

En determinadas realizaciones, el PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente lineal de desde 150.000 Daltons hasta 500.000 Daltons y un índice de polidispersidad de desde 2,5 hasta 8,0. Tal como se usa en el presente documento, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en peso equivalente lineal se determinan mediante cromatografía de permeación en gel usando, por ejemplo, cloroformo tanto como eluyente como como diluyente para las muestras de PHA. Se generan curvas de calibración para determinar pesos moleculares usando poliestirenos lineales como patrones de peso molecular y un método de calibración de "log del MW frente a volumen de elución".

COMBINACIONES DE PHA CON PBS O PBSA Y COMBINACIONES DE LOS MISMOS

En ciertas divulgaciones, los polímeros para su uso en los métodos y las composiciones se combinan en presencia de aditivos, agentes de ramificación y agentes de reticulación para formar composiciones con propiedades mejoradas. Los porcentajes de PHA con respecto a PBS o PBSA son del 5% al 95% en peso. En ciertas composiciones, el porcentaje de PHA con respecto a PBS o PBSA de las composiciones de polímero total oscila entre el 95% de PHA y el 5% de PBS o PBSA o el 50% de PBS o PBSA y el 50% de PHA. Por ejemplo, la razón de PHA/PBS o PBSA puede ser de 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45 o 50/50.

POLIHIDROXIALCANOATOS RAMIFICADOS, PBS RAMIFICADO O PBSA RAMIFICADO

El término "polímero ramificado" se refiere a un PHA, PBS o PBSA con ramificación de la cadena y/o reticulación de dos o más cadenas. También se contempla la ramificación en cadenas laterales. La ramificación puede llevarse a cabo mediante diversos métodos. El polímero de polihidroxicanoato descrito anteriormente puede ramificarse mediante agentes de ramificación mediante reticulación inducida por radicales libres del polímero. En ciertas divulgaciones, el PHA se ramifica antes de la combinación en el método. En otras divulgaciones, el PHA reaccionó con peróxido en los métodos descritos en el presente documento. La ramificación aumenta la resistencia en estado fundido del polímero. Los polímeros de polihidroxicanoato pueden ramificarse de cualquiera de las maneras descritas en las patentes estadounidenses U.S. n.º 6.620.869, 7.208.535, 6.201.083, 6.156.852, 6.248.862, 6.201.083 y 6.096.810.

Los polímeros pueden ramificarse según cualquiera de los métodos dados a conocer en el documento WO 2010/008447 titulado "Methods For Branching PHA Using Thermolysis" ("Métodos para ramificar PHA usando termólisis") o el documento WO 2010/008445 A2 titulado "Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, And Use In Applications" ("Composiciones de PHA ramificadas, métodos para su producción y su uso en aplicaciones"), que se presentaron ambos en inglés el 19 de junio de 2009.

Se dan a conocer composiciones de combinación de copolímero de PHA ramificado con PBS y/o PBSA que no requieren el uso de un compatibilizador para mezclar y combinar que requieren otras composiciones de combinación de polímero termoplástico. En estas otras composiciones, el compatibilizador es necesario para mejorar las propiedades de las combinaciones y aumentar la compatibilidad de la composición de polímero, especialmente polímeros inmiscibles.

AGENTES DE RAMIFICACIÓN

Los agentes de ramificación, también denominados iniciador de radicales libres, para su uso en las composiciones y el método descritos en el presente documento, incluyen peróxidos orgánicos. Los peróxidos son moléculas reactivas, y pueden reaccionar con moléculas de polímero o polímeros ramificados previamente eliminando un átomo de hidrógeno de la estructura principal del polímero, dejando atrás un radical. Las moléculas de polímero que tienen tales radicales en su estructura principal pueden combinarse libremente entre sí, creando moléculas de polímero ramificado. Los agentes de ramificación se seleccionan de cualquier iniciador adecuado conocido en la técnica, tal como peróxidos, azoderivados (por ejemplo, azonitrilos), perésteres y peroxicarbonatos. Los peróxidos adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxidos dialquilorgánicos tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (disponible de Azko Nobel como TRIGANOX® 101), 2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-amilo, carbonato de t-amilperoxi-2-etilhexilo (TAEC), peróxido de t-butilcumilo, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (CPK), 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, etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato, peroxi-acetato de t-butilo, peroxiacetato de t-amilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxibenzoato de t-amilo y diperoxifalato de di-t-butilo. También pueden usarse combinaciones y mezclas de peróxidos. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen los mencionados en el presente documento, así como los descritos en, por ejemplo, Polymer Handbook, 3ª Ed., J.Brandrup & E.H. Immergut, John Wiley and Sons, 1989, cap. 2. También puede usarse irradiación (por ejemplo, irradiación gamma o haz de electrones) para generar ramificación de PHA.

La eficacia de ramificación y reticulación del/de los polímero(s) también puede potenciarse significativamente mediante la dispersión de peróxidos orgánicos en un agente de reticulación, tal como un plastificante polimerizable (es decir, reactivo). El plastificante polimerizable debe contener una funcionalidad reactiva, tal como un doble enlace insaturado reactivo, que aumenta la eficacia de ramificación y reticulación global.

Tal como se comentó anteriormente, cuando se descomponen los peróxidos, forman radicales de energía muy alta que pueden extraer un átomo de hidrógeno de la estructura principal del polímero. Estos radicales tiene semividas cortas, limitando de ese modo la población de moléculas ramificadas que se produce durante el periodo de tiempo activo.

ADITIVOS

En determinadas realizaciones, se añaden diversos aditivos a las composiciones. Los ejemplos de esos aditivos incluyen antioxidantes, agentes de deslizamiento/antibloqueo, pigmentos, estabilizadores UV, cargas, plastificantes, agentes de nucleación, talco, cera, carbonato de calcio y eliminadores de radicales. Adicionalmente, pueden añadirse agentes de ramificación polifuncionales, tales como divinilbenceno y cianurato de trialilo. El agente de ramificación y/o agente de reticulación se añade a uno o más de estos para una incorporación más fácil al polímero. Por ejemplo, el agente de ramificación y/o agente de reticulación se mezcla con un plastificante, por ejemplo, un plastificante no reactivo, por ejemplo, un éster de ácido cítrico, y entonces se combina con el polímero en condiciones para inducir ramificación.

Opcionalmente, se incluyen aditivos en las composiciones termoplásticas a una concentración del 0,05 al 20% en peso de la composición total. Por ejemplo, el intervalo en determinadas realizaciones es del 0,05 al 5% de la composición total. El aditivo es cualquiera conocido por los expertos en la técnica por ser útil en la producción de termoplásticos. Los aditivos a modo de ejemplo incluyen, por ejemplo, plastificantes (por ejemplo, para aumentar la flexibilidad de una composición termoplástica), antioxidantes (por ejemplo, para proteger la composición termoplástica frente a la degradación por ozono u oxígeno), estabilizadores ultravioleta (por ejemplo, para proteger frente a las inclemencias del tiempo), lubricantes (por ejemplo, para reducir la fricción), pigmentos (por ejemplo, para añadir color a la composición termoplástica), retardadores de la llama, cargas, agentes de refuerzo, de desmoldeo y antiestáticos. Está perfectamente dentro de las capacidades del experto en la técnica determinar si debe incluirse un aditivo en una composición termoplástica y, en caso afirmativo, qué aditivo y la cantidad que debe añadirse a la composición.

El/Los aditivo(s) también puede(n) prepararse como una mezcla madre, por ejemplo, incorporando el/los aditivo(s) a una combinación de PHA y produciendo gránulos de la composición resultante para su adición al procesamiento posterior. En una mezcla madre, la concentración del/de los aditivo(s) es mayor que la cantidad final para el producto, para permitir un mezclado proporcional del aditivo en la composición final.

En las composiciones de poli-3-hidroxibutirato, por ejemplo, a menudo se usan plastificantes para cambiar la temperatura de transición vítrea y el módulo de la composición, pero también pueden usarse tensioactivos. También pueden usarse lubricantes, por ejemplo, en aplicaciones de moldeo por inyección. Por tanto, plastificantes, tensioactivos y lubricantes pueden incluirse todos en la composición global.

En otras realizaciones, la combinación incluye uno o más plastificantes. Los ejemplos de plastificantes incluyen compuestos ftálicos (incluyendo, pero sin limitarse 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 dicapriilo, 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 butilbencilo, ftalato de octildecilo, ftalato de butildecilo, ftalato de octilbencilo, ftalato de n-hexil-n-decilo, ftalato de n-octilo y ftalato de n-decilo), compuestos fosfóricos (incluyendo fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de cresildifenilo y fosfato de tricloroetilo), compuestos adípicos (incluyendo, adipato de dibutoxiacetoxietilo (DBEEA), adipato de dioctilo, adipato de diisooctilo, adipato de di-n-octilo, adipato de didecilo, adipato de diisodecilo, adipato de n-octil-n-decilo, adipato de n-heptilo y adipato de n-nonilo), compuestos sebácicos (incluyendo sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, sebacato de diisooctilo y sebacato de butilbencilo), compuestos azelaicos, compuestos cítricos (incluyendo citrato de trietilo, citrato de acetiltriethyl, citrato de tributilo, citrato de acetiltributilo y citrato de acetiltrioctilo), compuestos glicólicos (incluyendo glicolato de metilftaliletilo, glicolato de etilftaliletilo y glicolato de butilftaliletilo), compuestos trimelíticos (incluyendo trimelitato de trioctilo y trimelitato de tri-n-octil-n-decilo), compuestos isoméricos ftálicos (incluyendo isoftalato de dioctilo y tereftalato de dioctilo), compuestos ricinoleicos (incluyendo ricinoleato de metilacetilo y ricinoleato de butilacetilo), compuestos de poliéster (incluyendo productos de reacción de dioles seleccionados de butanodiol, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, polietilenglicol, glicerol, diácidos seleccionados de ácido adípico, ácido succínico, anhídrido succínico e hidroxiácidos, tales como ácido hidroxiesteárico, aceite de soja epoxidado, parafinas cloradas, ésteres de ácidos grasos clorados, compuestos de ácidos grasos, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes pueden usarse o bien solos respectivamente o bien en combinaciones entre sí.

En determinadas realizaciones, las composiciones y los métodos de la invención incluyen uno o más tensioactivos. Los tensioactivos se usan generalmente para eliminar el polvo, lubricar, reducir la tensión superficial y/o densificar. Los ejemplos de tensioactivos incluyen aceite mineral, aceite de ricino y aceite de soja. Un tensioactivo de aceite mineral es DRAKEOL® 34, disponible de Penreco (Dickinson, Texas, EE. UU.). Los tensioactivos sólidos MAXSPERSE® W-6000 y W-3000 están disponibles de Chemax Polymer Additives (Piedmont, Carolina del Sur, EE. UU.). Pueden usarse tensioactivos no iónicos con valores de HLB que oscilan entre 2 y 16, siendo ejemplos TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 y Span 85.

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-metilglucina, sales de N-acil-N-metil-beta-alanina, sales de ácido N-acilglutámico, sales de ácido carboxílico de alquil éter de polioxi-etileno, péptidos acilados, sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido alquilnaftalenosulfónico, productos de policondensación de sal de ácido

naftalenosulfónico-formalina, productos de policondensación de sal de ácido melaminosulfónico-formalina, sales de ésteres de ácido dialquilsulfosuccínico, disales de sulfosuccinato de alquilo, disales de ácido polioxietilentalquilsulfosuccínico, sales de ácido alquilsulfoacético, sales de ácido (alfa-olefinosulfónico, sales de N-acilmetiltaurina, dimetil-5-sulfoisofalato de sodio, aceite sulfatado, sales de ésteres de ácido sulfúrico de alcoholes superiores, sales de ácidos sulfúricos de polioxietilentalquil éter, etoxisulfatos de alcoholes superiores secundarios, sales de ácidos sulfúricos de polioxietilentalquil fenil éter, monoglisulfato, sales de ésteres de ácidos sulfúricos de alquilolamidas de ácidos grasos, sales de ácidos fosfóricos de polioxietilentalquil éteres, sales de ácidos fosfóricos de polioxietilentalquil fenil éteres, sales de ácidos alquilsulfosuccinatos de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio, dihexilsulfosuccinato de sodio, dicitclohexilsulfosuccinato de sodio, diamilsulfosuccinato de sodio, diisobutilsulfosuccinato de sodio, alquilaminaguanidinapolioxietanol, semiésteres de alcohol etoxilado de sulfosuccinato de disodio, semiésteres de nonilfenol etoxilado de sulfosuccinato de disodio, isodecilsulfosuccinato de disodio, N-octadecilsulfosuccinamida de disodio, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamida de tetrasodio, mono- o didodecildifeniloxido-disulfonatos de disodio, diisopropilnaftalenosulfonato de sodio y productos condensados neutralizados a partir de naftalenosulfonato de sodio.

También pueden añadirse uno o más lubricantes a las composiciones y los métodos de la invención. Los lubricantes se usan normalmente para reducir la adherencia a superficies metálicas calientes durante el procesamiento y pueden incluir polietileno, aceites de parafina y ceras de parafina en combinación con estearatos de metal (por ejemplo, estearato de cinc). Otros lubricantes incluyen ácido esteárico, ceras de amida, ceras de éster, carboxilatos de metal y ácidos carboxílicos. Los lubricantes se añaden normalmente a los polímeros en el intervalo del 0,1 por ciento al 1 por ciento en peso, generalmente desde el 0,7 por ciento hasta el 0,8 por ciento en peso del compuesto. Los lubricantes sólidos se calientan y se funden antes o durante el procesamiento de la combinación.

También pueden añadirse uno o más agentes antimicrobianos a las composiciones y los métodos de la invención. Un antimicrobiano es una sustancia que destruye o inhibe el crecimiento de microorganismos tales como bacterias, hongos o protozoos, así como que destruye virus. Los fármacos antimicrobianos o bien destruyen los microbios (microbicidas) o bien impiden el crecimiento de microbios (microbiostáticos). Se usa una amplia gama de productos químicos y compuestos naturales como antimicrobianos, incluyendo, pero sin limitarse a: ácidos orgánicos, aceites esenciales, cationes y elementos (por ejemplo, plata coloidal). Los ejemplos comerciales incluyen PolySept® Z, UDA y AGION®.

PolySept® Z (disponible de PolyChem Alloy) es un antimicrobiano no migratorio, a base de sal orgánica. "UDA" es aglutinina de *Urtica dioica*. El antimicrobiano AGION® es un compuesto de plata. AMICAL® 48 es diiodometil-p-tolil-sulfona. En ciertos aspectos, el agente antimicrobiano ralentiza la degradación de la composición.

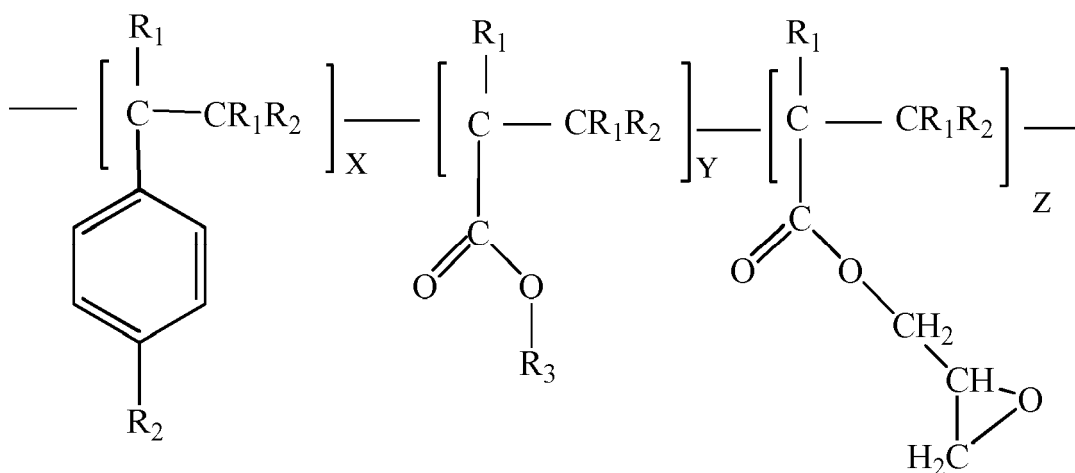
En aplicaciones de película de las composiciones y los métodos descritos en el presente documento, también se añade una mezcla madre antibloqueo. Un ejemplo adecuado es una mezcla de madre de deslizamiento/antibloqueo de erucamida (20% en peso), tierra de diatomeas (15% en peso), mezcla madre de nucleación (3% en peso), granulada para dar PHA (62% en peso).

AGENTES DE RETICULACIÓN

El agente de reticulación, también denominado coagentes, usado en los métodos y las composiciones de la invención son agentes de reticulación que comprenden dos o más grupos funcionales reactivos tales como epóxidos o dobles enlaces. Estos agentes de reticulación modifican las propiedades del polímero. Estas propiedades incluyen, pero no se limitan a, resistencia en estado fundido o tenacidad. Un tipo de agente de reticulación es un "compuesto epoxifuncional". Tal como se usa en el presente documento, "compuesto epoxifuncional" pretende incluir compuestos con dos o más grupos epóxido que pueden aumentar la resistencia en estado fundido de polímeros de polihidroxialcanoato mediante ramificación, por ejemplo, ramificación de extremo tal como se describió anteriormente.

Cuando se usa un compuesto epoxifuncional como agente de reticulación en los métodos dados a conocer, un agente de ramificación es opcional. Como tal, se da a conocer un método de ramificación de un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) de partida, que comprende hacer reaccionar un PHA de partida con un compuesto epoxifuncional. Alternativamente, se da a conocer un método de ramificación de un polímero de polihidroxialcanoato de partida, que comprende hacer reaccionar un PHA de partida, un agente de ramificación y un compuesto epoxifuncional. Alternativamente, se da a conocer un método de ramificación de un polímero de polihidroxialcanoato de partida, que comprende hacer reaccionar un PHA de partida, y un compuesto epoxifuncional en ausencia de un agente de ramificación. Tales compuestos epoxifuncionales pueden incluir polímeros de estireno-acrílicos epoxifuncionales (tal como, pero sin limitarse a, por ejemplo, JONCRYL® ADR-4368 (BASF) o MP-40 (Kaneka)), copolímeros acrílicos y/o de poliolefina y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales (tal como, pero sin limitarse a, por ejemplo, LOTADER® (Arkema), poli(etileno-metacrilato de glicidilo-co-metacrilato)) y aceites epoxidados (tales como, pero sin limitarse a, por ejemplo, aceites de soja epoxidado, de oliva, de linaza, de palma, de cacahuete, de coco, de algas marinas, de hígado de bacalao, o mezclas de los mismos, por ejemplo, Merginat® ESBO (Hobum, Hamburgo, Alemania) y EDENOL® B 316 (Cognis, Düsseldorf, Alemania)).

Por ejemplo, se usan agentes de reticulación acrílicos reactivos o acrílicos funcionales para aumentar el peso molecular del polímero en las composiciones de polímero ramificado descritas en el presente documento. Tales agentes de reticulación se venden comercialmente. BASF, por ejemplo, vende múltiples compuestos con el nombre comercial "JONCRYL[®]", que se describen en la patente estadounidense n.º 6.984.694 concedida a Blasius *et al.*, "Oligomeric chain extenders for processing, post-processing and recycling of condensation polymers, synthesis, compositions and applications" ("Extendedores de cadena oligoméricos para el procesamiento, procesamiento posterior y reciclado de polímeros de condensación, síntesis, composiciones y aplicaciones"). Un compuesto de este tipo es JONCRYL[®] ADR-4368CS, que es metacrilato de estirenoglicidilo y se comenta a continuación. Otro es MP-40 (Kaneka). Y aún otro es Petra line de Honeywell, véase, por ejemplo, la patente estadounidense n.º 5.723.730. Tales polímeros se usan a menudo en el reciclado de plásticos (por ejemplo, en el reciclado de poli(tereftalato de etileno)) para aumentar el peso molecular (o para imitar el aumento de peso molecular) del polímero que está reciclándose. Tales polímeros tienen a menudo la estructura general:



R₁ y R₂ son H o alquilo

R₃ es alquilo

x e y son 1-20

z es 2-20

E.I. du Pont de Nemours & Company vende múltiples compuestos reactivos con el nombre comercial Elvaloy[®], que son copolímeros de etileno, tales como copolímeros de acrilato, terpolímeros elastoméricos y otros copolímeros. Un compuesto de este tipo es Elvaloy PTW, que es un copolímero de etileno-acrilato de n-butilo y metacrilato de glicidilo. Omnova vende compuestos similares con los nombres comerciales "SX64053", "SX64055" y "SX64056." Otras entidades también suministran tales compuestos comercialmente.

Compuestos poliméricos polifuncionales específicos con grupos reactivos funcionales epoxi son los copolímeros de estireno-acrílicos. Estos materiales se basan en oligómeros con bloques constructivos de estireno y acrilato que tienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Se usan un alto número de grupos epoxi por cadena oligomérica, por ejemplo 5, más de 10 o más de 20. Estos materiales poliméricos tienen generalmente un peso molecular de más de 3000, específicamente más de 4000 y más específicamente más de 6000. Están disponibles comercialmente de S.C. Johnson Polymer, LLC (ahora propiedad de BASF) con el nombre comercial material JONCRYL[®] ADR 4368. Otros tipos de materiales de polímeros 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 un material carboxirreactivo polifuncional de este tipo es un co- o terpolímero que incluye unidades de etileno y metacrilato de glicidilo (GMA), disponible con el nombre comercial resina LOTADER[®], vendida por Arkema. Estos materiales pueden comprender además unidades de metacrilato que no sean glicidilo. Un ejemplo de este tipo es poli(etileno-metacrilato de glicidilo-co-metacrilato).

También pueden usarse ésteres de ácidos grasos o aceites que se producen de manera natural que contienen grupos epoxi (epoxidados). Ejemplos de aceites que se producen de manera natural son aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de algas marinas, aceite de hígado de bacalao, o una mezcla de estos compuestos. Se da preferencia particular al aceite de soja epoxidado (por ejemplo, Merginat[®] ESBO de Hübner, Hamburgo, o EDENOL[®] B 316 de Cognis, Düsseldorf), pero también pueden usarse otros.

50

Otro tipo de agente de reticulación son agentes con dos o más dobles enlaces. Agentes de reticulación con dos o más dobles enlaces reticulan los PHA al reaccionar posteriormente en los dobles enlaces. Los ejemplos de estos incluyen: ftalato de dialilo, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de dietilenglicol, fosfato de bis(2-metacriloxietilo).

En general, parece que los compuestos con epóxidos terminales tienen un rendimiento mejor que lo que tienen grupos epóxidos ubicados en cualquier otra parte en la molécula.

Los compuestos que tienen un número relativamente alto de grupos de extremo son los más deseables. El peso molecular también puede desempeñar un papel a este respecto, y es probable que compuestos con números mayores de grupos de extremo en relación con su peso molecular (por ejemplo, los JONCRYL® están en el intervalo de 3000 - 4000 g/mol) tengan un mejor rendimiento que los compuestos con menos grupos de extremo en relación con su peso molecular (por ejemplo, los productos Omnova tienen pesos moleculares en el intervalo de 100.000 - 800.000 g/mol).

AGENTES DE NUCLEACIÓN

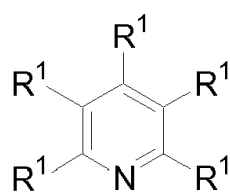
Por ejemplo, un agente de nucleación opcional se añade a la composición para ayudar en su cristalización. Los agentes de nucleación para diversos polímeros son sustancias simples, compuestos de metal, incluyendo óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbón, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sílice, blanco de cinc, arcilla, caolín, carbonato de magnesio básico, mica, talco, polvo de cuarzo, 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 organofosfatos, y nitruro de boro; compuestos orgánicos de bajo peso molecular que tienen un grupo carboxilato metálico, por ejemplo, sales metálicas de tal como ácido octílico, ácido toluico, ácido heptanoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melítico, ácido benzoico, ácido p-terc-butylbenzoico, ácido tereftálico, monometil éster del ácido tereftálico, ácido isoftálico y monometil éster el ácido isoftálico; compuestos orgánicos de alto peso molecular que tienen un grupo carboxilato metálico, por ejemplo, sales metálicas de tal como: polietileno que contiene grupos carboxilo obtenido mediante 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 con anhídrido maleico; compuestos orgánicos de alto peso molecular, por ejemplo: alfa-olefinas ramificadas en su átomo de carbono en posición 3 y que no tienen 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 fosfato de difenilo, fosfito de difenilo, sales metálicas de fosfato de bis(4-terc-butylfenilo) y fosfato de metilen-bis-(2,4-terc-butylfenilo); 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 pueden usarse o solos o bien en combinaciones entre sí. En realizaciones particulares, el agente de nucleación es ácido cianúrico. En determinadas realizaciones, el agente de nucleación también puede ser otro polímero (por ejemplo, agentes de nucleación poliméricos tales como PHB).

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

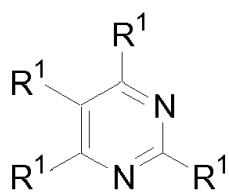
En diversas realizaciones, en las que el agente de nucleación está dispersado en un portador líquido, el portador líquido es un plastificante, por ejemplo, un compuesto cítrico o un compuesto adipico, por ejemplo, citrato-tributirato de acetilo (Citroflex A4, Vertellus, Inc., High Point, N.C.), o DBEEA (adipato de dibutoxiacetilo), 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 hidroxildifosfato 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.

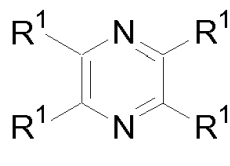
En realizaciones particulares, el agente de nucleación puede incluir hidroxildifosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol. El nucleante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



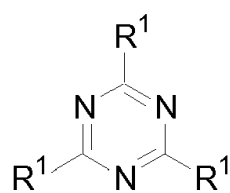
Fórmula 1



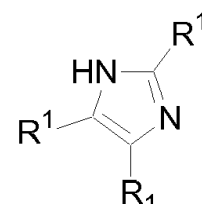
Fórmula 2



Fórmula 3

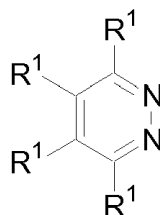


Fórmula 4



Fórmula 5

y



Fórmula 6,

5

y combinaciones de los mismos, en las que cada R1 es independientemente H, NR²R², OR², SR², SOR², SO₂R², CN, COR², CO₂R², CONR²R², NO₂, F, Cl, Br, o I; y cada R² es independientemente H o alquilo C₁-C₆.

10 El agente de nucleación puede ser un agente de nucleación tal como se describe en la publicación de solicitud de patente estadounidense 2005/0209377, de Allen Padwa.

Otro agente de nucleación para su uso en las composiciones y los métodos descritos en el presente documento se trituran tal como se describe en el documento WO 2009/129499 titulado "Nucleating Agents for Polyhydroxialkanoates" ("Agentes de nucleación para polihidroxicanoatos"), que se publicó en inglés. En resumen, el agente de nucleación se tritura en un portador líquido hasta al menos el 5% del volumen de sólido acumulativo del agente de nucleación existe como partículas con un tamaño de partícula de 5 micras o menos. El portador líquido permite que el agente de nucleación se triture en húmedo. En otras realizaciones, el agente de nucleación se tritura en un portador líquido hasta que al menos el 10% del volumen de sólido acumulativo, al menos el 20% del volumen de sólido acumulativo, al menos el 30% o al menos el 40%-50% del agente de nucleación puede existir como partículas con un tamaño de partícula de 5 μm (micras) o menos, 2 μm (micras) o menos o 1 μm (micra) o menos. En realizaciones alternativas, los agentes de nucleación se trituran mediante otros métodos, tales como trituración por chorro. Adicionalmente, se utilizan otros métodos que reducen el tamaño de partícula.

25 El volumen de sólido acumulativo de partículas es el volumen combinado de las partículas en forma seca en ausencia de cualquier otra sustancia. El volumen de sólido acumulativo de las partículas se determina determinando el volumen de las partículas antes de dispersarlas en un portador líquido o polimérico, por ejemplo, vertiéndolas secas en un cilindro graduado u otro dispositivo adecuado para medir el volumen. Alternativamente, el volumen de sólido acumulativo se determina mediante dispersión de luz.

30

APLICACIÓN DE LAS COMPOSICIONES

Para la fabricación de artículos útiles, las composiciones descritas en el presente documento se procesan preferiblemente a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino de los polímeros, pero por debajo del punto de descomposición de cualquiera de los componentes (por ejemplo, los aditivos descritos anteriormente, con la excepción de algunos agentes de ramificación) de la composición polimérica. Aunque en estado plastificado por calor, la composición polimérica se procesa para dar la forma deseada, y posteriormente se enfría para establecer la forma e inducir la cristalización. Tales formas pueden incluir, pero no se limitan a, una fibra, filamento, película, lámina, varilla, tubo, botella u otra forma. Tal procesamiento se realiza usando cualquier técnica conocida en el estado de la técnica, tal como, pero sin limitarse a, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado o moldeo por soplado (por ejemplo, película soplada, soplado de espuma), calandrado, moldeo rotacional, colada (por ejemplo, lámina colada, película colada) o termoconformación.

45 Las composiciones se usan para crear, sin limitación, una amplia variedad de productos útiles, por ejemplo, productos de automoción, bienes de consumo duraderos, de construcción, eléctricos, médicos y de envasado. Por ejemplo, las composiciones poliméricas se usan para fabricar, sin limitación, películas (por ejemplo, películas de envasado, película agrícola, película de cubierta del suelo, control de la erosión, envuelta de pacas de heno, película

hendida, envuelta de alimentos, envuelta de palés, envuelta protectora de automóviles y electrodomésticos), tees de golf, caperuzas y cierres, soportes y postes agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (por ejemplo, para tazas, platos y cajas), productos termoconformados (por ejemplo, bandejas, recipientes, tapas, vasos de yogur, tapas para tazas, macetas, cuencos para *noodles* y moldes), carcasas (por ejemplo, para elementos electrónicos, por ejemplo, teléfonos móviles, fundas de PDA, fundas de reproductores de música y fundas de ordenador), bolsas (por ejemplo, bolsas de basura, bolsas de la compra, bolsas de alimentos y bolsas de compostaje), artículos de higiene (por ejemplo, pañales, productos de higiene femenina, productos para la incontinencia y toallitas desechables), recubrimientos para productos granulados (por ejemplo, fertilizante, herbicidas, pesticidas y semillas en gránulos), artículos moldeados por inyección (instrumentos de escritura, utensilios y fundas de discos), fibras en disolución e hiladas y materiales textiles soplados en estado fundido y no tejidos (hebras, hilos, toallitas, relleno, artículos absorbentes desechables), moldes de soplado (recipientes profundos y botellas), y artículos espumados (tazas, cuencos, platos y envases).

La termoconformación es un proceso que usa películas o láminas de termoplástico. La composición polimérica se procesa para dar una película o lámina. La lámina de polímero se coloca entonces en un horno y se calienta. Cuando está suficientemente blanda para conformarse, se transfiere a un molde y se conforma en una forma.

Durante la termoconformación, cuando se alcanza el punto de ablandamiento de un polímero semicristalino, la lámina de polímero empieza a hundirse. La ventana entre el ablandamiento y el colapso es habitualmente estrecha. Por tanto, puede ser difícil mover la lámina de polímero ablandada al molde de manera suficientemente rápida. La ramificación del polímero puede usarse para aumentar la resistencia en estado fundido del polímero, de modo que la lámina se procesa más fácilmente y mantiene su integridad estructural. Por tanto, la medición del hundimiento de una muestra de polímero cuando se calienta es una manera de medir el tamaño relativo de esta ventana de procesamiento para la termoconformación.

Debido a que la composición descrita en el presente documento tiene una resistencia en estado fundido aumentada y una procesabilidad aumentada, son más fáciles de convertir en una forma de película o de lámina. Por tanto, son candidatos excelentes para la termoconformación. Los productos moldeados incluyen varios tipos de productos diferentes y, por ejemplo, incluyendo productos tales como cucharas, tenedores y cuchillos desechables, tubos, cuencos, tapas, tapas de tazas, vasos de yogur y otros recipientes, botellas y recipientes similares a botellas.

Las composiciones descritas en el presente documento pueden procesarse para dar películas de grosor variable, por ejemplo, películas de grosor uniforme que oscila entre 10-200 μm (micras), por ejemplo, 20-75 μm (micras), entre 75 y 150 μm (micras) o entre 50-100 μm (micras). Las capas de película pueden apilarse adicionalmente para formar películas multicapa del mismo grosor o composición o de grosores o composiciones variables. Por ejemplo, una película puede comprender dos, tres, cuatro o más capas, pudiendo incluir las capas una o más capas de una composición de la invención combinadas con otras capas de polímero, tales como capas de PHA o capas de PLA.

El moldeo por soplado, que es similar a la termoconformación y se usa para producir productos de embutición profunda, tales como botellas y productos similar con interiores profundos, también se beneficia de la elasticidad y la resistencia en estado fundido aumentadas y el hundimiento reducido de las composiciones de polímero descritas en el presente documento.

Artículos fabricados a partir de las composiciones puede recocerse según cualquiera de los métodos dados a conocer en el documento WO 2010/008445, y titulado "Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, And Use In Applications" ("Composiciones de PHA ramificado, métodos para su producción y uso en aplicaciones"), que se presentó en inglés.

Las composiciones descritas en el presente documento se proporcionan en cualquier forma adecuada conveniente para una aplicación pretendida. Por ejemplo, la composición se proporciona en gránulos para la producción posterior de películas, recubrimientos, piezas moldeadas u otros artículos, o las películas, recubrimientos, piezas moldeadas y otros artículos.

Cuando los ejemplos específicos a continuación no se encuentren dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, se dan a conocer solo con fines ilustrativos.

EJEMPLOS

Métodos experimentales

Medición de la reología en estado fundido torsional (G')

Todas las mediciones de reología oscilatoria se realizaron usando un reómetro TA Instruments AR2000 que empleaba una amplitud de deformación del 1%. En primer lugar, se moldearon gránulos (o polvo) en discos de 25 mm de diámetro que tenían aproximadamente 1200 μm (micras) de grosor. Las muestras de disco se moldearon en una máquina de moldeo por compresión establecida a aproximadamente 165°C, siendo el tiempo de moldeo de

aproximadamente 30 segundos. Estos discos moldeados se colocaron entonces entre las placas paralelas de 25 mm del reómetro AR2000, equilibradas a 180°C, y posteriormente enfriadas hasta 160°C para la prueba de barrido de frecuencia. Se usó un intersticio de 800-900 micras, dependiendo de las fuerzas normales ejercidas por el polímero. Se determinó que la densidad en estado fundido de PHB era de aproximadamente 1,10 g/cm³ a 160°C; este valor se usó en todos los cálculos.

Específicamente, el disco de muestra se coloca entre las pletinas del reómetro de placas paralelas establecido a 180°C. Tras alcanzar el intersticio final, se raspa el material en exceso de los lados de las pletinas. Entonces se enfría la muestra hasta 160°C, momento en el que se realiza entonces el barrido de frecuencia (desde 625 rad/s hasta 0,10 rad/s); se evitan frecuencias menores de 0,1 rad/s debido a la considerable degradación a lo largo del tiempo prolongado que se tarda para estas mediciones de baja frecuencia. La carga de la muestra, el ajuste del intersticio y el corte del exceso, todos llevados a cabo con las pletinas establecidas a 180°C, tardan aproximadamente 2 1/2 minutos. Esto se controla hasta dentro de ± 10 segundos para minimizar la variabilidad y la degradación de la muestra. El enfriamiento desde 180°C hasta 160°C (temperatura de prueba) se lleva a cabo en aproximadamente cuatro minutos. La exposición a 180°C garantiza un polímero completamente fundido, mientras que las pruebas a 160°C garantizan una degradación mínima durante la medición.

Durante el barrido de frecuencia realizado a 160°C, se recogieron los siguientes datos en función de la frecuencia de medición: $|n^*|$ o viscosidad compleja, G' o módulo elástico (contribución elástica o de tipo sólido a la viscosidad) y G'' o módulo de pérdida (contribución viscosa o de tipo líquido a la viscosidad). Con fines de simplicidad, se usará G' medido a una frecuencia impuesta de 0,25 rad/s como medida de la "resistencia en estado fundido". Un G' mayor se traduce en una mayor resistencia en estado fundido.

Medición de la estabilidad capilar

La estabilidad capilar se midió realizando experimentos de cizallamiento estacionario a 180°C usando un reómetro capilar Kayness Galaxy V. La matriz empleada en las mediciones capilares anteriores era de aproximadamente 1,0 mm de diámetro y aproximadamente 30 mm de longitud. El reómetro capilar es un dispositivo de tasa de cizallamiento controlada, y se hizo funcionar a tres tasas de cizallamiento (1.000 s⁻¹, 100 s⁻¹ y 10 s⁻¹), repetidas tres veces, para un total de nueve (9) puntos de datos recogidos a lo largo de 17 minutos. Los gránulos (~10 gramos) se precalentaron a 180°C durante 240 segundos (4 minutos) antes del inicio de la prueba. Los nueve puntos de datos de prueba se recogen sin ningún retardo entre ellos.

Debido a que los copolímeros de PHB experimentan reacciones de escisión de cadena en la masa fundida que conducen a una disminución continua en la viscosidad en estado fundido en función del tiempo, el protocolo de prueba anterior genera datos tal como se muestran a continuación (véase la figura 1 para un copolímero de PHB representativo).

Cuando se representa gráficamente log (viscosidad aparente) en función del tiempo, resulta evidente una disminución sistemática en la viscosidad; también se observa que esta tendencia es bastante lineal. La pendiente de los rendimientos de ajuste de "viscosidad aparente frente al tiempo" es una indicación de la estabilidad en estado fundido (según la norma ASTM D3835). En este informe, se usa esta pendiente para los datos recogidos a una tasa de cizallamiento de 100 s⁻¹ como indicación de la estabilidad en estado fundido y esta pendiente se denomina "estabilidad capilar".

Medición de la cristalización en estado fundido

Se usó un DSC Perkin Elmer para caracterizar la cinética de cristalización en estado fundido no isotérmica de los copolímeros de PHB objeto. En esta prueba, la muestra (cortada a partir de un disco moldeado por compresión a 165°C durante un minuto) se coloca y engasta en la cubeta de prueba de DSC. Esta muestra de prueba se expone entonces a 200°C durante un minuto para fundir todos los cristales; entonces se enfría hasta 160°C a 40°C/min y se mantiene a 160°C durante aproximadamente 1 minuto. La muestra se enfría entonces hasta -50°C a una tasa de aproximadamente 10°C/min. A medida que el polímero experimenta cristalización, se vuelve evidente un pico exotérmico en el barrido de "flujo de calor frente a temperatura". La temperatura pico de esta exoterma se anota como la temperatura de cristalización o T_{mc}. Una T_{mc} mayor significa generalmente una cinética de cristalización más rápida.

Medición de las propiedades mecánicas de la película soplada

La resistencia Elmendorf a la propagación de un desgarro se midió según la norma ASTM D1922-06. La resistencia a la propagación de un desgarro de la película se midió en dos direcciones, a lo largo del flujo que salía de la matriz ("desgarro en la dirección de máquina" o "desgarro MD") y también en perpendicular al flujo de polímero que salía de la matriz ("desgarro en la dirección transversal" o "desgarro TD").

La resistencia al impacto de un punzón se midió según la norma ASTM D1709-04.

Las propiedades de tracción (es decir, módulo, resistencia, elongación a la rotura) se midieron según la norma ASTM D882-02.

Medición de las propiedades mecánicas de artículos moldeados por inyección

5 Las propiedades de tracción de artículos moldeados por inyección se midieron según la norma ASTM D638-03.

Las propiedades de flexión de artículos moldeados por inyección se midieron según la norma ASTM D790-03.

10 Las propiedades Izod con muesca de artículos moldeados por inyección se midieron según la norma ASTM D256-06.

Método de prueba de biodegradación en el suelo

15 La tasa de biodegradación de las películas objeto se caracterizó y cuantificó usando una prueba enterrada. En esta prueba, un trozo pequeño de la muestra de película (~ 5 cm por 9 cm) se enterró bajo 2,54 por 5,08 cm (1-2 pulgadas) de suelo en un recipiente de plástico dentro de una sala en la que la temperatura se mantuvo entre 20-25°C. El suelo era una tierra vegetal obtenida de una granja de hortalizas comercial local en Massachusetts. El contenido en humedad del suelo se mantuvo regando regularmente (se añadieron 7 gramos de agua a aproximadamente 100 gramos de suelo una vez cada tres días). Dado que el recipiente no estaba cubierto, el contenido en humedad en el suelo cayó de aproximadamente el 9-10% al 1-2% en tres días. Las muestras de película enterradas se recuperan semanalmente (diferente muestra para cada semana de tiempo transcurrido enterrada en el suelo); las muestras recuperadas se lavan en primer lugar con agua para eliminar la suciedad y entonces se secan con toallitas de papel. Se pesan las muestras de película secadas (o fragmentos, si ya se ha producido una biodegradación considerable). La pérdida de peso medida cuantifica la tasa de biodegradación las diferentes formulaciones. En los ejemplos presentados en esta solicitud, la geometría de la muestra de película se mantiene constante; por consiguiente, el valor absoluto de la pérdida de peso proporciona una representación precisa de la cinética de biodegradación. Una mayor pérdida de peso se traduce en una biodegradación más rápida.

30 Ejemplo 1. Composiciones que contienen combinaciones de PHA y poli(succinato de butileno)

35 En este ejemplo, se prepararon composiciones que incluyen un copolímero de PHA y PBS (BIONOLLE® 1001 de Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón) combinando en seco los componentes a una razón predeterminada y sometiendo esta mezcla a extrusión por doble husillo en una extrusora Brabender de 1,905 cm (3/4 de pulgada) que se hacía funcionar a aproximadamente 50 rpm y una temperatura de fusión de aproximadamente 180°C. Las formulaciones se indican en la tabla a continuación.

Tabla 1. Composiciones que contienen combinación de PHA y PBS

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Combinación de PHA (% en peso)	97	92	87	77	62	47	32	17	0
MB de nuc. (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3	0
PBS (% en peso)	0	5	10	20	35	50	65	80	100
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Datos:									
G'(a 0,25 rad/s)	51	74	48	103	170	202	363	659	1288
Eta*(a 0,25 rad/s)	2937	3122	2517	2846	3761	4179	5119	7081	12920
Estabilidad capilar	-0,10	-0,08	-0,08	-0,09	-0,08	-0,10	-0,09	-0,06	-0,02
Tmc (combinación de PHA)	113,4	107,9	108,2	107,9	103,2	100,4	102,0	99,1	-
Tmc (PBS)	-	nd	nd	nd	85,6	85,3	87,2	86,2	87,1

"nd" = no detectable

40 La combinación de PHA estaba compuesta del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14% por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación ("MB de nuc.") era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. El PBS era BIONOLLE® 1001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón).

45 La formulación 1 es el control de PHA (sin PBS). La formulación 2 es el control de PBS (sin combinación de PHA). El control de PHA presenta una viscosidad en estado fundido (Eta*) y una resistencia en estado fundido (G')

considerablemente menores en comparación con PBS. La estabilidad en estado fundido (estabilidad capilar) del PHA también es peor en comparación con la del PBS. G' y la estabilidad capilar para las formulaciones se representan gráficamente en función de la composición de la formulación a continuación. Estos parámetros parecen ser bastante independientes de la composición de la formulación cuando PBS es el componente minoritario y muy dependientes de la composición de la formulación cuando PBS es el componente mayoritario. En otras palabras, el aumento en G' con niveles crecientes de PBS de resistencia en estado fundido mayor en la combinación es muy modesto hasta una composición de la formulación de aproximadamente el 50% de PBS. A medida que la concentración de PBS en estas formulaciones se aumenta adicionalmente, el aumento en G' se vuelve significativo a medida que se aproxima al G' del PBS puro. En términos de estabilidad capilar, PBS es considerablemente más estable en comparación con el PHA puro. La estabilidad capilar de todas las formulaciones con PHA como componente mayoritario es muy similar a la del control de PHA; sin embargo, cuando PBS pasa a ser el componente mayoritario, resulta evidente una mejora sistemática en la estabilidad con niveles crecientes de PBS. La tasa de cristalización (Tmc) de PHA disminuye ligeramente en presencia de PBS; sin embargo, Tmc no parece depender de la concentración de PBS. Todos los datos para esta serie de formulación particular indican una masa fundida de múltiples fases con muy poca miscibilidad entre el PHA y PBS. Véanse la figura 2 y la figura 3.

Ejemplo 2. Composiciones que contienen combinaciones de PHA y poli(adipato-succinato de butileno)

En este ejemplo, se prepararon formulaciones de un copolímero de PHA y PBSA (BIONOLLE® 3001 de Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón) combinando en seco los componentes a una razón predeterminada y sometiendo esta mezcla a extrusión por doble husillo en una extrusora Brabender de 1,905 cm (3/4 de pulgada) que se hacía funcionar a aproximadamente 50 rpm y una temperatura de fusión de aproximadamente 180°C. Las composiciones de las formulaciones se indican en la tabla a continuación.

Tabla 2. Composiciones que contienen combinación de PHA y PBSA

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Combinación de PHA (% en peso)	97	92	87	77	62	47	32	17	0
MB de nuc. (% en peso)	3	3	3	3	3	3	3	3	0
PBSA (% en peso)	0	5	10	20	35	50	65	80	100
Total	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Datos:									
G' (a 0,25 rad/s)	51	64	72	108	133	133	300	1009	1383
Eta* (a 0,25 rad/s)	2937	2931	2834	2787	3274	3392	4902	9284	13560
Estabilidad capilar	-0,10	-0,10	-0,09	-0,09	-0,11	-0,11	-0,08	-0,04	-0,02
Tmc (combinación de PHA)	113,4	108,4	109,0	107,3	103,6	103,0	100,0	nd	
Tmc (PBSA)	-	nd	nd	nd	65,0	63,3	62,3	62,3	65,0

"nd" = no detectable

La combinación de PHA estaba compuesta del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14% por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación ("MB de nuc.") era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. El PBSA era BIONOLLE® 3001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón).

La formulación 1 es el control de PHA (sin PBSA). La formulación 9 es el control de PBSA (sin combinación de PHA). El control de PHA presenta una viscosidad en estado fundido y resistencia en estado fundido considerablemente menores en comparación con PBSA. La estabilidad en estado fundido del PHA también es peor en comparación con la del PBSA. G' y la estabilidad capilar para las formulaciones se representan gráficamente en función de la composición de la formulación a continuación. Estos parámetros parecen ser bastante independientes de la composición de la formulación cuando PBSA es el componente minoritario y muy dependientes de la composición de la formulación cuando PBSA es el componente mayoritario. En otras palabras, el aumento en G' con niveles crecientes del PBSA de resistencia en estado fundido mayor en la formulación es muy modesto hasta una composición de la formulación de aproximadamente el 50% de PBSA. A medida que la concentración de PBSA en estas formulaciones se aumenta adicionalmente, el aumento en G' se vuelve significativo a medida que se aproxima al G' del PBSA puro. En términos de estabilidad capilar, PBSA es considerablemente más estable en comparación con el PHA puro. La estabilidad capilar de todas las formulaciones con PHA como componente mayoritario es muy similar a la del control de PHA; sin embargo, cuando PBSA pasa a ser el componente mayoritario, resulta evidente una mejora sistemática en la estabilidad con niveles crecientes de PBSA. La tasa de cristalización (Tmc) de PHA disminuye ligeramente en presencia de PBSA; sin embargo, Tmc no parece depender de la concentración de PBSA.

Todos los datos para esta serie de formulación particular indican una masa fundida de múltiples fases con muy poca miscibilidad entre el PHA y PBSA. Finalmente, las formulaciones de PHA con PBS se comportaron de manera bastante similar a la de las formulaciones de PHA y PBSA. Véanse la figura 4 y la figura 5.

5 Ejemplo 3. Composiciones que contienen combinaciones de PHA y PBS combinado con peróxido orgánico

En los ejemplos 1 y 2, se prepararon combinaciones de PHA con o bien PBS o bien PBSA usando extrusión en estado fundido simple. La reología en estado fundido de estas formulaciones indicaba la existencia de dos fases distintas en la masa fundida, dominando la firma reológica del componente de formulación mayoritario la respuesta global. En este ejemplo, se presentan combinaciones de PHA con PBS, llevándose a cabo la combinación en estado fundido en presencia de un peróxido orgánico. También se incluyó un plastificante común, CITROFLEX® A4, en estas formulaciones. Todos los componentes para cada formulación se mezclaron físicamente a una razón predeterminada, y entonces se sometió esta mezcla a extrusión por doble husillo en una extrusora Brabender de 1,905 cm (3/4" de pulgada) que se hacía funcionar a aproximadamente 50 rpm y una temperatura de fusión de aproximadamente 180°C. Las composiciones de formulación se indican en la tabla a continuación.

Tabla 3. Composiciones que contienen combinación de PHA, PBS y peróxido orgánico

Formulación	1	2
Combinación de PHA (% en peso)	72	72
MB de nuc. (% en peso)	3	3
Citroflex A4	5	4,8
Peróxido (% en peso)	0	0,2
PBS (% en peso)	20	20
Total	100	100
Datos:		
G' (a 0,25 rad/s)	148	865
Eta* (a 0,25 rad/s)	3380	7342
Estabilidad capilar	00,14	-0,12
Tmc (combinación de PHA)	103,1	105,0
Tmc (PBS)	84,0	85,7

La combinación de PHA estaba compuesta del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14% por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación ("MB de nuc.") era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulada. El peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PBS era BIONOLLE® 1001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón).

La formulación 1 es el primer control con aproximadamente el 20 por ciento en peso de PBS. La formulación 2 es similar en la composición a la formulación 1 con la excepción de aproximadamente el 0,2 por ciento de un peróxido orgánico (TRIGANOX® 117) disuelto previamente en CITROFLEX® A4 antes de mezclar los componentes de la formulación. La formulación 2 presenta una resistencia en estado fundido (G') considerablemente mayor y una mejor estabilidad en estado fundido (menor estabilidad capilar) en comparación con la formulación 1; además, el PHA y el PBS parecen cristalizar a temperaturas mayores en formulaciones preparadas con peróxido. La reología en estado fundido (viscosidad compleja frente a la frecuencia angular) para la formulación 1 y 2 se muestran en la figura 6; los datos para el control de PHA correspondiente (formulación 1 de los ejemplos 1 y 2) y el PBS también. En esta figura, la formulación de control para este ejemplo, formulación 1, muestra un comportamiento reológico muy similar al del control de PHA. Sin embargo, la firma reológica de la formulación 2 parecía estar entre aquellas del control de PHA y el control de PBS. En otras palabras, la formulación preparada usando extrusión reactiva (en presencia de un peróxido orgánico) mostró características reológicas intermedias a las de los controles de PHA y de PBS. Véase la figura 6.

40 Ejemplo 4. Composiciones que contienen combinaciones de PHA y PBSA combinado con peróxido orgánico

Este ejemplo es muy similar al ejemplo 3, excepto que se usó PBSA (BIONOLLE® 3001) en lugar de PBS (BIONOLLE® 1001).

45

Tabla 4. Composiciones que contienen combinación de PHA, PBSA y peróxido orgánico

Formulación	1	2
Combinación de PHA (% en peso)	72	72
MB de nuc. (% en peso)	3	3
Citroflex A4	5	4,8
Peróxido (% en peso)	0	0,2
PBSA (% en peso)	20	20
Total	100	100
Datos:		
G' (a 0,25 rad/s)	105	398
Eta* (a 0,25 rad/s)	3080	4659
Estabilidad capilar	00,14	- 0,11
Tmc (combinación de PHA)	106,0	107,3
Tmc (PBSA)	nd	nd

"nd" = no detectable

La combinación de PHA estaba compuesta del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14% por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación ("MB de nuc.") era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. El peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PBSA era BIONOLLE® 3001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón).

En los ejemplos 1 y 2, se prepararon combinaciones de PHA con o bien PBS o bien PBSA usando extrusión en estado fundido simple. La reología en estado fundido de estas formulaciones indicaba la existencia de dos fases distintas en la masa fundida, dominando la firma reológica del componente de formulación mayoritario la respuesta global. En este ejemplo, se presentan combinaciones de PHA con PBSA, llevándose a cabo la combinación en estado fundido en presencia de un peróxido orgánico. También se incluyó un plastificante común, CITROFLEX® A4, en estas formulaciones. Todos los componentes para cada formulación se mezclaron físicamente a una razón predeterminada; esta mezcla se sometió a extrusión por doble husillo en una extrusora Brabender de 1,905 cm (3/4 de pulgada) que se hacía funcionar a aproximadamente 50 rpm y una temperatura de fusión de aproximadamente 180°C. Las composiciones se indican en la tabla anterior. La formulación 1 es el primer control con aproximadamente el 20 por ciento en peso de PBSA. La formulación 2 es similar en la composición a la formulación 1 con la excepción de aproximadamente el 0,2 por ciento de un peróxido orgánico (TRIGANOX® 117) dispuesto previamente en CITROFLEX® A4 antes de mezclar los componentes de la formulación. La formulación 2 presenta una resistencia en estado fundido (G') considerablemente mayor y una mejor estabilidad en estado fundido (menor estabilidad capilar) en comparación con la formulación 1; además, el PHA cristaliza a una temperatura mayor en formulaciones preparadas con peróxido.

Las observaciones presentadas en este ejemplo son en gran medida similar a las presentadas en el ejemplo 3. En resumen, cuando se prepararon formulaciones de PHA/PBSA mediante extrusión en estado fundido simple, su reología en estado fundido sugiere una masa fundida de múltiples fases, dominando el componente de formulación principal la respuesta a una escala de longitud reológica. Por el contrario, cuando se preparan las mismas formulaciones usando extrusión en estado fundido reactiva, la respuesta reológica indica una masa fundida de fase única con algunos beneficios inesperados en la resistencia en estado fundido y la estabilidad en estado fundido. La fase de PHA también cristaliza a una temperatura mayor cuando se prepara la formulación usando extrusión reactiva.

Los ejemplos 3 y 4 muestran las distintas ventajas reológicas en estado fundido (mayor resistencia en estado fundido y estabilidad en estado fundido superior) cuando se crean combinaciones de PHA y PBS o PBSA usando extrusión en estado fundido reactiva en presencia de cantidades muy pequeñas de un peróxido orgánico. Las mejoras observadas en la resistencia en estado fundido y la estabilidad capilar (estabilidad en estado fundido) son inesperadas y muy ventajosas (propiedades en estado fundido para fabricar películas y material relacionado).

La extrusión en estado fundido reactiva se estudia adicionalmente los ejemplos posteriores.

Ejemplo 5. Películas que contienen combinaciones de PHA/PBSA combinadas en estado fundido en presencia de un peróxido orgánico

En los ejemplos 1 y 2 se comentaron las características de formulaciones de PHA/PBS y PHA/PBSA preparadas mediante combinación en estado fundido simple. La reología en estado fundido de estas formulaciones indicaba una escasa miscibilidad entre los dos polímeros, dominando la reología del componente mayoritario la respuesta global. En los ejemplos 3 y 4, se mostró que cuando se preparan formulaciones de PHA/PBS y PHA/PBSA combinando en estado fundido en presencia de un compuesto reactivo tal como un peróxido orgánico, resultan evidentes algunas observaciones reológicas sinérgicas. Estas formulaciones, creadas en un entorno reactivo, presentaban una resistencia en estado fundido considerablemente mayor y mejor estabilidad en estado fundido en comparación con las formulaciones creadas sin peróxido; la fase de PHA también cristaliza a una temperatura mayor en estas formulaciones.

El presente ejemplo es una extensión del ejemplo 4, en el que un PHA diferente se combina en estado fundido con PBSA en presencia de un peróxido orgánico y un coagente de ramificación. Las proporciones relativas de las fases de PHA y PBSA se variaron mientras que los demás aditivos (plastificante, cargas minerales) se mantuvieron inalterados. Las composiciones se describen en la tabla a continuación. Estas composiciones se crearon usando una extrusora de doble husillo de rotación conjunta de 27 mm MAXX Leistritz con el cilindro 10 y las zonas establecidas a 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 (°C). También se enumeran otros datos y condiciones de combinación en la tabla.

Tabla 5. Composiciones que contienen combinación de PHA, PBSA y peróxido orgánico

Formulación	1	2	3	4	PBSA
Combinación de PHA (% en peso)	79	71	59	47	
PBSA (% en peso)	0	8	20	32	
MB de nuc. (% en peso)	3	3	3	3	
MB de deslizamiento/antibloqueo (% en peso)	5	5	5	5	
Citroflex A4 (% en peso)	7,75	7,75	7,75	7,75	
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	
PE3A (% en peso)	0,10	0,10	0,10	0,10	
CaCO3 (% en peso)	5	5	5	5	
Total	100	100	100	100	
Datos de combinación:					
RPM del husillo	125	125	150	150	
Tasa (lbs/h)	85	85	75	75	
Temp. de fusión (°C)	189	196	204	209	
Presión de fusión (psi)	2321	2395	2530	2649	
Carga (%)	46	46	40	41	
Datos:					
G' (a 0,25 rad/s)	549	689	1413	2584	1383
Eta* (a 0,25 rad/s)	6975	7380	8749	13420	13560
Estabilidad capilar	-0,09	-0,08	-0,06	-0,06	-0,02
Tmc (combinación de PHA)	105,9	103,4	101,8	99,1	-
Tmc (PBSA)	-	nd	60,2	64,3	65,0
Desgarro MD de la película (g)	18,2	32,8	38	39,4	24
Desgarro TD de la película (g)	29,8	36	42	45,6	32
Impacto de un punzón de la película (g)	25	52	59	70	200
Módulo MD de la película (MPa)	395	369	359	306	320
Resistencia a la rotura MD de la película (MPa)	18,5	21,8	23	22,8	40,0
Biodegradación del suelo (pérdida de peso tras 5 semanas (gramos))	0,207	0,117	0,085	0,054	0,031

La combinación de PHA estaba compuesta del 34-38% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 22-26% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14 por ciento en peso, y aproximadamente el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente el 25-33 por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación ("MB de nuc.") era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-

5 hidroxibutanoico, y granulado. La mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20% en peso), tierra de diatomeas (15% en peso), mezcla madre de nucleación (3% en peso), granulada para dar PHA (62% en peso). El peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PBSA era BIONOLLE® 3001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón). "PE3A" es triacrilato de pentaeritritol. El CaCO₃ era carbonato de calcio (EMFORCE® Bio, disponible de (Specialty Minerals Inc., Bettehem, PA, EE. UU.).

10 La tabla anterior enumera las propiedades medidas para las diversas formulaciones preparadas. La formulación 1 es la muestra control sin PBSA, mientras que las formulaciones 2, 3 y 4 contienen el 8, el 20 y el 32 por ciento en peso de PBSA en la formulación. En la figura 8, G' y la estabilidad capilar se muestran en función de la composición para las muestras de este ejemplo y para muestras del ejemplo 2 (homólogos de formulación no reactivos). Las ventajas de combinar en presencia de un compuesto reactivo son distintas y sorprendentes. La resistencia en estado fundido y la estabilidad en estado fundido son considerablemente superiores para las formulaciones creadas usando extrusión reactiva. De hecho, tanto G' como la estabilidad capilar para estas formulaciones son estadísticamente mejores que lo que podría predecirse usando una tendencia de regla de mezclas simple. Véanse la figura 7 y la figura 8.

20 Las combinaciones de este ejemplo (incluyendo PBSA puro) se convirtieron también en película soplada para su caracterización adicional. Las películas sopladas se fabricaron usando una extrusora 24:1 Davis Standard de 3,81 cm (1,5 pulgadas) equipada con una matriz de mandril en espiral 6,35 cm (2,5 pulgadas) y un anillo de aire de labio doble Future Design. El ajuste de temperatura en la extrusora era de 176,7 / 173,9 / 171,1 / 165,6 (°C) (350 / 345 / 340 / 330 (°F)) y la matriz se estableció a 168,3°C (335°F). La extrusora se hizo funcionar a 40 rpm con un ajuste de intersticio de matriz de aproximadamente 1,016 mm (40 mils). Las películas recogidas tenían un grosor de aproximadamente 50,8 µm (2 mils) a una razón de ampliación de aproximadamente 2,5.

25 Las propiedades de película, particularmente resistencia al desgarro, de las formulaciones de PHA/PBSA creadas usando extrusión reactiva son considerablemente mejores que las del control de PHA y el control de PBSA. Esta es otra observación sinérgica de tales combinaciones reactivas. Otra ventaja de combinar PBSA con PHA es la tasa de biodegradación considerablemente más lenta de las películas resultantes en relación con el control de PHA. Los resultados de biodegradación del suelo para las películas de combinación reactivas, tras 5 semanas en el suelo, muestran una pérdida de peso considerablemente menor en comparación con la película control.

Ejemplo 6. Películas que contienen combinaciones de PHA y PBS combinado con peróxido orgánico

35 Este ejemplo es en su mayor parte similar al ejemplo 5 y es en cierto modo una extensión del ejemplo 3. En este caso, se combina en estado fundido un PHA diferente con PBS en presencia de un peróxido orgánico y un coagente de ramificación. Las proporciones relativas de las fases de PHA y PBS se variaron, mientras que los demás aditivos (plastificante, cargas minerales) se mantuvieron inalterados. Las composiciones de estas formulaciones se describen en la tabla a continuación. Estas formulaciones se crearon usando una extrusora de doble husillo de rotación conjunta MAXX Leistritz de 27 mm con el cilindro 10 y las zonas establecidas a 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 (°C). También se enumeran en la tabla otros datos y condiciones de combinación.

Tabla 6. Composiciones que contienen combinación de PHA, PBS y peróxido orgánico

Formulación	1	2	3	4	PBSA
Combinación de PHA (% en peso)	79	71	59	47	
PBS (% en peso)	0	8	20	32	
MB de nuc. (% en peso)	3	3	3	3	
MB de deslizamiento/antibloqueo (% en peso)	5	5	5	5	
CITROFLEX® A4 (% en peso)	7,75	7,75	7,75	7,75	
Peróxido (% en peso)	0,15	0,15	0,15	0,15	
PE3A (% en peso)	0,10	0,10	0,10	0,10	
CaCO ₃ (% en peso)	5	5	5	5	
Total	100	100	100	100	
Datos de combinación:					
RPM del husillo	125	125	150	150	
Tasa (lbs/h)	85	85	75	75	
Temp. de fusión (°C)	189	195	202	209	
Presión de fusión (psi)	2321	2415	2579	2632	
Carga (%)	46	46	40	41	

Datos:

G' (a 0,25 rad/s)	549	785	1390	2950	1288
Eta* (a 0,25 rad/s)	6975	7818	9002	15020	12920
Estabilidad capilar	-0,09	-0,08	-0,06	-0,06	-0,02
Tmc (combinación de PHA)	105,9	101,5	100,5	100,0	-
Tmc (PBS)	-	nd	83,2	86,7	87,1
Desgarro MD de la película (g)	18,2	24,8	34	34,2	-
Desgarro TD de la película (g)	29,8	32	38,4	34,8	-
Impacto de un punzón de la película (g)	25	46	63	49	-
Módulo MD de la película (MPa)	395	407	391	362	-
Resistencia a la rotura MD de la película (MPa)	18,5	17,2	23	26,4	-
Biodegradación del suelo (pérdida de peso after 5 semanas (gramos))	0,207	0,115	0,075	0,049	-

“nd” = no detectable

5 La combinación de PHA estaba compuesta del 34-38% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 22-26% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14 por ciento en peso, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente el 25-33 por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación (“MB de nuc.”) era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. La mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20% en peso), tierra de diatomeas (15% en peso), mezcla madre de nucleación (3% en peso), granulada para dar PHA (62% en peso). El peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PBS era BIONOLLE® 1000 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón). “PE3A” es triacrilato de pentaeritritol. El CaCO3 era carbonato de calcio (EMFORCE® Bio, disponible de (Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA, EE. UU.).

15 La tabla anterior enumera las propiedades medidas para las diversas formulaciones preparadas. La formulación 1 es la muestra control sin PBS, mientras que la formulación 2, 3 y 4 contienen el 8, el 20 y el 32 por ciento en peso de PBS en la formulación. De manera similar a las observaciones para el ejemplo 5, las ventajas de combinar en presencia de un compuesto reactivo son distintas y sorprendentes. La resistencia en estado fundido y la estabilidad en estado fundido son considerablemente superiores para las formulaciones creadas usando extrusión reactiva, mucho mejores que una predicción de regla de mezclas.

20 Las formulaciones de este ejemplo se convirtieron también en película soplada para su caracterización adicional. Las películas sopladas se fabricaron usando una extrusora 24:1 Davis Standard de 3,81 cm (1,5 pulgadas) equipada con una matriz de mandril en espiral de 6,35 cm (2,5 pulgadas) y un anillo de aire de labio doble Future Design. El ajuste de temperatura en la extrusora era de 176,7 / 173,9 / 171,1 / 165,6 (°C) 350 / 345 / 340 / 330 (°F) y la matriz se estableció a 168,3°C (335°F). La extrusora se hizo funcionar a 40 rpm con un ajuste de intersticio de matriz de aproximadamente 1,016 mm (40 mils). Las películas recogidas tenían un grosor de aproximadamente 50,8 µm (2 mils) a una razón de ampliación de aproximadamente 2,5.

30 Las propiedades de película, particularmente resistencia al desgarro y resistencia al impacto de un punzón, de las formulaciones de PHA/PBS creadas usando extrusión reactiva son considerablemente mejores que las del control de PHA. Otra ventaja de combinar PBS con PHA es la tasa de biodegradación considerablemente más lenta de las películas resultantes en relación con el control de PHA. Los resultados de biodegradación del suelo para las películas de formulación reactiva, tras 5 semanas en el suelo, muestran una pérdida de peso considerablemente menor en comparación con la película control.

35 Ejemplo 7. Artículos moldeados por inyección que contienen combinaciones de PHA y PBS

40 En este ejemplo, se fabricaron formulaciones de moldeo por inyección de combinación de PHA que también incluían PBS. Las formulaciones empezaron con la producción de una composición de moldeo por inyección que contenía combinación de PHA al 73% en peso, concentrado Acrawax C (activo al 50%) al 1% en peso, talco al 11% en peso (FLEXALC® 610D, disponible de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA, EE. UU.), carbonato de calcio al 10% en peso (MULTIFEX-MM®, disponible de Specialty Minerals Inc., Bethlehem, PA, EE. UU.) y mezcla madre de nucleación al 5% en peso. La combinación de PHA estaba compuesta del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14% por ciento en peso. El agente de nucleación es ácido cianúrico dispersado a una tasa del 33% (en peso) en plastificante CITROFLEX® A4 y triturado.

Esta composición de moldeo por inyección se combinó entonces en seco con PBS, o con PBS y peróxido. El peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PBS era BIONOLLE® 1001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón). Las formulaciones se muestran en la tabla a continuación.

5 Tabla 7. Composiciones que contienen combinación de PHA, PBS y peróxido orgánico

Formulación	1	2	3
Composición IM (% en peso)	100	70	69,9
PBS (% en peso)	0	30	30
Peróxido (% en peso)	0	0	0,1
Total	100	100	100
Combinación:			
Presión (psi)	1708	1589	3028
Carga (%)	45	39	48
Temp. de fusión (°C)	203	202	211
Datos:			
Resistencia a la tracción (Mpa)	25,68	27,52	29,41
Módulo de tracción (Mpa)	2765	1775	1747
Elongación por tracción (%)	4,07	11,49	17,41
Resistencia a la flexión (Mpa)	46,14	40,03	41,07
Módulo de flexión (Mpa)	2872	1853	1832
Resistencia al impacto Izod con muesca (ft-lb/pulgada)	0,528	0,735	0,859
Temperatura de inicio de cristalización (°C)	118,4	107,4	109,6
Temperatura de cristalización pico (°C)	113,89	103,81	105,49
Viscosidad en estado fundido en tiempo cero, 100 s ⁻¹ (Pa.s)	1447	1534	1919
Viscosidad en estado fundido a los cinco minutos, 100 s ⁻¹ (Pa.s)	894	1186	1523
Estabilidad en estado fundido (min-1)	-0,0962	-0,0515	-0,0462
G' (0,25 rad/s) (Pa)	115,9	1712	7887
Eta * (0,25 rad/s) (Pa.s)	3540	15200	37140

Las formulaciones anteriores se combinaron usando una extrusora de doble husillo Leistritz de 27 mm usando el siguiente perfil de temperatura: 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 180 (°C); las formulaciones se fabricaron a una tasa de 27,22 kg/h (60 lbs/h) y 125 rpm de husillo.

10 Todas las propiedades de tracción se midieron según la norma ASTM D638-03. Todas las propiedades de flexión se midieron según la norma ASTM D790-03. La resistencia al impacto Izod con muesca se midió según D256-06.

15 Tal como se mostró anteriormente, la resistencia a la tracción, la elongación por tracción e Izod con muesca se mejoraron mediante la adición de PBS, especialmente cuando se combinaron en estado fundido en presencia de un compuesto reactivo, pero el módulo de tracción, y el módulo de y la resistencia a la flexión se vieron afectados negativamente.

20 También se mejoraron enormemente mediante la adición de PBS la estabilidad en estado fundido, G' y Eta*, especialmente cuando se combinaron en estado fundido en presencia de un compuesto reactivo.

25 La tabla anterior resume la reología en estado fundido de los gránulos combinados y las propiedades mecánicas de barras moldeadas por inyección a partir de las formulaciones anteriores. Las ventajas de combinar PBS con combinaciones de PHA en presencia de peróxido son distintas tal como resulta evidente en G', estabilidad capilar en estado fundido, resistencia a la tracción, elongación por tracción y resistencia al impacto.

Ejemplo 8. Artículos moldeados por inyección que contienen combinaciones de PHA y PBS

30 En este ejemplo se combinó con PBS una composición de moldeo por inyección ligeramente diferente.

Las formulaciones empezaron con la producción de una composición de moldeo por inyección que contenía combinación de PHA al 73,21% en peso, concentrado Acrawax C (activo al 50%) al 0,36% en peso, talco al 11,66%

en peso (FLEXTALC® 610D, disponible de Specialty Minerals Inc., Betlehem, PA, EE. UU.), carbonato de calcio al 10,2% en peso (EMFORCE® Bio, disponible de Specialty Minerals Inc., Betlehem, PA, EE. UU.) y mezcla madre de nucleación al 4,57% en peso. La combinación de PHA estaba compuesta del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14% por ciento en peso. El agente de nucleación es ácido cianúrico dispersado a una tasa del 33% (en peso) en CITROFLEX® A4 plastificante y triturado.

Esta composición de moldeo por inyección se combinó y entonces se combinó en seco con PBS. El PBS era BIONOLLE® 1001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón). Las formulaciones se muestran en la tabla a continuación.

Tabla 8. Composiciones que contienen combinación de PHA y PBS

Formulación	1	2	3	4
Composición IM (% en peso)	100	90	80	50
PBS (% en peso)	0	10	20	50
Total	100	100	100	100
Datos:				
Resistencia a la tracción (Mpa)	27,1	26,5	27,4	33,0
Módulo de tracción (Mpa)	2915	2249	1959	1322
Elongación por tracción (%)	5,4	5,6	7,6	19,9
Resistencia a la flexión (Mpa)	36,1	41,6	39,8	36,1
Módulo de flexión (Mpa)	2748	2197	1879	1306
Resistencia al impacto Izod con muesca (ft-lb/en)	0,577	0,601	0,729	0,989
Temperatura de inicio de cristalización (°C)	118,29	114,22	115,16	111,21
Temperatura de cristalización pico (°C)	113,82	110,19	111,21	106,33

Tal como se mostró anteriormente, la adición de PBS provocó una disminución en el módulo de flexión y de tracción, pero provocó un aumento en la resistencia a la tracción, la elongación por tracción y la resistencia al impacto con muesca. También disminuyó la temperatura de cristalización pico.

La adición de PBS también parecía reducir el nivel de rebaba observada en barras de prueba moldeadas por inyección, tal como se muestra en la figura 9.

Ejemplo 9. Películas extruidas que contienen PBS o PBSA.

En este ejemplo, se fabricaron películas extruidas y se sometieron a prueba para determinar su biodegradabilidad. Se fabricó la siguiente formulación de PHA.

Tabla 9. Formulación de PHA para una película extruida

Componente	% en peso
Combinación de PHA	78,00
Mezcla madre de nucleación	3,00
Carbonato de calcio	5,00
Mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo	5,00
Plastificante CITROFLEX® A4	8,73
Peróxido	0,18
PE3A	0,09

La combinación de PHA estaba compuesta del 10-14% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 46-50% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14 por ciento en peso, y aproximadamente el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente el 25-33 por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. La mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20% en peso), tierra de diatomeas (15% en peso), mezcla madre de nucleación (3% en peso), granulada para dar PHA (62% en peso). El

peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PE3A era triacrilato de pentaeritritol.

5 La formulación se combinó para dar gránulos, que se usaron entonces para fabricar una película colada usando una extrusora RandCastle de 1,905 cm (3/4 de pulgada).

Se fabricó una película monocapa a partir de la formulación anterior. También se fabricó una película de PBSA monocapa. También se fabricó una película coextruida, de composición PBSA/formulación de PHA/PBSA.

10 Se combinó la misma formulación de PHA con diversos agentes antimicrobianos para producir películas extruidas monocapa, tal como se describió anteriormente. PolySept® Z (disponible de PolyChem Alloy) es un antimicrobiano no migratorio, a base de sal orgánica. "UDA" es aglutinina de *Urtica dioica*. AgION es un compuesto de plata. AMICAL® 48 es diyodometil-p-tolilsulfona.

15 La biodegradabilidad de las películas se sometió a prueba mediante enterramiento en suelo durante tres semanas. Los resultados se muestran en la tabla y el gráfico a continuación.

Tabla 10. Pérdida de peso de películas extruidas enterradas en suelo

Película n.º		Semana 2		Semana 3	
		grosor (mm)	pérdida de peso (g)	grosor (mm)	pérdida de peso (g)
1	Película monocapa de combinación de PHA (10 mil)	0,276	0,007	0,284	0,063
2	PBSA (2 mil)	0,064	0,004	0,060	0,008
3	PBSA/PHA/PBSA (35 encogimiento)	0,100	0,007	0,102	0,018
4	PBSA/PHA/PBSA (70 encogimiento)	0,096	0,007	0,106	0,014
5	Película monocapa de combinación de PHA + 0,5% de PolySept® Z	0,190	0,004	0,193	0,011
6	Película monocapa de combinación de PHA + 1,0% de PolySept® Z	0,245	0,002	0,240	0,002
7	Película monocapa de combinación de PHA + 1,0% de UDA	0,239	0,008	0,233	0,034
8	Película monocapa de combinación de PHA + 2,5% de UDA	0,233	0,009	0,235	0,032
9	Película monocapa de combinación de PHA + 0,5% de AgION	0,245	0,014	0,234	0,044
10	Película monocapa de combinación de PHA + 2,0% de AgION	0,229	0,004	0,252	0,028
11	Película monocapa de combinación de PHA + 0,1% de AMICAL® 48	0,205	0,007	0,191	0,013
12	Película monocapa de combinación de PHA + 0,8% de AMICAL® 48	0,216	0,008	0,229	0,009

20 La película monocapa de PBSA se degradó más lentamente que la película monocapa fabricada a partir de la combinación de PHA.

25 Tal como se mostró anteriormente, la combinación de PHA con agentes antimicrobianos añadidos tales como AMICAL® 48 y PolySept® Z se degradó más lentamente que la combinación equivalente de película de PHA fabricada sin agentes antimicrobianos incluidos. Se degradó a aproximadamente la misma tasa que la película de PBSA.

Ejemplo 10. Películas sopladas que contienen PBS o PBSA.

30 En este ejemplo, se fabricaron películas sopladas y se sometieron a prueba para determinar su biodegradabilidad. Se fabricó la siguiente formulación de PHA.

Tabla 11. Formulación de PHA para una película soplada

Componente	% en peso
Combinación de PHA	78,00

Mezcla madre de nucleación	3,00
Carbonato de calcio	5,00
Mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo	5,00
CITROFLEX® A4	8,73
Peróxido	0,18
PE3A	0,09

5 La combinación de PHA estaba compuesta del 34-38% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 22-26% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14 por ciento en peso, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente el 25-33 por ciento en peso. La mezcla madre de nucleación era ácido cianúrico que se había combinado previamente a una tasa del 33% (en peso) en una resina de base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y granulado. La mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo era una mezcla de erucamida (20% en peso), tierra de diatomeas (15% en peso), mezcla madre de nucleación (3% en peso), granulada para dar PHA (62% en peso). El peróxido era carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 117). El PE3A era triacrilato de pentaeritritol.

10 Esta formulación de PHA se combinó entonces con PBS o PBSA, en razones de 90/10 (formulaciones 2 y 5), 75/25 (formulaciones 3 y 6) y 60/40 (formulaciones 4 y 7) de combinación de PHA y PBS o PBSA, tal como se muestra.

15 Tabla 12. Formulaciones para una película soplada

Componente	1	2	3	4	5	6	7	8
Formulación de PHA	78,00	70,2	58,5	46,8	70,2	58,5	46,8	58,5
PBS	-	7,8	19,5	31,2	-	-	-	-
PBSA	-	-	-	-	7,8	19,5	31,2	-

Se fabricaron películas sopladas a partir de estas formulaciones, y se sometieron a prueba mediante enterramiento en suelo. Los resultados se muestran en la tabla y el gráfico a continuación.

20 Tabla 13. Pérdida de peso de películas sopladas fabricadas con agentes antimicrobianos

Película n.º		Semana 2		Semana 3	
		grosor (mm)	pérdida de peso (g)	grosor (mm)	pérdida de peso (g)
1	Película monocapa de combinación de PHA	0,058	0,007	0,063	0,018
2	Película monocapa de combinación de PHA / PBS (90/10)	0,070	0,009	0,039	0,010
3	Película monocapa de combinación de PHA / PBS (75/25)	0,062	0,006	0,057	0,015
4	Película monocapa de combinación de PHA / PBS (60/40)	0,046	0,007	0,068	0,013
5	Película monocapa de combinación de PHA / PBSA (90/10)	0,045	0,011	0,071	0,018
6	Película monocapa de combinación de PHA / PBSA (75/25)	0,059	0,007	0,057	0,011
7	Película monocapa de combinación de PHA / PBSA (60/40)	0,065	0,008	0,049	0,012

Las películas 2 - 7 mostraron una tasa más lenta de pérdida de peso en relación con el control (película n.º 1).

Ejemplo 11. Composiciones que contienen PHBV y PBSA con peróxido orgánico

En varios ejemplos anteriores, se mostró que cuando se preparan formulaciones de PHA/PBS y PHA/PBSA combinando en estado fundido en presencia de un compuesto reactivo tal como un peróxido orgánico, resultan evidentes algunas observaciones reológicas sinérgicas. Estas formulaciones, creadas en un entorno reactivo, presentaban una resistencia en estado fundido considerablemente mayor y mejor estabilidad en estado fundido en comparación con formulaciones creadas sin peróxido; la fase de PHA también cristalizó a una temperatura mayor en estas formulaciones.

El presente ejemplo muestra datos para un PHBV (7% de HV) combinado en seco con PBSA en presencia de un peróxido orgánico. Las proporciones relativas de las fases de PHBV y PBSA se variaron, mientras que los demás aditivos (plastificante) se mantuvieron inalterados. Las formulaciones 1-4 se fabricaron sin peróxido, mientras que las formulaciones 5-8 incluían el 0,2% en peso de peróxido. Las composiciones se describen en la tabla 14 a continuación, junto con datos de masa fundida viscosidad, resistencia en estado fundido y estabilidad en estado fundido. Todas las formulaciones se combinaron usando una extrusora de doble husillo de rotación conjunta MAXX Leistritz de 27 mm con los diez cilindros y las zonas establecidas a 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 (°C).

Tabla 14. Composiciones que contienen PHBV y PBSA combinado de manera reactiva con peróxido.

Componente (% en peso)	1	2	3	4	5	6	7	8
PHBV*	95	85	75	65	95	85	75	65
PBSA BIONOLLE® 3001	0	10	20	30	0	10	20	30
CITROFLEX® A4	5	5	5	5	4,8	4,8	4,8	4,8
Peróxido	0	0	0	0	0,2	0,2	0,2	0,2
Total (% en peso)	100	100	100	100	100	100	100	100
Reología en estado fundido torsional								
G' a 0,25 rad/s (Pa)	3	3	17	47	68	22	616	757
Eta* a 0,25 rad/s (Pa.s)	520	521	759	1088	904	798	4182	4418
Reología en estado fundido capilar								
Eta a 5 min (Pa.s)	341	339	359	373	330	375	414	532
Estabilidad en estado fundido capilar	-0,13	-0,11	-0,10	-0,10	-0,12	-0,12	-0,09	-0,08

*PHBV en la tabla anterior se combinó previamente con agente de nucleación y plastificante

El PBSA combinado con PHBV era BIONOLLE® 3001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón). El peróxido usado en este ejemplo era TRIGONOX® 131 (carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo) de Akzo Nobel. Los datos en la tabla 14 muestran que con la adición de PBSA, se mejoró la resistencia en estado fundido en un factor de 16 en comparación con el material compuesto de PHBV. También se observaron mejoras marginales con la adición de PBSA para la estabilidad en estado fundido y la viscosidad. Sin embargo, con la adición del peróxido, la resistencia en estado fundido mejoró en un factor de 250 para el nivel más alto de PBSA añadido. La estabilidad en estado fundido también mejoró en un 39%, mientras que también se mostró que las viscosidades de masa mejoraban.

Ejemplo 12. Composiciones que contienen PHA, PBS, peróxido orgánico y coagente

En este ejemplo, se presentan datos reológicos para un PHA combinado en estado fundido de manera reactiva con PBS en presencia de un peróxido orgánico y coagente. Las proporciones de las fases de PHA y PBS así como el aditivo se mantuvieron constantes, mientras que se variaron las concentraciones de peróxido y coagente. Otros aditivos incluidos en las formulaciones fueron carbonato de calcio SUPERCOAT™ (Imerys Performance Minerals), una mezcla madre de plastificante que era una mezcla 50/50 de los plastificantes CITROFLEX® A4 (Vertellus Specialties Inc.) y PARAPLEX™ 8600 (Hallstar); una mezcla madre de deslizamiento/antibloqueo que era una mezcla compuesta por el 15% en peso de erucamida (Croda), el 15% en peso de carga de talco OPTIBLOC™ 10 (Specialty Minerals), una mezcla madre de agente de nucleación MB de nuc. n.º 1 que estaba compuesta de ácido cianúrico combinado al 33% en peso en una resina de PHA de base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico y el 68% en peso de copolímero de combinación de PHA compuesta del 34-38% de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico, y el 22-26% de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, siendo el ácido 4-hidroxibutanoico aproximadamente el 10-12 por ciento en peso, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxibutanoico nominalmente el 30 por ciento en peso; peróxido agente de ramificación (Akzo Nobel) n.º 1 - TRIGONOX® 101 (2,5-di(terc-butilperoxi)hexano) y n.º 2 - TRIGONOX® 131 (carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo); coagente SR231 dimetacrilato de dietilenglicol (Sartomer). El PBS era BIONOLLE® 1001 (Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón). El

PHA era una combinación compuesta del 34-38% de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y el 22-26% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo el ácido 4-hidroxi-butanoico aproximadamente el 8-14 por ciento en peso, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente el 25-33 por ciento en peso. Las composiciones se describen en la tabla 15 a continuación junto con los datos de viscosidad de la masa fundida y resistencia en estado fundido.

Todas las formulaciones se combinaron usando una extrusora de doble husillo de rotación conjunta Coperion de 26 mm usando las siguientes temperaturas (desde la alimentación hasta la matriz) 100/175 hasta 180/190/150/139/141/138/140/152/158 hasta 160/174/220 (°C), la velocidad de husillo era de 350 rpm y la presión $1,1928 \times 10^7$ Pa (1730 psi).

Tabla 15. Composiciones que contienen PHA y PBS combinado de manera reactiva con peróxido y coagente.

Componente (% en peso)	1	2	3	4
PHA	45	45	45	45
PBS BIONOLLE® 1001	30	30	30	30
CaCO ₃	10	10	10	10
MB de nuc. #1	3	3	3	3
MB deslizante/antibloqueo	4	4	4	4
MB plastificante	7,87	7,92	7,93	7,95
Peróxido n.º 1	0	0	0,04	0,03
Peróxido n.º 2	0,08	0,05	0	0
Coagente SR231	0,05	0,03	0,03	0,02
Total (% en peso)	100	100	100	100
Reología en estado fundido torsional				
G' a 0,25 rad/s (Pa)	2383	1216	1651	1945
Eta* a 0,25 rad/s (Pa.s)	14620	9710	13380	14390

Los datos en la tabla 15 muestran que el tipo y la cantidad de peróxido y coagente usada para combinar de manera reactiva el PBS con PHA pueden tener un efecto sobre las propiedades reológicas de la mezcla final. Por tanto, es necesario optimizar juntos el tipo y la cantidad de peróxido/coagente en la formulación con el fin de maximizar las propiedades de masa fundida para cada combinación.

Cuando se exponen intervalos numéricos en el presente documento, estos intervalos incluyen los puntos de extremo de intervalo citados (es decir, pueden usarse puntos de extremo). Cuando se usan porcentajes en peso en el presente documento, los valores numéricos notificados están en relación con el peso total.

Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico citado en el presente documento pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" pretende incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual a o menor de 10. Los términos "uno" o "una" tal como se usan en el presente documento pretenden incluir "al menos uno/una" o "uno/una o más", a menos que se indique lo contrario.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que el entendido comúnmente por un experto habitual en la técnica a la que pertenece esta invención.

Todas las características dadas a conocer en esta memoria descriptiva pueden combinarse en cualquier combinación. Cada característica dada a conocer en esta memoria descriptiva puede sustituirse por una característica alternativa que sirva para el mismo propósito, uno equivalente o uno similar. Por tanto, a menos que se establezca expresamente lo contrario, cada característica dada a conocer es solo un ejemplo de una serie genérica características equivalentes o similares.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un método de fabricación de un artículo que comprende una composición de polímero ramificado de un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) y poli(succinato de butileno) (PBS), que comprende las etapas de:
- 5 combinar en estado fundido un PHA y PBS y un agente de ramificación en condiciones que provocan la fusión y ramificación del polímero de PHA y el PBS, de ese modo
- 10 formando una composición de polímero ramificado fundida de PBS y PHA; y
- 15 formando un artículo a partir de la composición de polímero ramificado fundida;
- 20 fabricando de ese modo un artículo que comprende composición de polímero ramificado de PHA ramificado y PBS ramificado, en el que:
- 25 el polímero de polihidroxialcanoato es
- un homopolímero de poli(3-hidroxi butirato),
- un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato),
- un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato),
- un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato),
- un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato),
- a) un homopolímero de poli(3-hidroxi butirato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato)
- 30 a) un homopolímero de poli(3-hidroxi butirato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato),
- a) un homopolímero de poli(3-hidroxi butirato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato),
- 35 a) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato),
- a) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato),
- a) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato),
- 40 a) homopolímero de poli(3-hidroxi butirato) combinado con b) un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con un contenido del 20% al 50% de 5-hidroxi valerato,
- a) poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxi butirato combinado con
- 45 b) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxi butirato o
- b) un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con un contenido del 20% al 50% de 5-hidroxi valerato,
- a) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxi valerato combinado con
- 50 b) un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con un contenido del 20% al 50% de 5-hidroxi valerato, o
- a) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con un contenido del 3% al 15% de 3-hidroxi hexanoato combinado con
- 55 b) un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con un 20% al 50% de 5-hidroxi valerato o
- b) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxi hexanoato.
- 60 2.- El método según la reivindicación 1, en el que la composición comprende además uno o más aditivos.
- 3.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el agente de ramificación se selecciona de: peróxido de dicumilo, peroxicarbonato de t-amilo-2-etilhexilo, 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, 4,4-bis(t-butilperoxi)valerato de n-butilo, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano,
- 65

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, peroxi-acetato de t-butilo, peroxiacetato de t-amilo, peroxibenzoato de t-butilo, peroxibenzoato de t-amilo y diperoxifalato de di-t-butilo.

5 4.- El método según la reivindicación 3, en el que la concentración de agente de ramificación es de entre el 0,001% y el 0,5% en peso de la composición total.

5.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición comprende además un agente de reticulación para hacer reaccionar con la composición de polímero.

10

6.- El método según la reivindicación 5, en el que:

el agente de reticulación contiene al menos dos dobles enlaces C-C reactivos; o

15

el agente de reticulación es un compuesto epoxifuncional.

7.- El método según la reivindicación 6, en el que:

20

el agente de reticulación es ftalato de dialilo, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de dietilenglicol, fosfato de bis(2-metacriloxietilo), o combinaciones de los mismos;

el agente de reticulación es triacrilato de pentaeritritol; o

25

el agente de reticulación es un polímero de estireno-acrílico epoxifuncional, un copolímero acrílico epoxifuncional, un copolímero de poliolefina epoxifuncional, un oligómero que comprende un grupo glicidilo con una cadena lateral epoxifuncional, un poli(etileno-metacrilato de glicidilo-co-metacrilato) epoxifuncional o un aceite epoxidado o combinaciones de los mismos.

30

8.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además un agente de nucleación.

9.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la cantidad de PHA en la composición de polímero es del 5% al 95%, del 20% al 60% o del 30% al 50% en peso de la composición.

35

10.- El método según la reivindicación 1, en el que

la película tiene una resistencia al desgarro un 25% mayor según la norma ASTM D1922-06, una resistencia al desgarro por perforación un 25% mayor según la norma D1709-04 o una resistencia al desgarro por tracción un 25% mayor según la norma D882-02 que una película de polímero correspondiente que consiste en polímero de PHA;

40

la película tiene una resistencia al desgarro un 50% mayor según la norma ASTM D1922-06, una resistencia a la perforación un 50% mayor según la norma D1709-04 o una resistencia a la tracción un 50% mayor según la norma D882-02 que una película de polímero correspondiente que consiste en polímero de PHA;

45

la película tiene una resistencia al desgarro un 75 al 100% mayor según la norma ASTM D1922-06, una resistencia a la perforación un 75 al 100% mayor según la norma D1709-04 una resistencia a la tracción un 75 al 100% mayor según la norma D882-02 que una película de polímero correspondiente que consiste en polímero de PHA; o

50

la película experimenta biodegradación más lentamente que una película de polímero correspondiente que consiste en polímero de PHA.

11.- El método según la reivindicación 1 o 2, en el que el artículo es un artículo moldeado por inyección.

55

12.- El método según la reivindicación 11, en el que:

el artículo moldeado por inyección está recocido;

60

el artículo moldeado por inyección tiene una resistencia a la tracción aumentada medida según la normal ASTM D638-03, en relación con un artículo moldeado por inyección correspondiente que consiste en polímero de PHA; el artículo moldeado por inyección tiene una resistencia al impacto aumentada medida según la norma ASTM D256-06, en relación con un artículo moldeado por inyección correspondiente que consiste en polímero de PHA; o

65

el artículo moldeado por inyección experimenta biodegradación más lentamente que un artículo moldeado por inyección de PHA correspondiente que consiste en polímero de PHA.

13.- El método según la reivindicación 2, en el que el aditivo es un agente antimicrobiano.

14.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13, en el que:

5 el polímero de polihidroxicanoato es un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato), un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxiacetato, un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato, un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 5-hidroxiacetato o un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 3% al 15% de 3-hidroxiacetato; o

10 el polímero de polihidroxicanoato es a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) combinado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxiacetato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) combinado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) combinado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 5-hidroxiacetato; a) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxiacetato combinado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato; a) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxiacetato combinado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato o a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato combinado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 3% al 15% de 3-hidroxiacetato.

15.- El método según la reivindicación 1 o reivindicación 14, en el que el polihidroxicanoato producido biológicamente es

25 (i) a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) combinado con:

b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato);

30 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato); o

b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)

y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);

35 (ii) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) combinado con:

b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato); o

40 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)

y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b); o

45 (iii) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) combinado con:

b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato)

y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);

50 en el que opcionalmente el peso de polímero a) es del 20% al 60% del peso combinado de polímero a) y polímero b) y el peso de polímero b) es del 40% al 80% del peso combinado de polímero a) y polímero b).

16.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13, en el que el polímero de polihidroxicanoato es:

55 (i) a) homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) combinado con:

b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato; o

60 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato;

(ii) a) poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxiacetato combinado con:

65 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato;

- (iii) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato combinado con:
- 5 b) poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato; o
- b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato; o
- 10 (iv) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 3% al 15% de 3-hidroxiacetato combinado con:
- b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato; o
- 15 en el que el polihidroxiacetato producido biológicamente es:
- (i) a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) combinado con:
- 20 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);
- b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 20% al 50% de 5-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b); o
- 25 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);
- (ii) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 15% de 4-hidroxiacetato combinado con:
- 30 b) poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);
- 35 b) poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con un 20% al 50% de 5-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b); o
- b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);
- 40 (iii) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 5% al 22% de 3-hidroxiacetato combinado con:
- 45 b) poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);
- b) un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con un 20% al 50% de 5-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b); o
- 50 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b); o
- 55 (iv) a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un contenido del 3% al 15% de 3-hidroxiacetato combinado con:
- 60 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un contenido del 20-50% de 4-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);
- b) un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con un 20% al 50% de 5-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b); o
- 65 b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido del 5%-50% de 3-hidroxiacetato y el peso de polímero a) es del 5% al 95% del peso combinado de polímero a) y polímero b);

en el que opcionalmente el peso de polímero a) es del 20% al 60% del peso combinado de polímero a) y polímero b) y el peso de polímero b es del 40% al 80% del peso combinado de polímero a) y polímero b).

5 17.- El método según la reivindicación 1, la reivindicación 15 o la reivindicación 16, en el que el polihidroxicanoato producido biológicamente está combinado además con:

polímero c) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con un contenido del 20% al 50% de 4-hidroxi butirato;

10 polímero c) un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con un contenido del 20% al 50% de 5-hidroxi valerato; o

polímero c) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con un contenido del 5% al 50% de 3-hidroxi hexanoato.

15 18.- El método según la reivindicación 17, en el que el peso de polímero c) es:

del 5% al 95%; o

del 5% al 40%,

20 del peso de polímero combinado de polímero a), polímero b) y polímero c).

19.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el PHA comprende un copolímero de poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato).

25 20.- Un artículo fabricado mediante uno cualquiera de los métodos de reivindicaciones 1-19.

21.- El artículo según la reivindicación 20, en el que el artículo es una película.

22.- El artículo según la reivindicación 21, en el que la película se sopla o se extruye.

30 23.- El artículo según la reivindicación 21 o a reivindicación 22, en el que la película está recocida y tiene una resistencia al desgarro un 25% mayor según la norma ASTM D1922-06, una resistencia a la perforación un 25% mayor según la norma D1709-04 o una resistencia a la tracción un 25% mayor según la norma D882-02 que una película de PHA correspondiente fabricada sin PBS y/o PBSA.

35 24.- El artículo según la reivindicación 20, en el que:

el PHA es una combinación de PHA del 58-62% de homopolímero de ácido 3-hidroxi butanoico, y el 38-42% de copolímero de ácido 3-hidroxi butanoico y ácido 4-hidroxi butanoico, en la que el ácido 4-hidroxi butanoico está al 8-14% por ciento en peso;

40 el PHA es un poli(3-hidroxi butirato-co-hidroxi valerato) (PHBV), estando el hidroxi valerato al 7% por ciento en peso; o

45 el PHA es una combinación del homopolímero de ácido 3-hidroxi butanoico al 34-38% en peso de la combinación, un copolímero de ácido 3-hidroxi butanoico y ácido 4-hidroxi butanoico al 22-26% en peso de la combinación, en la que el ácido 4-hidroxi butanoico está al 8-14 por ciento en peso, y un copolímero de ácido 3-hidroxi butanoico y ácido 4-hidroxi butanoico al 38-42% en peso de la combinación, estando la composición de ácido 4-hidroxi butanoico al 25-33 por ciento en peso.

50 25.- Un artículo según la reivindicación 24, en el que el artículo es una película.

26.- El artículo según la reivindicación 24 o la reivindicación 25, en el que el PHA comprende un copolímero de poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato).

55

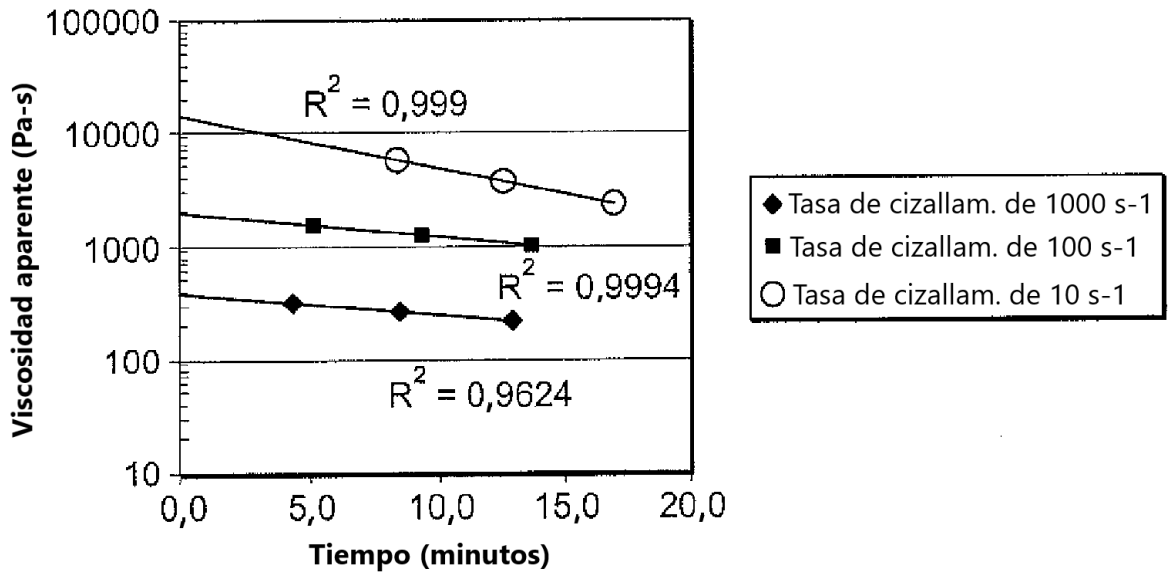


FIG. 1

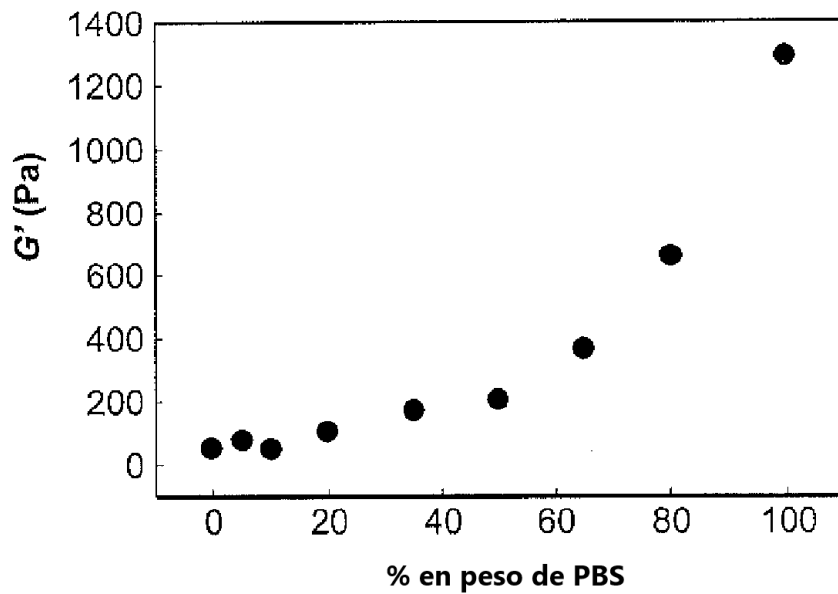


FIG. 2

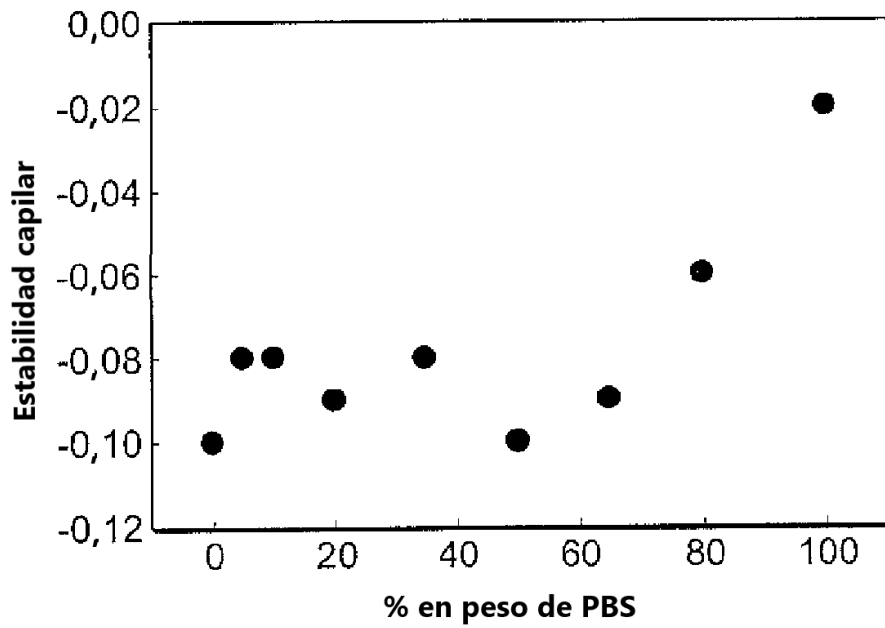


FIG. 3

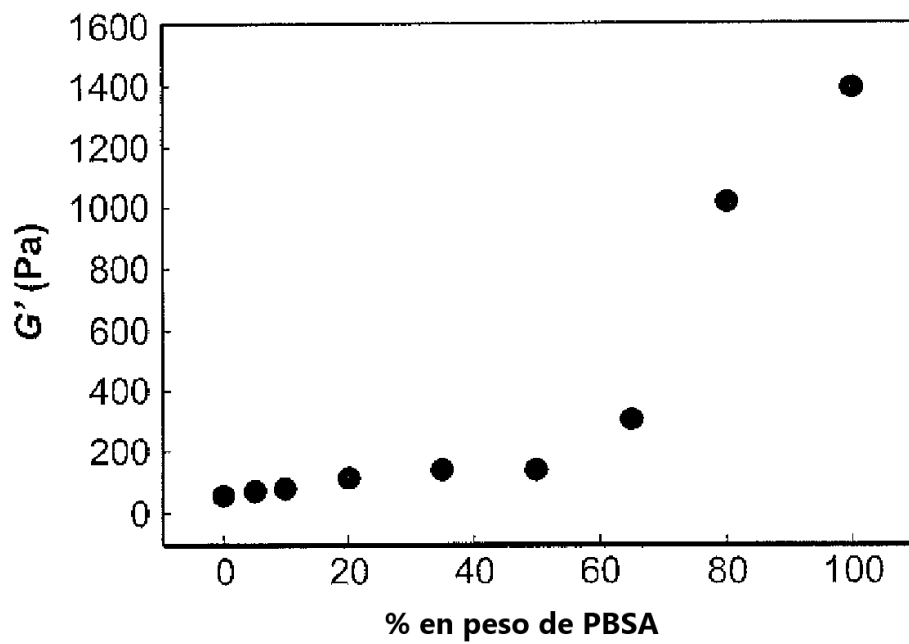


FIG. 4

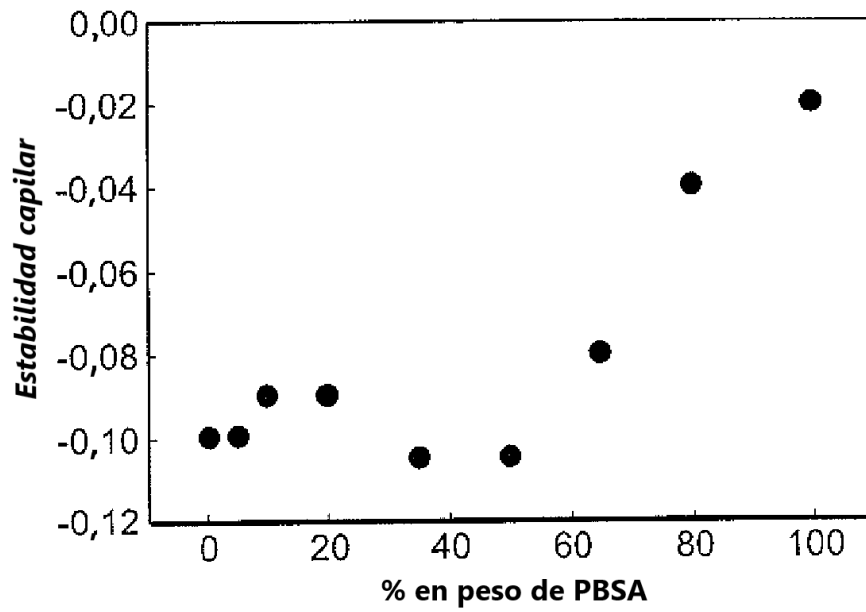


FIG. 5

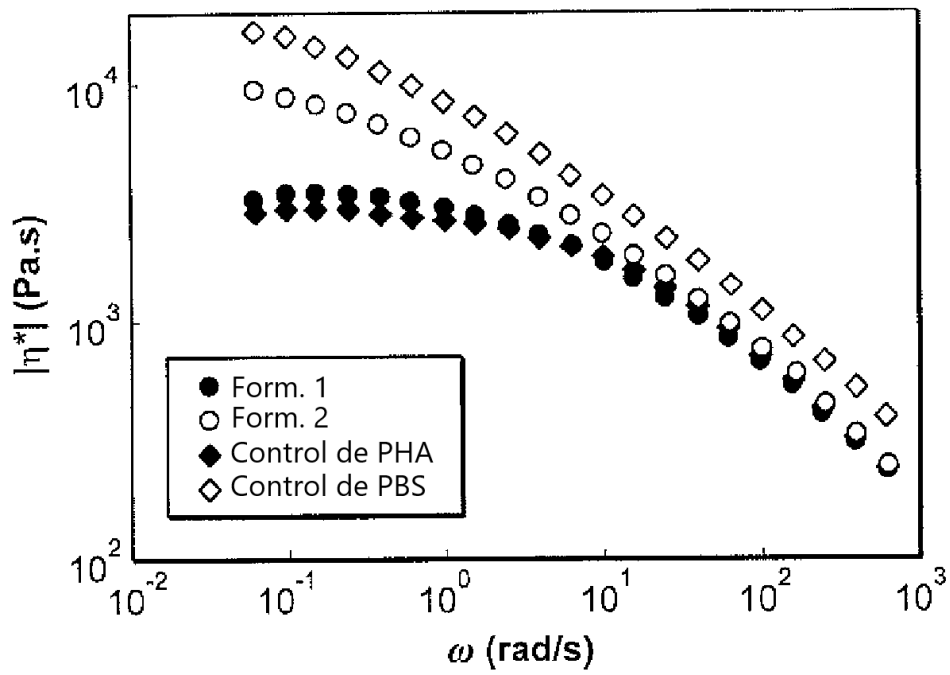


FIG. 6

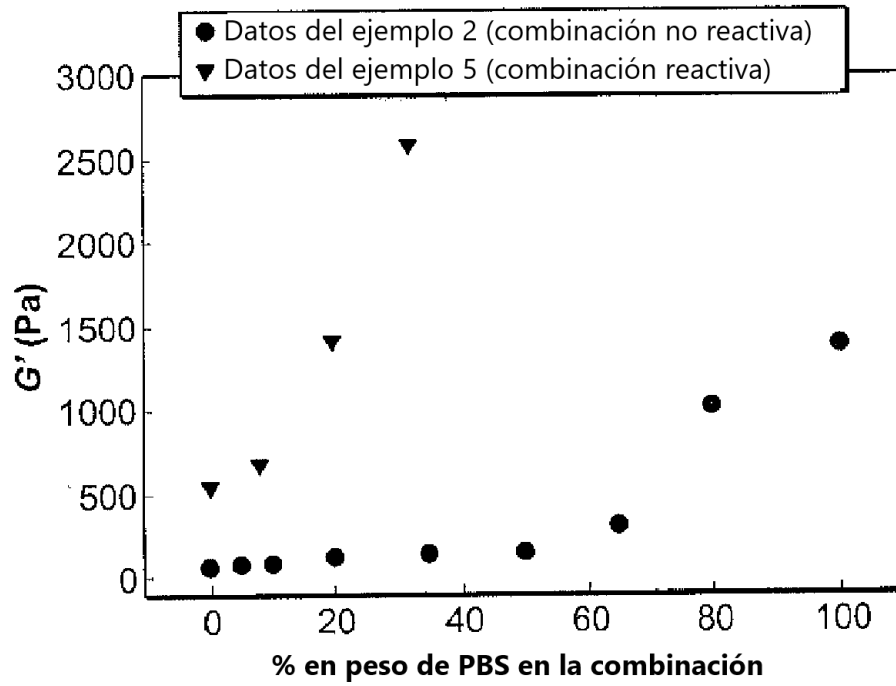


FIG. 7

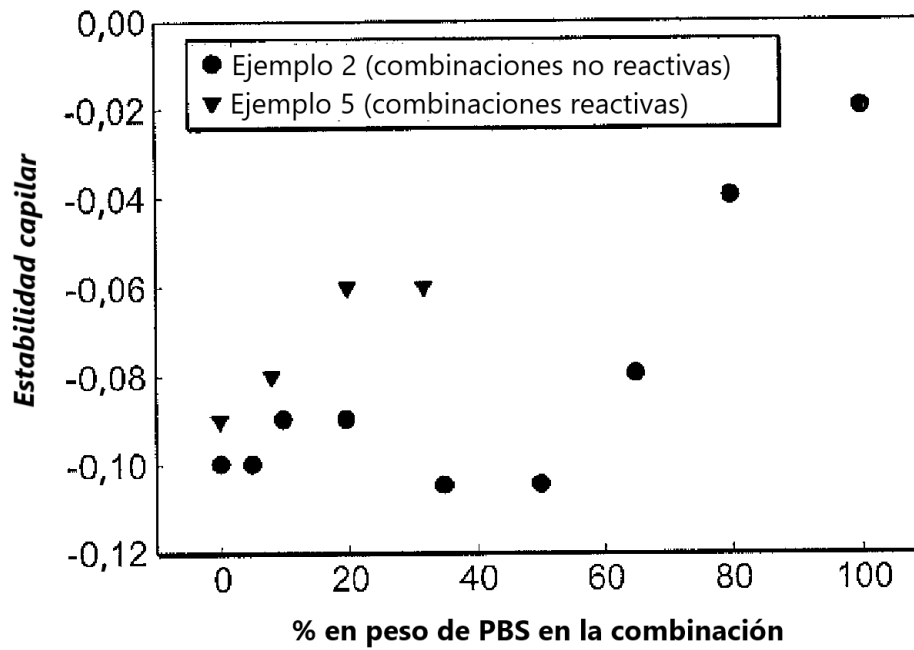


FIG. 8

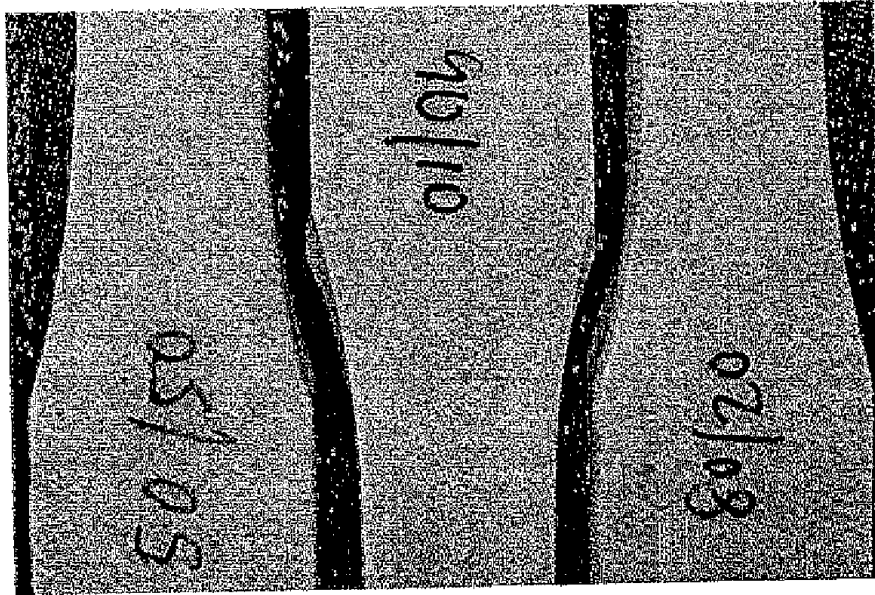


FIG. 9

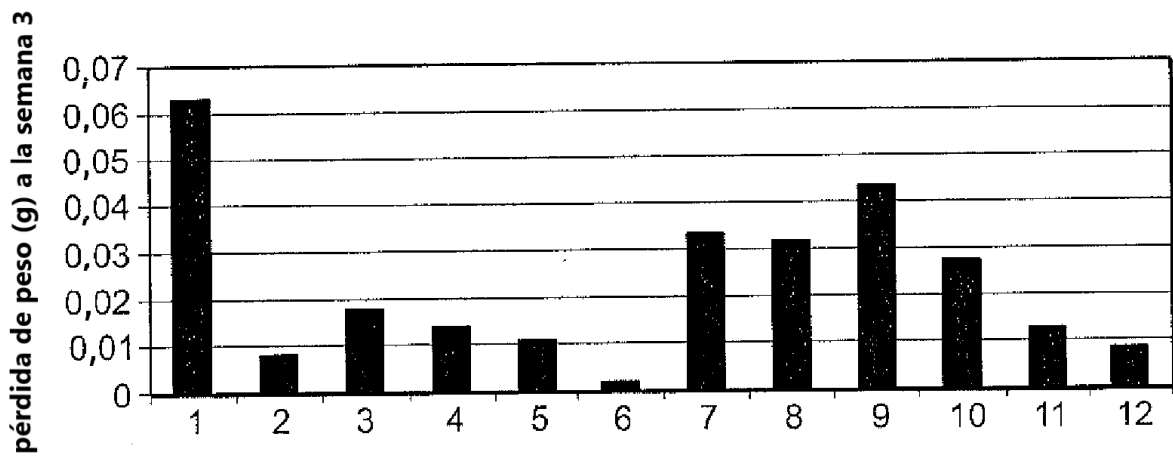


FIG. 10

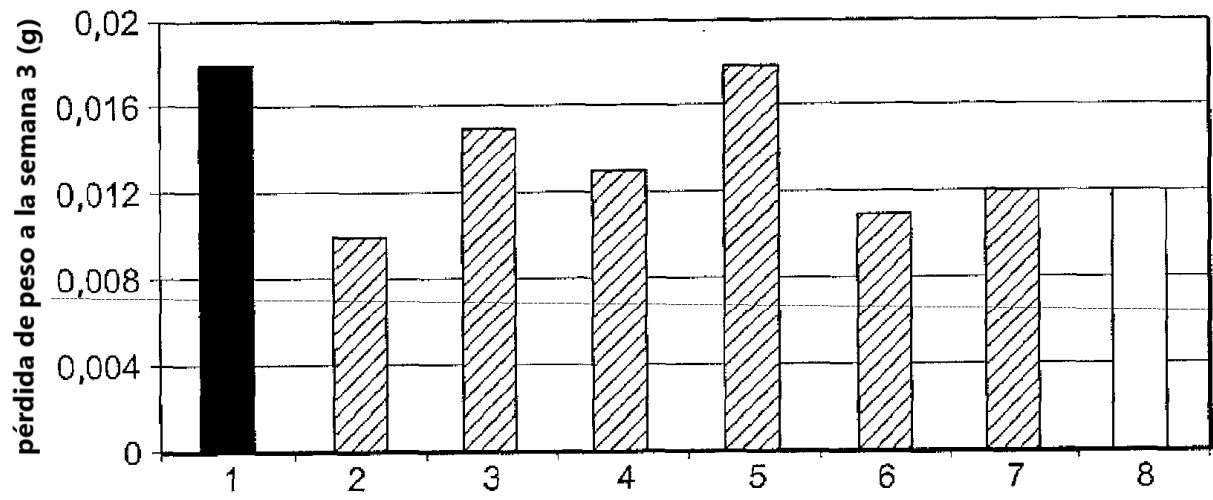


FIG. 11