

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 722 748**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08J 3/05 (2006.01)

C09D 167/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.04.2012 PCT/US2012/035576**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.11.2012 WO12149407**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.04.2012 E 12720343 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.02.2019 EP 2702091**

54 Título: **Procedimiento para la producción de látex por emulsificación mediante fusión**

30 Prioridad:

29.04.2011 US 201161481027 P

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

16.08.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WHITEHOUSE, ROBERT S.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 722 748 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

Procedimiento para la producción de látex por emulsificación mediante fusión

Antecedentes de la invención

5 Los polímeros biodegradables basados en componentes biológicos tales como los polihidroxialcanoatos (PHA), se han introducido en una diversidad de sistemas de biomasa tales como biomasa vegetal, biomasa microbiana (p. ej., bacterias como cianobacterias, levaduras, hongos) y biomasa de algas. Se han desarrollado recientemente sistemas de biomasa genéticamente modificados que producen una amplia gama de polímeros y copolímeros de PHA biodegradables de alto rendimiento (Lee (1996), *Biotechnology & Bioengineering*, 49: 1-14; Braunegg et.al. (1998), *J. Biotechnology*, 65:127-161; Madison and Huisman (1999), *Metabolic Engineering of Poly-3-Hydroxyalkanoates; From DNA to Plastic*, in *Microbiol. Mol. Biol. Rev.*, 63:21-53). Los PHA producidos a partir de sistemas de biomasa están hechos de materia prima renovable, poseen alto peso molecular y son hidrolíticamente estables, pero pueden biodegradarse en una serie de entornos microbianos como la tierra, el agua y compostadores hogareños o industriales.

15 Los PHA se pueden procesar térmicamente en productos de manera muy similar a los materiales de polímero termoplástico basados en petróleo. Las aplicaciones para polímeros de PHA incluyen películas de cubierta orgánica, fibras no tejidas, espumas extruidas, utensilios moldeados por inyección y bandejas termoformadas por nombrar algunas. Una ruta de procesamiento importante a nivel industrial para materiales de PHA es la conversión del polímero en una emulsión o dispersión acuosa de PHA (también denominada látex) en donde el PHA está presente como una partícula coloidal amorfa (diámetro mediano de 0,01-1 μm) suspendida en agua. Las aplicaciones comerciales para emulsiones de PHA incluyen pinturas, recubrimientos arquitectónicos, adhesivos, lacas para madera, recubrimientos de papel, además de aglutinantes para sustancias químicas agrícolas de liberación en el tiempo.

25 Varias patentes publicadas describen procedimientos para preparar emulsiones a partir de polímeros biodegradables. La patente de EE. UU. 6.103.858 (BASF) describe un procedimiento para formar un látex a partir de poli(butileno-adipato-tereftalato) que es un poliéster biodegradable basado en petrolato. El procedimiento, no obstante, incluyen las etapas adicionales de aumentar primero el peso molecular del polímero, sometándolo a reacción con extensores de cadena, como diisocianatos, luego disolver el polímero en un disolvente orgánico seguido por dispersión en agua y finalmente eliminación del disolvente orgánico por destilación al vacío. La patente no hace referencia a un procedimiento para preparar una emulsión de poliéster en ausencia de adición de disolvente orgánico. Uno esperaría que la emulsión resultante tuviera cantidades residuales de disolvente presentes en el látex final y en consecuencia contribuyera a una cuestión VOC (compuesto orgánico volátil) en uso práctico. La patente de EE. UU. 6.716.911 (Showa High Polymer Co. Ltd) describe un procedimiento para producir látex de poliésteres biodegradables basados en petróleo (poli(butileno-succinato), poli(butileno-succinato-adipato)). Se usa una extrusora de doble tornillo para procesar fundiendo los poliésteres con disolución acuosa al 1% de tensioactivo para dar una dispersión de látex. En este procedimiento, no se usan disolventes orgánicos, no obstante, la patente describe la necesidad de tener una relación de viscosidad entre el poliéster fundido y la disolución de tensioactivo de < 150. Esto indica que los poliésteres son de peso molecular relativamente bajo y en consecuencia tienen bajas temperaturas de fusión y resistencias a la tracción que limitan las propiedades finales de las películas producidas a partir del látex. La patente EE. UU. 6.103.858 (Metabolix) describe un procedimiento para producir látex a partir de poliésteres de polihidroxialcanoato (PHA) biodegradables basados en componentes biológicos. Este es un procedimiento de múltiples etapas en donde la primera etapa implica formar una suspensión de PHA a partir de biomasa que contiene PHA usando un procedimiento de recuperación acuoso que implica digestión celular, lavando con tensioactivo/peróxido seguido de micro-fluidización, centrifugación y re-suspensión de las partículas de PHA en agua. La etapa final para producir un látex PHA amorfo implica calentar la suspensión a presión hasta 190°C-200°C (25°C encima de la temperatura de fusión de PHA) seguido de enfriamiento rápido. Si bien se demostró que el procedimiento produce emulsiones de PHA acuosas (látex) con propiedades aceptables a escala pequeña, su costo es prohibitivo a gran escala debido a la complejidad de las etapas requeridas para generar el látex, además de la necesidad de equipos de procesamiento de alta presión. El documento DE 40 40 158 A1 se publicó el 17 de junio de 1992 y describe métodos que implican el recubrimiento de lámina(s) de vehículo plano con una dispersión acuosa de un polihidroxialcanoato.

55 El procedimiento anteriormente descrito para producir látex a partir de poliésteres biodegradables requiere que los polímeros a procesar estén sustancialmente encima del punto de fusión del poliéster específico antes de combinarse con agua o un disolvente antes de la dispersión subsiguiente para formar un producto de látex con un tamaño de partícula aceptablemente pequeño. La introducción de agua como el disolvente muy por encima del punto de ebullición del líquido también requiere equipos de contención de alta presión y controles de seguridad que no son típicos para la mayoría de los diseños de equipos de procesamiento de látex.

Existe la necesidad, por lo tanto, de desarrollar un procedimiento simplificado, más rentable y ecológico para fabricar látex biodegradables basados en componentes biológicos a partir de recursos renovables.

Compendio de la invención

Se describen en este documento materiales y métodos para producir látex biodegradables renovables basados en componentes biológicos. Tal como se emplea en la presente memoria, un látex incluye una suspensión acuosa de partículas poliméricas que tiene un diámetro de partícula mediano de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 μm de la cual se evita la aglomeración subsiguiente mediante el uso de un sistema estabilizante coloidal que puede comprender tipos dispersantes aniónicos, catiónicos, no iónicos o poliméricos, o mezclas de estos.

La invención de la presente solicitud se define en las reivindicaciones anejas. En determinadas realizaciones, la invención se refiere a un procedimiento para producir dispersiones de látex (emulsiones acuosas de PHA) comprendidas por partículas de polihidroxialcanoato a partir de polímero, copolímero o mezclas de polímero/copolímero suspendidas en agua junto con aditivos estabilizantes y opcionalmente polímeros solubles en agua como polivinil acetato o alcohol polivinílico.

En los métodos descritos en este documento, un látex de polihidroxialcanoato (PHA) biodegradable basado en componentes biológicos se produce inicialmente fundiendo un polímero o copolímero de PHA a una temperatura encima de T_m , p. ej., de aproximadamente 160°C a aproximadamente 170°C, y luego opcionalmente añadiendo otros materiales poliméricos, plastificantes, aditivos de emulsificación o cargas para producir una composición fundida homogénea; la temperatura de la masa fundida luego se reduce, con agitación continua, hasta una temperatura de aproximadamente 20°C a aproximadamente 50°C debajo de la T_m del componente polimérico de la más alta fusión, p. ej., aproximadamente 120°C a aproximadamente 140°C y luego se añade una disolución acuosa que contiene estabilizantes coloidales al PHA fundido, que luego se somete a alta cizalladura o alto mezclado distributivo para producir una dispersión agua en PHA; una segunda disolución que contiene solamente agua o auxiliares de ajuste de pH y opcionalmente más estabilizantes coloidales (los mismos o diferentes de la primera etapa de adición acuosa) se añade luego a la emulsión agua en PHA que después se somete a otro evento de alta cizalladura o alto mezclado distributivo para producir una emulsión PHA en agua; la temperatura de la dispersión se reduce a aproximadamente 80°C y finalmente se dispensa el látex formado (emulsión acuosa de PHA) debajo de aproximadamente 40°C.

En los métodos descritos en este documento, la relación de la viscosidad del PHA fundido a la disolución de tensioactivo polimérico acuoso es mayor que aproximadamente 180:1

En los métodos descritos en este documento, las disoluciones acuosas pueden contener entre 1% y 50% de estabilizante coloidal o aditivos en cualquiera de las etapas de adición, y la relación final del estabilizante coloidal al polímero de PHA es preferiblemente 0,1 a 8 partes a 100 partes en peso seco del polímero de PHA. Un sistema coloidal o agente estabilizante actúa para formar o estabilizar una suspensión coloidal. En otras realizaciones, la disolución de estabilizante coloidal (también denominada sistema estabilizante coloidal) comprende aproximadamente 5% a aproximadamente 25% de un polímero soluble en agua.

En los métodos descritos en este documento, la disolución coloidal acuosa se puede calentar por encima de temperatura ambiente entre aproximadamente 60°C y aproximadamente 90°C antes de mezclar con el PHA fundido, lo que facilita el mezclado y minimiza choques de temperatura severos durante el procedimiento de mezclado. Además, la disolución coloidal acuosa se puede añadir a temperatura ambiente al PHA fundido. En otras realizaciones, la disolución coloidal se añade en el intervalo de temperatura de aproximadamente 10°C encima o debajo de temperatura ambiente.

En los métodos descritos en este documento, el componente estabilizante coloidal de la disolución coloidal puede incluir alcohol polivinílico parcial o totalmente hidrolizado, jabones de ácidos grasos, polivinil pirrolidonas, tensioactivos de óxido de etileno – óxido de propileno que tienen puntos de turbidez encima de 90°C, y dispersantes poliméricos que tienen cadenas laterales de ácidos carboxílicos libres. Los materiales para producir un látex comprenden polímeros y copolímeros de polihidroxialcanoato (PHA) biodegradables producidos por microbios genéticamente modificados mediante un proceso de fermentación. En determinadas realizaciones, el polímero de polihidroxialcanoato biológicamente producido es un homopolímero de poli(3-hidroxiбутирато), poli(3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато), poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато), poli(3-hidroxiбутирато-co-5-hidroxiуалерато) o poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуексаноато).

En otras realizaciones, el polímero de polihidroxialcanoato biológicamente producido es un homopolímero de poli(3-hidroxiбутирато), poli(3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxiбутирато, poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxiуалерато, poli(3-hidroxiбутирато-co-5-hidroxiуалерато) con 5% a 15% contenido de 5-hidroxiуалерато o poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуексаноато) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxiуексаноато.

Incluso en otras realizaciones, el polihidroxialcanoato biológicamente producido es a) un homopolímero de poli(3-hidroxiбутирато) mezclado con b) poli(3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато); a) un homopolímero de poli(3-hidroxiбутирато) mezclado con b) poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато); a) homopolímero de poli(3-

polímero a) y del polímero b); a) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxi butirato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) que tiene 5%-50% contenido de 3-hidroxi hexanoato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxi valerato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con 20-50% contenido de 4-hidroxi butirato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxi valerato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con 20% a 50% contenido de 5-hidroxi valerato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxi valerato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) que tiene 5%-50% contenido de 3-hidroxi hexanoato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxi hexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con 20-50% contenido de 4-hidroxi butirato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxi hexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con 20% a 50% 5-hidroxi valerato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); o a) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxi hexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) que tiene 5%-50% contenido de 3-hidroxi hexanoato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b).

En otras realizaciones, el peso del polímero a) es 20 % a 60% del peso combinado del polímero a) y del polímero b) y el peso del polímero b es 40% a 80% del peso combinado del polímero a) y del polímero b).

Incluso en otras realizaciones, el polihidroxi alcanoato biológicamente producido se mezcla además con el polímero c) poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con 20% a 50% contenido de 4-hidroxi butirato. El polihidroxi alcanoato biológicamente producido se mezcla además con c) poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con 20% a 50% contenido de 5-hidroxi valerato. El polihidroxi alcanoato biológicamente producido se mezcla con c) poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con 5% a 50% contenido de 3-hidroxi hexanoato. El peso del polímero c) es 5% a 95% del peso del polímero combinado a), el polímero b) y el polímero c). El peso del polímero c es 5% a 40% del peso del polímero combinado del polímero a), polímero b) y el polímero c).

También se describen en este documento polihidroxi alcanoatos biológicamente producidos que tienen altos pesos moleculares (por ejemplo, aproximadamente 300.000 a aproximadamente 800.000 Daltons (p. ej., 350.000 Daltons; 400.000 Daltons; 450.000 Daltons; 500.000 Daltons; 550.000 Daltons; 600.000 Daltons; 650.000 Daltons; o 700.000 Daltons; 750.000 Daltons) con altas temperaturas de fusión de aproximadamente 160°C a aproximadamente 170°C).

En determinados métodos, se añade además un aditivo de emulsificación.

En el método que se da a conocer en este documento, el mezclado por fusión del PHA con la disolución de estabilizante coloidal tiene lugar en una extrusora de dos tornillos co-giratorios o contra-giratorios (TSE).

En el método que se da a conocer en este documento, el tamaño de partícula del PHA en el látex es inferior o igual a 5 μm (p. ej., inferior o igual a 4,5 μm ; inferior o igual a 4,0 μm ; inferior o igual a 3,5 μm ; inferior o igual a 3,0 μm ; inferior o igual a 2,5 μm ; inferior o igual a 2,0 μm ; inferior o igual a 1,5 μm ; inferior o igual a 1,0 μm ; inferior o igual a 0,5 μm), y las partículas tienen un porcentaje de cristalinidad inferior a 5% (p. ej., 4,5%, 4,0%, 3,5%, 3%, 2,5%, 2%, 1,5%, 1%).

En el método que se da a conocer en este documento, el porcentaje de sólidos de PHA en el látex final es 30-60% en peso (por ejemplo, 35-55%, 40-50%, 30-50%, 30-40%, o números enteros entre estos intervalos, como 36%, 37%, 38%, 39%).

En el método que se da a conocer en este documento, otros aditivos tales como plastificantes, pigmentos, agentes nucleantes, almidones, biocidas y modificadores de viscosidad también se pueden añadir al látex de PHA.

Otras características y ventajas de la invención serán obvias a partir de la siguiente descripción detallada y de las reivindicaciones.

En un primer aspecto de la invención, se describe un método para producir una emulsión acuosa de polihidroxi alcanoato (PHA) a partir de un polímero de PHA biodegradable a base de componentes biológicos, un copolímero, o mezclas de estos. El método incluye fundir el polímero de PHA, el copolímero o la mezcla de estos; reducir la temperatura del polímero de PHA entre 20°C y 50°C debajo de la T_m , según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC), del polímero de PHA con la T_m más elevada; combinar el polímero de PHA, el copolímero o la mezclas de estos, y una disolución coloidal acuosa bajo mezclado distributivo como se describe en la reivindicación 1 aneja, formando así una emulsión agua en PHA; reducir la temperatura en 20°C a 50°C de la emulsión agua en PHA; y añadir agua y opcionalmente uno o más dispersantes poliméricos o

hidroxihexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-4-hidroxi-
 5 butirato) con 20-50% contenido de 4-hidroxi-
 butirato; a) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 10 hexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-
 hidroxihexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-5-hidroxi-
 15 valerato) con 20% a 50% contenido de 5-
 hidroxivalerato; o a) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 20 hexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-
 hidroxihexanoato. En una décima realización del primer aspecto, la emulsión acuosa de PHA comprende a) un
 homopolímero de poli(3-hidroxi-
 25 butirato) mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-4-hidroxi-
 butirato) con 20-50% contenido de 4-hidroxi-
 butirato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y
 del polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-
 30 butirato) mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) con 20% a 50% contenido de 5-
 hidroxivalerato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-
 35 butirato) mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) que tiene 5%-50% contenido de 3-hidroxi-
 hexanoato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi-
 40 butirato-co-4-hidroxi-
 butirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxi-
 butirato y el peso del polímero a) es 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-4-hidroxi-
 45 butirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxi-
 butirato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-5-hidroxi-
 50 valerato) con 20% a 50% 5-hidroxi-
 valerato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-4-hidroxi-
 55 butirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxi-
 butirato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) que tiene 5%-50% contenido de 3-hidroxi-
 hexanoato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi-
 60 butirato-co-3-hidroxi-
 valerato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxi-
 valerato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-5-hidroxi-
 valerato) con 20% a 50% 5-hidroxi-
 valerato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 65 valerato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxi-
 valerato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) que tiene 5%-50% contenido de 3-hidroxi-
 hexanoato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) poli(3-hidroxi-
 70 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) con 3% a 15% contenido 3-hidroxi-
 hexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-5-hidroxi-
 valerato) con 20% a 50% 5-hidroxi-
 valerato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); o a) poli(3-hidroxi-
 75 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxi-
 hexanoato mezclado con b) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) que tiene 5%-
 50% contenido de 3-hidroxi-
 hexanoato y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b). En otra realización de la décima realización del primer aspecto, la emulsión acuosa de PHA comprende 20 % a 60% del peso combinado del polímero a) y del polímero b) y el peso del polímero b puede ser 40% a 80% del peso combinado del polímero a) y el polímero o el polímero c) poli(3-hidroxi-
 80 butirato-co-4-hidroxi-
 butirato) con 20% a 50% contenido de 4-hidroxi-
 butirato o c) poli(3-hidroxi-
 butirato-co-5-hidroxi-
 valerato) con 20% a 50% contenido de 5-hidroxi-
 valerato o c) poli(3-hidroxi-
 85 butirato-co-3-hidroxi-
 hexanoato) con 5% a 50% contenido de 3-hidroxi-
 hexanoato. En una décimo segunda realización del primer aspecto, la emulsión acuosa de PHA comprende una mezcla de poli(3-hidroxi-
 90 butirato) con uno o más de otros copolímeros de PHA y opcionalmente un dispersante en la mezcla, en donde el dispersante es un polímero distinto de PHA. En otra realización de la décimo segunda realización, el PHA es un copolímero de poli(3-hidroxi-
 butirato-co-1 1%-4-hidroxi-
 95 butirato). En otra realización de la décimo segunda realización, el dispersante del polímero no de PHA se selecciona entre polivinil acetato, vinil acetato copolimerizado con etileno, vinil acetato copolimerizado con monómeros de acrilato o metacrilato que tienen por lo menos 50% contenido de vinil acetato, homopolímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato con estireno opcional, almidón, caseína, hidroximetilcelulosa u otro polímero a base de componentes biológicos. En una décimo tercera realización del primer aspecto, el sistema estabilizador coloidal acuoso comprende aproximadamente 1% a aproximadamente 50% disolución acuosa de alcohol polivinílico, alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado o alcohol polivinílico parcialmente saponificado. En una décimo cuarta realización del primer aspecto, el sistema estabilizante coloidal acuoso comprende aproximadamente 1% a aproximadamente disolución acuosa al 50% de alcohol vinílico, alcohol vinílico parcialmente hidrolizado o alcohol vinílico parcialmente saponificado.

En una décimo sexta realización del primer aspecto, el tensioactivo en el sistema estabilizante coloidal acuoso está comprendido por jabones de ácidos grasos, pirrolidonas, óxidos de etileno u óxidos de propileno, en ciertos aspectos, el tensioactivo en el sistema coloidal acuoso tiene un punto de turbidez mayor que 90°C. En ciertas realizaciones del primer aspecto, el sistema coloidal de tensioactivo se calienta de aproximadamente 60°C a aproximadamente 90°C antes de la inyección en el PHA fundido, y la relación de la viscosidad del PHA fundido a la disolución de tensioactivo es mayor que aproximadamente 180. En ciertas realizaciones del primer aspecto, el sistema coloidal de tensioactivo se inyecta a temperatura ambiente en el PHA fundido. En ciertas realizaciones del primer aspecto, el polímero de PHA, el copolímero o sus mezclas puede tener una o más de las siguientes

propiedades, el peso molecular del PHA está comprendido entre aproximadamente 300.000 daltons y aproximadamente 800.000 daltons, la temperatura de fusión del PHA es aproximadamente 140°C a aproximadamente 170°C, el porcentaje de sólidos en el látex de PHA es 30 a 60% en peso, el tamaño de partícula mediano de los sólidos de PHA es inferior a 5 µm. En un segundo aspecto de la invención del primer aspecto, los aditivos se seleccionan del grupo que consiste en pigmentos, texturizadores, estabilizantes de UV, cargas inorgánicas y biocidas, en donde los aditivos se incluyen después de la emulsificación. En un tercer aspecto, la emulsión de pintura acuosa producida a partir del primer aspecto se describe en este documento.

En una décimo séptima realización de la primera invención, la emulsión acuosa de PHA comprende polihidroxibutirato (PHB) y por lo menos dos copolímeros de PHA, en donde cada copolímero posee un primero y un segundo monómero, en donde el segundo copolímero tiene una fracción de peso mayor del segundo monómero de PHA que el primer copolímero, y el tercer copolímero tienen una fracción de peso mayor del segundo monómero de PHA que el segundo copolímero. En cierta realización, el segundo monómero se selecciona entre 4HB, 3HH, 5HV o 3HO, y el primer monómero es 3HB. También se describe en este documento una película de PHA seca, en donde la película se produce a partir del secado de una emulsión acuosa de PHA que forma fácilmente una película a 5°C o más sin el uso de disolventes volátiles o plastificantes y tiene una cristalinidad de la película seca según lo medido por DSC de aproximadamente 3% a aproximadamente 50%.

La película de PHA seca puede comprender entre aproximadamente 20% y 95% polímeros de PHA, entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente disolución al 8% acuosa de estabilizante coloidal y entre aproximadamente 0% y aproximadamente 75% de un polímero distinto de PHA miscible en la fusión con la resina de PHA pero no necesariamente miscible a temperatura ambiente. La película de PHA seca puede tener una fase cristalina y una monofase amorfa. También se describe en este documento una película de PHA producida a partir del secado de una emulsión acuosa de PHA, en donde la película de PHA seca comprende por lo menos una fase cristalina y más de una fase amorfa.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un esquema de un procedimiento de dispersión de PHA ilustrativo que usa una extrusora de doble tornillo. Opcionalmente, el agua y el tensioactivo se pueden añadir al mismo tiempo en la Etapa 2.

Descripción detallada de la invención

A continuación se expone una descripción de las realizaciones ilustrativas de la invención.

La presente invención comprende un procedimiento para fabricar una suspensión acuosa biodegradable basada en componentes biológicos con polímeros o copolímeros de polihidroxialcanoato (PHA). La suspensión producida es un látex que se define como una suspensión coloidal (tamaño de partícula mediano de PHA aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5 µm) que se estabiliza por adición de un tensioactivo (aniónico, catiónico, no iónico) y/o dispersantes poliméricos. El término "emulsión" o "dispersión" también se refiere a un "látex". El mezclado distributivo es el procedimiento de propagar el componente menor por la matriz con el fin de obtener una buena distribución espacial. Las fuerzas de estiramiento del mezclado distributivo son eficaces para potenciar la dispersión en comparación con las fuerzas de cizalladura.

El tamaño de partícula influye en muchas de las propiedades del látex. Los términos "medio" y "mediano" cuando describen el tamaño de partícula son equivalentes si la distribución de partículas es simétrica. El valor medio se asocia con la base del cálculo de distribución. Los valores medianos se definen como el valor en donde la mitad de la población reside encima de este punto, y la mitad reside debajo de este punto. Para las distribuciones del tamaño de partícula, la mediana es D50, el tamaño en micrómetros que divide la distribución con la mitad encima y la mitad debajo de este diámetro.

En una realización, se usa una extrusora de doble tornillo para fundir mezclando un polímero o copolímero de PHA fundido o sus mezclas con una disolución de tensioactivo polimérico acuoso en un procedimiento continuo. En la primera etapa del procedimiento, un polímero de PHA se mezcla por cizalladura y fusión a una temperatura de aproximadamente 160°C a aproximadamente 180°C. En otra realización, aditivos tales como plastificantes, auxiliares de emulsificación, modificadores de viscosidad, dispersantes, almidones, otros materiales poliméricos o cargas también se pueden mezclar por cizalladura y fusión con el PHA en la primera etapa a una temperatura encima de Tm del PHA, p. ej., aproximadamente 160°C a aproximadamente 170°C formando una composición fundida homogénea; en la segunda etapa del procedimiento, la temperatura de la masa fundida luego se reduce mezclando continuamente hasta una temperatura de 20°C a 50°C debajo de la Tm del PHA p. ej., de aproximadamente 120°C hasta aproximadamente 140°C y luego se añade una disolución acuosa que contiene estabilizantes coloidales al PHA fundido que luego se somete a alta cizalladura o alto mezclado distributivo (o una combinación de ambos) para producir una dispersión agua en PHA; en la tercera etapa del procedimiento, se añade una segunda disolución acuosa que contiene solamente agua o auxiliares de ajuste de pH y opcionalmente más estabilizantes coloidales (iguales o diferentes de aquellos añadidos en la segunda etapa) que luego se somete a alta

cizalladura o alto mezclado distributivo para producir una emulsión PHA en agua. La temperatura de la dispersión se reduce hasta debajo de aproximadamente 80°C y finalmente el látex formado se dispensa debajo de aproximadamente 40°C.

5 La Figura 1 muestra un dibujo esquemático del procedimiento de látex de la tercera etapa. La capacidad de procesar el PHA debajo de su punto de fusión se debe a su propensión a recristalización más lenta a partir de la fusión. Este no es el caso de otros polímeros termoplásticos tales como polipropileno que se "congelan" o se tornan sólidos durante el procesamiento ni bien se enfrían hasta debajo de su temperatura de fusión y por lo tanto son incapaces de formar emulsiones a temperaturas más bajas.

10 Las extrusoras de dos tornillos co-giratorios o contra-giratorios para llevar a cabo la producción del látex de PHA de acuerdo con la invención se definen en las reivindicaciones anejas. Los elementos de tornillos para mezclado distributivo o de alta cizalladura son particularmente necesarios para formar la dispersión agua en PHA inicial a partir del PHA fundido. Otros equipos de mezclado incluyen molinos coloidales, dispersadores de alta cizalladura, homogeneizadores y similares.

15 La concentración de los sólidos de PHA es de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 50% en peso en el látex final, mientras que el tamaño mediano de las partículas de látex de PHA producido es 3 µm de diámetro o menos, y el porcentaje de cristalinidad es de menos de aproximadamente 5%. En determinadas realizaciones, la concentración de sólidos de PHA es aproximadamente 30%, aproximadamente 31% aproximadamente 32%, 33%, aproximadamente 34% aproximadamente 35%, aproximadamente 36%, aproximadamente 37% aproximadamente 38%, aproximadamente 39%, aproximadamente 40%, aproximadamente 41% aproximadamente 42%, 43%, 20 aproximadamente 44% aproximadamente 45%, aproximadamente 46%, aproximadamente 47% aproximadamente 48%, aproximadamente 49% o aproximadamente 50%. En cualquiera de estas concentraciones, el tamaño de partícula mediano de las partículas de látex de PHA es 3 µm de diámetro o menos de 3 µm de diámetro, 2,9 µm de diámetro o menos, 2,8 µm de diámetro o menos, 2,7 µm de diámetro o menos, 2,6 µm de diámetro o menos, 2,5 µm de diámetro o menos, 2,4 µm de diámetro o menos, 2,3 µm de diámetro o menos, 2,2 µm de diámetro o menos, 2,1 µm de diámetro o menos, 2,0 µm de diámetro o menos, 1,9 µm de diámetro o menos, 1,8 µm de diámetro o menos, 1,7 µm de diámetro o menos, 1,6 µm de diámetro o menos, 1,5 µm de diámetro o menos, 1,4 µm de diámetro o menos, 1,3 µm de diámetro o menos, 1,2 µm de diámetro o menos, 1,1 µm de diámetro o menos, 1,0 µm de diámetro o menos, 0,9 µm de diámetro o menos, 0,8 µm de diámetro o menos, 0,7 µm de diámetro o menos, 0,6 µm de diámetro o menos, 0,5 µm de diámetro o menos, 0,4 µm de diámetro o menos, 0,3 µm de diámetro o menos, 0,2 µm de diámetro o menos, 0,1 µm de diámetro o menos, 0,5 µm de diámetro o menos, 0,01 µm de diámetro o menos.

25 El tamaño de partícula pequeño contribuye a mantener las propiedades que forman la película del látex de PHA. El motivo de esto es que las partículas de PHA deben ser amorfas con el fin de formar una película continua una vez aplicada a una superficie y eliminada el agua. No obstante, una vez que se forma y seca la película, cristaliza lentamente con el transcurso del tiempo, produciendo un recubrimiento duro y durable sin la necesidad de aditivos como agentes de reticulación o curado. El alto peso molecular del polímero o copolímero de PHA de partida es la razón primaria de las propiedades superiores del recubrimiento final.

30 Como lo demuestran Horowitz et.al. (J. Am. Chem. Soc. 1994, 116, 2695-2702), las partículas de PHA amorfas pueden permanecer no cristalinas en forma prácticamente indefinida, incluso cuando se sub-enfrían a aproximadamente 100°C o más debajo de la temperatura de fusión cristalina, siempre que no sean de tamaño 35 suficientemente pequeño y se comporten unas independientemente de las otras, como lo hacen en suspensión acuosa. Esta sorprendente estabilidad en el estado amorfo se ha explicado en base a la cinética de nucleación (de Koning and Lemstra, Polymer 1992, 33, 3292-3294). El modelo teórico predice que la velocidad de cristalización observada para un conjunto de partículas poliméricas varía inversamente con el volumen de partículas (es decir, la 40 tercera potencia del diámetro de partícula). La semivida del proceso de cristalización se puede expresar como $(\log_e 2)/lv$, en donde l es la constante de nucleación y v es el volumen de una partícula individual. Usando los datos de constantes de nucleación conocidos (Organ y Barham, J. Mater. Sci. 1991, 26, 1368-1374), las semividas para cristalización de suspensiones de partículas de PHA de poli(3-hidroxiobutirato) y poli(3-hidroxiobutirato-co-valerato) PHA se calculan en la Tabla 1.

45 Tabla 1. Semividas pronosticadas para cristalización de suspensiones de partículas amorfas a aproximadamente 30°C; PHB = poli-3-hidroxiobutirato, PHBV = poli-3-hidroxiobutirato-co-7%-hidroxivalerato.

Tamaño de partícula	PHB	PHBV (Biopol)
100 µm	~1 min	~5 min
20 µm	2 horas	10 horas
5,0 µm	6 días	30 días
1,0 µm	2 años	10 años
0,2 µm	262 años	1310 años

Se halló experimentalmente que la presencia de incluso una fracción modesta de partículas poliméricas cristalinas en la suspensión resulta en una película inferior, porosa e irregular bajo condiciones de temperatura ambiente, ya que no ocurre la coalescencia de las partículas.

5 Polihidroxicanoatos

Los polihidroxicanoatos (PHA) son poliésteres biológicos sintetizados por una amplia gama de bacterias naturales y genéticamente modificadas, además de cultivos vegetales genéticamente modificados (Braunegg et al., (1998), J. Biotechnology 65:127-161; Madison and 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 de uso en una amplia gama de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, CHEMTECH 26:38-44 (1996)). En determinadas realizaciones de la invención, el hospedante de la biomasa es una bacteria, levadura, hongo, alga, cianobacteria, o una mezcla de cualquiera de dos o más de estos. Las bacterias incluyen, aunque sin limitarse a ello, *Escherichia coli*, *Alcaligenes eutrophus* (renombrada *Ralstonia eutropha*), *Bacillus* spp., *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonads*, *Pseudomonas*, *Ralstonia*, *Klebsiella*, *Synechococcus* sp PCC7002, *Synechococcus* sp. PCC 7942, *Synechocystis* sp. PCC 6803 y *Thermosynechococcus elongatus* BP-I (cianobacteria), *Chlorobium tepidum* (bacteria verde del azufre), *Chloroflexus auranticus* (bacteria verde no del azufre), *Chromatium tepidum* y *Chromatium vinosum* (bacteria púrpura del azufre), *Rhodospirillum rubrum*, *Rhodobacter capsulatus* y *Rhodospseudomonas palustris*. En otras realizaciones, el hospedante recombinante es un alga. Las algas incluyen, aunque sin limitarse a ello, *Chlorella minutissima*, *Chlorella emersonii*, *Chlorella sorokiniana*, *Chlorella ellipsoidea*, *Chlorella* sp. o *Chlorella protothecoides*

En general, un PHA es formado por la polimerización enzimática de una o más unidades monoméricas dentro de una célula viva. Se han incorporado más de 100 tipos diferentes de monómeros a los polímeros de PHA (Steinbüchel and Valentin, 1995, FEMS Microbiol. Lett. 128:219-228. Los ejemplos de unidades monoméricas incorporadas en los PHA incluyen 2-hidroxiacetato, ácido láctico, ácido glicólico, 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HB), 3-hidroxiisobutirato (en lo sucesivo denominado 3HV), 3-hidroxihexanoato (en lo sucesivo denominado 3HH), 3-hidroxiheptanoato (en lo sucesivo denominado 3HHep), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HO), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HN), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HD), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HDd), 4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 4HB), 4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 4HV), 5-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 5HV) y 6-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 6HH). Los monómeros de 3-hidroxiácido incorporados a los PHA son el isómero (D) o (R) 3-hidroxiácido con la excepción de 3HP que no tiene un centro quiral.

En algunas realizaciones, el PHA en los métodos descritos en este documento es un homopolímero (en donde todas las unidades monoméricas son iguales). Los ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxicanoatos (p. ej., poli 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado P3HP), poli 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado P3HB) y poli 3-hidroxiacetato), poli 4-hidroxicanoatos (p. ej., poli 4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado P4HB) o poli 4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado P4HV)) y poli 5-hidroxicanoatos (p. ej., poli 5-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado P5HV)).

En determinadas realizaciones, el PHA de partida (inicial) para uso en los métodos es un copolímero (que contiene dos o más unidades monoméricas diferentes) en donde los diferentes monómeros se distribuyen en forma aleatoria en la cadena polimérica. Los ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB3HP), poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado P3HB4HB), poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB4HV), poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB3HV), poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB3HH) y poli 3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB5HV).

Al seleccionar los tipos de monómeros y controlar las relaciones de las unidades monoméricas en un copolímero de PHA determinado, se logra una amplia gama de propiedades de los materiales. Si bien se han dado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades monoméricas diferentes, el PHA puede tener más de dos unidades monoméricas diferentes (p. ej., 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 es PHB-co-3HH-co-3HO-co-3HD o PHB-co-3HO-co-3HD-co-3HDd (estos tipos de copolímeros de PHA se denominan en lo sucesivo PHB3HX). Típicamente, si el PHB3HX tiene 3 o más unidades monoméricas, el monómero 3HB representa por lo menos 70% en peso de los monómeros totales, preferiblemente aproximadamente 85% en peso de los monómeros totales, lo más preferiblemente más de 90% en peso de los monómeros totales, por ejemplo, aproximadamente 92%, aproximadamente 93%, aproximadamente 94%, aproximadamente 95%, aproximadamente 96% en peso del copolímero, y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD, 3HDd.

El homopolímero P3HB (en donde todas las unidades monoméricas son idénticas) y los copolímeros de 3-hidroxibutirato (P3HB3HP, P3HB4HB, P3HB3HV, P3HB4HV, P3HB5HV, P3HB3HHP, en lo sucesivo denominados copolímeros de PHB) que contienen 3-hidroxibutirato y por lo menos un monómero más son de particular interés para producción y aplicaciones comerciales. Es útil describir estos copolímeros con referencia a sus propiedades materiales de la siguiente manera. Los copolímeros PHB de tipo 1 típicamente tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de aproximadamente 6 °C hasta aproximadamente -10 °C, y una temperatura de fusión T_m entre aproximadamente 80°C hasta aproximadamente 180 °C. Los copolímeros de PHB de tipo 2 típicamente tienen una T_g de aproximadamente -20 °C hasta aproximadamente -50°C y T_m de aproximadamente 55 °C hasta aproximadamente 90°C. En realizaciones particulares, el copolímero de tipo 2 tiene un componente de fase con una T_g de aproximadamente -15 °C hasta aproximadamente -45 °C y ninguna T_m .

Los copolímeros de PHB de tipo 1 preferidos poseen dos unidades monoméricas, en donde una mayoría de sus unidades monoméricas es monómero de 3-hidroxibutirato en peso en el copolímero, por ejemplo, más de 78% monómero de 3-hidroxibutirato. Los copolímeros de PHB preferidos para la presente invención se producen biológicamente a partir de recursos renovables y se seleccionan del siguiente grupo de copolímeros de PHB:

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

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

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

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

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

PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 1 en donde el contenido de 3HH está en el intervalo de aproximadamente 3% hasta aproximadamente 15% en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 4% hasta aproximadamente 15% en peso del copolímero, por ejemplo: aproximadamente 4% 3HH; aproximadamente 5% 3HH; aproximadamente 6% 3HH; aproximadamente 7% 3HH; aproximadamente 8%

ES 2 722 748 T3

3HH; aproximadamente 9% 3HH; aproximadamente 10% 3HH; aproximadamente 11% 3HH; aproximadamente 12% 3HH; aproximadamente 13% 3HH; aproximadamente 14% 3HH; aproximadamente 15% 3HH;

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

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

15 PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 2 en donde el contenido de 4HB está en el intervalo de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 60% en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo aproximadamente 25% hasta aproximadamente 50% en peso del copolímero, por ejemplo: aproximadamente 25% 4HB; aproximadamente 30% 4HB; aproximadamente 35% 4HB; aproximadamente 40% 4HB; aproximadamente 45% 4HB; aproximadamente 50% 4HB en peso del copolímero.

20 PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 2 en donde el contenido de 5HV está en el intervalo de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 60% en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 25% hasta aproximadamente 50% en peso del copolímero, por ejemplo: aproximadamente 25% 5HV; aproximadamente 30% 5HV; aproximadamente 35% 5HV; aproximadamente 40% 5HV; aproximadamente 45% 5HV; aproximadamente 50% 5HV en peso del copolímero.

25 PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 2 en donde 3HH está en el intervalo de aproximadamente 35% hasta aproximadamente 95% en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 40% hasta aproximadamente 80% en peso del copolímero, por ejemplo: aproximadamente 40% 3HH; aproximadamente 45% 3HH; aproximadamente 50% 3HH; aproximadamente 55% 3HH, aproximadamente 60% 3HH; aproximadamente 65% 3HH; aproximadamente 70% 3HH; aproximadamente 75% 3HH; aproximadamente 80% 3HH en peso del copolímero.

30 PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 2 en donde el contenido de 3HX está comprendido por 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD and 3HDd y el contenido de 3HX está en el intervalo de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 95% en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 35% hasta aproximadamente 90% en peso del copolímero, por ejemplo: aproximadamente 35% 3HX; aproximadamente 40% 3HX; aproximadamente 45% 3HX; aproximadamente 50% 3HX; aproximadamente 55% 3HX; aproximadamente 60% 3HX; aproximadamente 65% 3HX; aproximadamente 70% 3HX; aproximadamente 75% 3HX; aproximadamente 80% 3HX; aproximadamente 85% 3HX; aproximadamente 90% 3HX en peso del copolímero.

40 Los PHA para uso en los métodos descritos en la presente invención se seleccionan entre : PHB o un copolímero de PHB de tipo 1; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 en donde el contenido de PHB en peso de PHA en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 en donde el contenido en peso de PHB del PHA en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHB de tipo 1 diferente y en donde el contenido del copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo de aproximadamente 5% a 9 aproximadamente 5% en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHA de tipo 2 en donde el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo de aproximadamente 30% a 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 en donde

50 el contenido de PHB está en el intervalo de aproximadamente 10% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA, en donde el copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y en donde el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA.

55 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HP en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90%

en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HP en PHB3HP está en el intervalo de aproximadamente 7% hasta aproximadamente 15% en peso del PHB3HP.

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

10 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB4HB en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de aproximadamente 4% hasta aproximadamente 15% en peso del PHB4HB.

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

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

20 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HH en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo de aproximadamente 4% hasta aproximadamente 15% en peso del PHB3HH.

25 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HX en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de aproximadamente 4% hasta aproximadamente 15% en peso del PHB3HX.

30 La mezcla de PHA es una mezcla de copolímero de PHB de tipo 1 seleccionada del grupo de PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH and PHB3HX con un segundo copolímero de PHB de tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de tipo 1 y se selecciona del grupo de PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX en donde el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 10% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA total en la mezcla.

35 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 es una mezcla de PHB con PHB4HB en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 60% en peso del PHB4HB.

40 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 es una mezcla de PHB con PHB5HV en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo de aproximadamente 20% hasta aproximadamente 60% en peso del PHB5HV.

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

45 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 es una mezcla de PHB con PHB3HX en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 30% hasta aproximadamente 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de aproximadamente 35% hasta aproximadamente 90% en peso del PHB3HX.

50 La mezcla de PHA es una mezcla de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2, en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 10% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA, el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 de la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 en la mezcla de PHA está en el intervalo de aproximadamente 5% hasta aproximadamente 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA.

90% en peso del PHA en la mezcla de PHA, en donde el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo de 3% a 15% en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo de 5% a 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA en donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de 35% a 90% en peso del PHB3HX.

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

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

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

La mezcla de PHA es una mezcla como la descrita en la patente de EE. UU. 7.781.539, de Whitehouse.

25 En determinadas realizaciones, se preparan mezclas de PHA adicionales mezclando PHB con tres o más copolímeros de PHA en donde cada copolímero tiene una fracción mayor de un segundo PHA tal como 4HB, 3HH, 5HV o 3HO. La totalidad de la mezcla es un sistema monofásico con propiedades únicas debido a que cada copolímero en la serie actúa como compatibilizador para las composiciones de PHA adyacentes. Estas mezclas son particularmente útiles en los látex de PHA utilizados en formulaciones de pintura.

30 Los sistemas microbianos para producir el copolímero de PHB, PHBV, se describen, p. ej., en la patente de EE. UU. núm. 4.477.654 para Holmes. La solicitud de patente estadounidense publicada núm. US 2002/0164729 de Skraly y Sholl describe sistemas útiles para producir el copolímero de PHB, PHB4HB. Se han descrito procedimientos 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 procedimientos para producir los copolímeros de PHB, PHB3HX por Matsusaki et al. (*Biomacromolecules* 2000, 1:17-22).

35 Para determinar técnicas de peso molecular se puede usar cromatografía de permeación de gel (GPC). En la metodología, se utiliza un estándar de poliestireno. El PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno (en daltons) de por lo menos aproximadamente 500, por lo menos aproximadamente 10.000, o por lo menos aproximadamente 50.000 y/o menos de aproximadamente 2.000.000, menos de aproximadamente 1.000.000, menos de aproximadamente 1.500.000, menos de aproximadamente 800.000 y menos de aproximadamente 600.000. En determinadas realizaciones, preferiblemente, los PHA en general tienen un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100.000 a 800.000, por ejemplo entre aproximadamente 400.000 y 800.000. Por ejemplo, el intervalo de peso molecular para copolímeros de PHB y PHB de tipo 1 para uso en esta solicitud está en el intervalo de 400.000 daltons a 1,5 millones de daltons según lo determinado por el método de GPC y el intervalo de peso molecular para copolímeros de PHB de tipo 2 para uso en la solicitud es 100.000 a 1,5 millones de daltons.

45 En determinadas realizaciones, el PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente lineal de aproximadamente 150.000 Daltons hasta aproximadamente 500.000 Daltons y un índice de polidispersidad de aproximadamente 2,5 hasta aproximadamente 8,0. Tal como se emplea en la presente invención, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en peso equivalente lineal se determinan por cromatografía de permeación en gel, usando, p. ej., cloroformo tanto como el eluyente como el diluyente para las muestras de PHA. Las curvas de calibración para determinar los pesos moleculares se generan usando poliestirenos lineales como estándares de peso molecular y un método de calibración de 'MW log MW frente a volumen de elución'.

Plastificantes

55 En otras realizaciones, la mezcla de PHA para uso en los métodos y las composiciones que se describen en este documento incluyen además uno o más plastificantes durante la etapa 1 del procedimiento de látex de PHA. La

adición de plastificantes ayuda a reducir la viscosidad del PHA auxiliando en el mezclado por fusión de la dispersión de tensioactivo con el PHA. Los ejemplos de plastificantes incluyen compuestos ftálicos (incluidos, entre otros, dimetil ftalato, dietil ftalato, dibutil ftalato, dihexil ftalato, di-n-octil ftalato, di-2-etilhexil ftalato, diisooctil ftalato, dicapril ftalato, dinonil ftalato, diisononil ftalato, didecil ftalato, diundecil ftalato, dilauril ftalato, ditridecil ftalato, dibencil ftalato, 5 dicitclohexil ftalato, butil bencil ftalato, octil decil ftalato, butil octil ftalato, octil bencil ftalato, n-hexil n-decil ftalato, n-octil ftalato y n-decil ftalato), compuestos fosfóricos (incluidos, entre otros, tricresil fosfato, trioctil fosfato, trifenil fosfato, octil difenil fosfato, cresil difenil fosfato y tricloroetil fosfato), compuestos adípicos (incluidos, entre otros, dibutoxiatoxietil adipato (DBEEA), dioctil adipato, diisooctil adipato, di-n-octil adipato, didecil adipato, diisodecil adipato, n-octil n-decil adipato, n-heptil adipato y n-nonil adipato), compuestos sebácicos (incluidos, entre otros, 10 dibutil sebacato, dioctil sebacato, diisooctil sebacato y butil bencil sebacato), compuestos azelaicos, compuestos cítricos (incluidos, entre otros, trietil citrato, acetil trietil citrato, tributil citrato, acetil tributil citrato y acetil trioctil citrato), compuestos glicólicos (incluidos, entre otros, metil ftalil etil glicolato, etil ftalil etil glicolato y butil ftalil etil glicolato), compuestos trimelíticos (incluidos, entre otros, trioctil trimelitato y tri-n-octil n-decil trimelitato), compuestos isoméricos ftálicos (incluidos, entre otros, dioctil isoftalato y dioctil tereftalato), compuestos ricinoleicos (incluidos, 15 en entre otros, metil acetilo, recinoleato y butil acetil recinoleato), compuestos de poliéster (incluidos, entre otros, productos de reacción de dioles seleccionados entre butano diol, etilenglicol, propano 1,2 diol, propano 1,3 diol, polietilenglicol, glicerol, diácidos seleccionados entre ácido adípico, ácido succínico, anhídridos succínico e hidroxiaácidos tales como ácido hidroxiesteárico, aceite de soja epoxidizado, parafinas cloradas, ésteres de ácido graso clorado, compuestos de ácido graso, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes 20 se pueden usar o bien solos respectivamente o combinados entre sí.

Sistema estabilizante coloidal

En determinadas realizaciones, los métodos de la invención incluyen un sistema estabilizante coloidal de uno o más componentes que incluyen tensioactivos y dispersantes, como dispersantes poliméricos solubles en agua (p. ej., que tienen una o más cadenas laterales de ácido carboxílico libre).

25 Los tensioactivos en general se utilizan para reducir la tensión superficial con el fin de facilitar la formación y estabilización de las emulsiones de PHA (primero agua en PHA, luego PHA en agua). Un dispersante es o bien un polímero activo no superficial o una sustancia activa superficial añadida a una suspensión coloidal para mejorar la separación de partículas y prevenir la sedimentación o aglutinación. Los ejemplos de tensioactivos incluyen, entre otros, tipos iónicos tales como ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, 30 ácido esteárico y ácido oleico; jabones de ácidos grasos tales como sales de sodio o sales de potasio de los ácidos carboxílicos anteriormente mencionados; sales de N-acil-N-metilglicina, sales de N-acil-N-metil-beta-alanina, sales de ácido N-acilglutámico, sales de ácido polioxietilenoalquil éter, péptidos acilados, sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido alquilnaftalenosulfónico-productos de policondensación de formalina, productos de policondensación de formalina-sal de ácido metanosulfónico, sales de éster de ácido 35 dialquilsulfosuccínico, disales de alquilsulfosuccinato, disales de ácido polioxietileno alquilsulfocínico, sales de ácido alquilsulfoacético, (sales de ácido alfa-olefinsulfónico, sales de N-acilmetiltaurina, dimetil 5-sulfoisofalato de sodio, aceite sulfatado, sales de éster de ácido sulfúrico alcohólico, sales de ácido polioxietileno alquil éter sulfúrico, etoxisulfato de alcohol superior secundario, sales de ácido polioxietileno alquil fenil éter sulfúrico, monoglisulfato, sales de éster de ácido sulfúrico de alquilolamidas de ácido graso, sales de ácido polioxietileno alquil éter fosfórico, 40 sales de ácido polioxietileno alquil fenil éter fosfórico, sales de ácido alquil fosfórico, bistriceilsulfosuccinatos de óxido de alquilamina de sodio, dioctilsulfosuccinato sódico, dihexilsulfosuccinato sódico, dicitclohexilsulfosuccinato sódico, diamilsulfosuccinato sódico, diisobutilsulfosuccinato sódico, alquilamina guanidina polioxietanol, semi ésteres de alcohol etoxilado sulfosuccinato disódico, sulfosuccinato disódico semiésteres de nonilfenol etoxilado, 45 isodecilsulfosuccinato disódico, N-octadecilsulfosuccinamida disódica, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamida disódica, mono- o didodecildifenil óxido disulfonatos disódicos, diisopropilnaftaleno sulfonato disódico y productos condensados neutralizados de naftalenosulfonato sódico. Se prefiere particularmente el ácido metileno succínico como tensioactivo. Para dispersantes iónicos, puede ser necesario un ajuste final del pH del látex para retornarlo a neutro. En este caso, se prefieren compuestos de tipo amina.

50 Los tipos de tensioactivos no iónicos para uso en los métodos y composiciones descritos en este documento incluyen alcoholes grasos, p. ej., (cetílico, estearílico, oleílico), compuestos amina hidroxilados de ácido 3-hidroxi-butírico (3HB) (como dietanolamida 3HB en donde la dietanolamida 3HB es no reactiva y el disolvente se extrae de la emulsión de PHA acuosa (látex) una vez formado), oligómeros etoxilados de 3-hidroxi-butirato, polioxietilenglicol alquil éteres, polipropilenglicol alquil éteres, lecitina y sus aductos de óxido de etileno, éteres de polioxietilenglicol y otros alquil éteres, polioxietilenglicol sorbitán alquil éteres (polisorbatos), sorbitán alquil éteres 55 (tensioactivos Span), glucósidos (decilo, laurilo u octilo), ésteres de tipo glicerol y copolímeros en bloque de polietileno. Con tensioactivos no iónicos es necesario ser consciente de su valor de HLB (equilibrio hidrófilo-lipófilo) en relación a su función en la emulsión acuosa de PHA (látex). La ecuación de Griffin (1954) para calcular los valores de HLB para tensioactivos no iónicos es la siguiente:

$$HLB = 20 * M_h / M$$

en donde M_h es la masa molecular de la porción hidrófila de la molécula de tensioactivo, y M es la masa molecular de toda la molécula. La ecuación genera un valor para cada estructura de tensioactivo no iónico en base a una escala de aproximadamente 0 hasta aproximadamente 20. Un valor HLB de aproximadamente 0 corresponde a una molécula completamente hidrófila, mientras que un valor de aproximadamente 20 correspondería a una molécula conformada completamente por componentes hidrófilos. De esta manera, el valor HLB se usa para pronosticar la conducta del tensioactivo de la molécula. El tensioactivo no iónico con valores HLB de aproximadamente 7 hasta aproximadamente 11 es el más apropiado para formar emulsiones agua en PHA y por lo tanto se utilizaría en la etapa 2 del procedimiento de la emulsión acuosa de PHA (látex), mientras que los tensioactivos no iónicos con un valor HLB de aproximadamente 12 hasta aproximadamente 16 son los más apropiados para formar emulsiones PHA en agua y, por lo tanto, se utilizarían en la etapa 3 del procedimiento de la emulsión acuosa de PHA (látex). No obstante, es necesario ser cauteloso con respecto a los tensioactivos no iónicos con valores HLB mucho mayores que aproximadamente 12 debido a su propensión a precipitar de las disoluciones acuosas en el intervalo de temperatura de aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 100°C. Se debe escoger cualquier tensioactivo utilizado para producir emulsiones PHA de modo tal que su actividad superficial y solubilidad se mantengan a temperaturas elevadas requeridas por el procedimiento a la vez que se forme la emulsión de PHA. A su vez, se debe escoger cualquier tensioactivo que sea compatible con el uso final de destino; por ejemplo, para la mayoría de las aplicaciones de formación de película, es conveniente evitar la introducción de cualquier residuo mineral, que aumentaría la sensibilidad del agua de la película.

En determinadas realizaciones, los métodos de la invención incluyen uno o más dispersantes poliméricos. Los ejemplos de dispersantes poliméricos útiles en los métodos y composiciones descritos en este documento incluyen, entre otros: emulsiones de polivinil acetato, polivinil acetato parcialmente hidrolizado, alcohol polivinílico, alcohol polivinílico saponificado, alcoholes polivinílicos funcionalizados o combinaciones de estos. También podrían incluir poliácridamidas, polivinil pirrolidonas, ácido poliácrico, polimetacrilatos, hidroxietilacrilatos, polietilenimina, poliésteres biodegradables modificados con óxido maleico, succínico o polietilénico. Se incluyen los dispersantes biodegradables y basados en componentes biológicos tales como los PHA injertados con anhídrido maleico, almidón, gelatina, hidroxietilcelulosa y caseína.

Aditivos de emulsificación

En los métodos descritos en este documento, el método incluye opcionalmente, en ciertas realizaciones, aditivos de emulsificación añadidos al PHA antes de mezclar por fusión. Los polímeros que son parcial o totalmente miscibles con PHA se mezclan fundiendo con el PHA para modificar el procedimiento de emulsificación y las propiedades de formación de película finales de la emulsión acuosa de PHA. Por ejemplo, se sabe que el polivinil acetato es totalmente miscible con los PHA y en consecuencia forma un sistema monofásico. El polivinil acetato tiene una T_g de 44°C que muy superior a aquella del poli-3-hidroxitirato (PHB) o sus copolímeros ($T_g \sim -40$ hasta aproximadamente 7°C), y por lo tanto cuando se añade a PHA eleva la temperatura de transición vítrea de la mezcla de PHA. Los aditivos de emulsificación como PVA mejoran la ductilidad de la mezcla de PHA ralentizando la subsiguiente recristalización de los segmentos del PHA (p. ej., 3HB). Si se combina con el PHA en la etapa 1 (como se describe en los ejemplos) del procedimiento de emulsión acuosa de PHA (látex), inhibe la recristalización del PHB y en consecuencia permite temperaturas de procesamiento de fusión inferiores sin que el polímero se "congele". Puesto que la mayoría de las emulsiones de polivinil acetato se producen usando alcohol polivinílico como el estabilizante coloidal y se liofilizan fácilmente para otros usos comerciales, la mezcla polimérica sólida de polivinil acetato/alcohol polivinílico liofilizada también se introduce durante la etapa del procedimiento de fusión para controlar la cristalización por fusión y también impartir cierto componente de estabilización coloidal para las etapas de emulsificación subsiguientes.

A su vez, la emulsión de polivinil acetato estabilizada con alcohol polivinílico también se añade como componente parcial o completo en una de las etapas de adición acuosa.

En determinadas realizaciones, el polímero de vinil acetato es un homopolímero de vinil acetato. En otras realizaciones, el copolímero de vinil acetato incluye un copolímero de polivinil acetato que tiene entre aproximadamente 99 y aproximadamente 84 por ciento en peso de vinil acetato y entre aproximadamente 1 y aproximadamente 16 por ciento en peso de comonómeros de etileno y acrilato. El polímero de polivinil acetato se produce por polimerización de la emulsión.

El polivinilacetato puede además incluir hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de un alcohol polivinílico que tenga entre aproximadamente 60 y aproximadamente 99,8 por ciento en peso de grado de hidrólisis. El alcohol polivinílico puede incluir entre aproximadamente 1 y 99 por ciento en peso de un homopolímero de polivinil acetato y entre aproximadamente 99 y aproximadamente 1 por ciento en peso de un copolímero de vinil acetato o mezcla de copolímero. El alcohol polivinílico puede tener un peso molecular de aproximadamente 10.000 Daltons hasta aproximadamente 1.000.000 Daltons. El componente de alcohol polivinílico puede ser soluble en agua fría o soluble en agua caliente.

Las emulsiones de polímeros de polivinil acetato comercialmente disponibles incluyen VINNIPAS® de Wacker Chemie AG. Las emulsiones de alcohol polivinílico o polivinil acetato comercialmente disponibles incluyen POVAL® de Kuraray America Inc. Otros proveedores de polímeros de PVOH o PVAc incluyen Nippon Gohsei, Unitika, Celanese y TexChem.

5 Otros aditivos

También se contempla en las realizaciones de la invención la adición posterior de aditivos y cargas de la emulsión acuosa de PHA (látex). El aditivo puede ser cualquier compuesto conocido por el experto en la técnica útil en la producción de recubrimientos, películas o aglutinantes poliméricos. Los aditivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, antioxidantes (p. ej., para proteger la composición polimérica de degradación por ozono u oxígeno), estabilizantes de rayos ultravioleta (p. ej., para proteger contra la intemperie), lubricantes (p. ej., para reducir la fricción), pigmentos (p. ej., para añadir color a la composición polimérica), retardantes de llamas, cargas, agentes antiestática, reforzadores y/o agentes de liberación de moho. Las cantidades óptimas a añadir dependerán de diversos factores conocidos por los expertos en la materia, p. ej., coste, características físicas deseadas de la composición polimérica (p. ej., fuerza mecánica), y el tipo de procesamiento que se ha de realizar (teniendo en cuenta, p. ej., velocidades de línea, tiempos del ciclo y otros parámetros de procesamiento). El experto en la técnica puede determinar si un aditivo debe incluirse en la composición polimérica y, si es así, qué aditivo y en qué cantidad debe añadirse a la composición.

Por ejemplo, las composiciones descritas en este documento pueden además comprender otros aditivos tales como aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 por ciento en peso de lubricantes y estabilizantes térmicos; aproximadamente 3 hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de cargas; aproximadamente 5 por ciento en peso hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de agentes reforzadores; aproximadamente 0,5 por ciento en peso hasta aproximadamente 10 por ciento en peso de agentes reforzadores nanocompuestos; y/o aproximadamente 1 hasta aproximadamente 40 por ciento en peso de retardantes de llamas. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen fibras de vidrio y minerales tales como carbonato cálcico precipitado, carbonato cálcico molido, talco, wollastonita, trihidrato de alúmina, aserrín, cáscara de nuez molida, cáscara de coco y cascarilla de arroz.

Las cargas habitualmente se utilizan para reducir el coste y el brillo de los recubrimientos. Los antioxidantes se utilizan para revertir el envejecimiento y el debilitamiento del polímero. Los modificadores de impacto son útiles en polímeros rígidos para aumentar la dureza. Los pigmentos y colorantes pueden ser orgánicos o pueden ser minerales tales como dióxido de titanio, y pueden ser pigmentos opacificadores o pigmentos de tinte. Las cargas se seleccionan de forma tal de no perjudicar las propiedades del látex.

Las arcillas son también útiles como aditivos, por ejemplo, la nanoarcilla o arcilla orgánicamente modificada se puede añadir a una composición polimérica. Hay varios tipos de arcillas utilizadas en las composiciones poliméricas, incluida la capacidad de intercambio catiónico o medio o alto catiónico. La capacidad de intercambio catiónico en general se describe como el número de miliequivalentes de base intercambiable que se intercambia por 100 gramos de arcilla. La capacidad de intercambio catiónico varía entre aproximadamente 50 y aproximadamente 150 dependiendo del tipo de arcilla. Los ejemplos de arcillas que se pueden modificar orgánicamente incluyen sepiolita, atapulgita, montmorillonitas, bentonitas, saponita y nentronita.

Métodos

Tamaño de partícula del PHA: el tamaño y la distribución de partículas de la emulsión acuosa de PHA (látex) se pueden medir por dispersión dinámica de luz usando un analizador Horiba Partica LA950. La muestra de la emulsión acuosa de PHA (látex) se diluye 1 a 1000 en una disolución de agua destilada que contiene 0,1% oleato de potasio como tensioactivo (18% oleato de potasio en agua, VWR) y se ultrasonica durante 10 segundos antes de la medición. Los resultados del tamaño de partícula se indican como el valor D50 que es el diámetro equivalente promedio en donde 50% en masa de las partículas tienen un diámetro equivalente mayor o menor. Los valores D50 se calculan a partir de la distribución del volumen.

Alternativamente, el tamaño de las partículas de látex se puede medir usando un sistema de medición del tamaño de partícula Nicomp 370. Este método también usa dispersión dinámica de luz para determinar el tamaño y la distribución de las partículas de látex. Para el análisis, las muestras de látex se diluyen hasta que la intensidad de la dispersión de luz en el aparato Nicomp lee aproximadamente 300 KHz. Las muestras luego se mantienen a una temperatura de 23°C durante 5 minutos y se analizan durante 15 minutos. Los datos provistos por el instrumento son el diámetro y la distribución de las partículas promedio.

Análisis del peso molecular del PHA por polímero de inyección de flujo

Análisis: el peso molecular promedio en peso (M_w) de los PHA se midió usando un Análisis de Polímero por Inyección de Flujo (FIPA). Es una técnica de dispersión de luz que mide solamente el peso molecular promedio del polímero en disolución. Se usó un Viscotek GPCMax VE 2001 con un detector TDA 302 para llevar a cabo el análisis

usando tetrahidrofurano como el disolvente de fase móvil establecido a un caudal de 1 ml/min. Se empleó una columna A Viscotek FIPA (I-MBLMW-3078) para la separación cromatográfica de los PHA. Tanto la columna como los detectores se mantuvieron a una temperatura de 45°C durante el análisis. Las muestras para el análisis se prepararon disolviendo primero el PHA en cloroformo a 60°C (2mg/ml), enfriando la disolución hasta temperatura ambiente y luego filtrando las disoluciones con un filtro de 0,2 µm. Cada muestra se inyectó luego en el Viscotek GPCMax a un volumen de inyección de 100 µl. El M_w de las muestras de PHA se determinó luego usando el software de análisis Viscotek Omniseq 4.0.

Cristalinidad del PHA: el porcentaje de cristalinidad del PHA se midió usando FTIR por el método de Bloembergen et al. (Macromolecules 1986, 19, 2865-2870). Se usó un Tensor Bruker 27 con un accesorio ATR Pike para recoger los espectros de FTIR. Los espectros se recogieron usando una resolución de 4 cm⁻¹ con un rango de barrido de 4000-600cm⁻¹ números de onda. Cada espectro recogido fue el promedio de 32 barridos. Las partículas de PHA amorfas mostraron bandas de IR características a 1185 y 1303 cm⁻¹, mientras que las partículas cristalinas de PHA mostraron bandas características a 1228, 1280 y 1288 cm⁻¹. El porcentaje de cristalinidad de la partícula de PHA en la emulsión acuosa de PHA (látex) se estimó a partir de la relación de las bandas IR cristalinas a amorfas medidas para estándares de PHA que tienen porcentajes de cristalinidad conocidos según lo determinado por Calorimetría de Barrido Diferencial (DSC). Alternativamente, se podría usar DSC como la técnica primaria para medir el % de cristalinidad. Se prepara una película de la emulsión acuosa de PHA (látex) y se seca a 105°C en un horno de vacío. Usando un instrumento Q100 DSC (TA Instruments), se cargan 8-10 mg de la emulsión acuosa seca de PHA (látex) a un recipiente de aluminio y se sella con una tapa de aluminio. El recipiente de aluminio + muestra se disponen luego en una celda de muestra de DSC y se programa el instrumento para calentar, luego se enfría y se vuelve a calentar a 10°C/min de 25 a 200°C. El % final de cristalinidad se determina entonces integrando el área debajo del pico de fusión de la segunda curva de calentamiento para dar el calor de fusión en julios por gramo de muestra. Este valor luego se divide por el calor teórico de fusión y se multiplica por 100% para dar el % de cristalinidad.

Medición de viscosidad de fusiones de polímeros y disoluciones acuosas: la viscosidad es una propiedad de los líquidos que se puede definir como la resistencia al flujo. Los líquidos que fluyen por una superficie o tienen objetos que se mueven a través de ella (bajo gravedad, por ejemplo) exhiben arrastre entre el líquido y la superficie sólida. Este arrastre se debe a las fuerzas de fricción en el líquido también conocidas como viscosidad. Se mide con un número de instrumentos diferentes que producen varios valores de la viscosidad (dinámica, cinemática, etc.). Para líquidos con viscosidades que varían con las condiciones del flujo, se emplea un instrumento llamado reómetro, mientras que para la mayoría de los otros líquidos, se emplean viscosímetros que miden la viscosidad solamente bajo una condición de flujo. Las fundiciones de polímero yacen en la categoría de tener viscosidades que cambian con las condiciones del flujo o dependen de la tasa de cizalladura. Los instrumentos que miden las viscosidades de fundición del polímero incluyen reómetros rotatorios y capilares. Estos tipos de instrumentos calientan un polímero hasta su temperatura de fusión, luego aplican una tensión a la fusión del polímero. La fuerza requerida para hacer que el polímero fluya se mide como una función de la tasa de cizalladura. En el caso de reómetros rotatorios, el polímero se dispone entre dos placas esféricas. Una de las placas se gira luego a una determinada velocidad relativa a la otra placa, y se mide la fuerza. La relación de la fuerza a la tasa de cizalladura es la viscosidad. Para reómetros capilares, el polímero se carga a un cilindro, se funde, luego se extrae del cilindro y se pasa por una matriz usando un émbolo que se mueve a una velocidad determinada. Se mide la fuerza requerida para extraer el polímero del cilindro. La relación de la fuerza a la velocidad del émbolo genera una medición de la viscosidad de fusión del polímero. Para líquidos a base de agua, los viscosímetros típicamente se utilizan para medir la viscosidad cinemática. La viscosidad cinemática es la viscosidad dinámica (medida usando una sola tasa de cizalladura) dividida por la densidad del líquido. Los viscosímetros utilizados para medir la viscosidad cinemática incluyen los del tipo capilar de vidrio como el Ubbelohde, en donde se mide el tiempo requerido en que el líquido de ensayo fluye por un capilar de un diámetro conocido de un cierto factor entre dos puntos marcados. Multiplicando el tiempo tomado por el factor del viscosímetro, se obtiene la viscosidad cinemática. Otros tipos de viscosímetros incluyen el tipo burbuja, o *falling ball* y *falling piston*. Cada uno mide el tiempo en que un cuerpo (burbuja o masa sólida) se eleva y cae en un líquido. El tiempo es entonces proporcional a la viscosidad cinemática. Los reómetros rotatorios tales como del tipo *cup y bob* (viscosímetro Brookfield) también se pueden utilizar, en donde la fuerza requerida para rotar un *cup o bob* en un fluido se mide a una tasa de cizalladura fija. La fuerza es entonces proporcional a la viscosidad cinemática.

Materiales de PHA: la identificación y composición de los materiales del polihidroxicanoato (PHA) utilizado para producir las muestras de látex de PHA fueron las siguientes:

PHA A: copolímero de poli-(3-hidroxi-butirato- co-8-14%-4-hidroxi-butirato).

$M_w \sim 350.000$

PHA B: mezcla de 18-22% de P3HB y 78-82% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso.

$M_w \sim 385.000$

PHA C: mezcla de 34-38% P3HB, 22-26% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso y 38-42% copolímero de P3HB-4HB con 25-33% 4HB en peso.

$M_w \sim 379.000$

PHA D: copolímero de poli-(3-hidroxibutirato- co-8-14%-4-hidroxibutirato).

5 $M_w \sim 658.000$

Todos los PHA anteriormente enumerados se produjeron mediante microorganismos genéticamente modificados, y se extrajo el disolvente para obtener el polímero puro antes de procesar en las muestras de látex de PHA.

Ejemplo 1: látex de PHA acuoso preparado a partir de copolímero de PHA

10 Se produce un PHA A que contiene biomasa en un fermentador de 20 L New Brunswick Scientific (BioFlo 4500) usando una cepa de *E. coli* genéticamente modificada diseñada para la producción de este copolímero de polihidroxibutirato a partir de jarabe de glucosa como fuente de alimentación de carbono. Los ejemplos de las cepas de *E. coli*, medios de fermentación y condiciones de alimentación se describen en las patentes de EE. UU. núm. 6.316.262; 6.689.589; 7.081.357; y 7.229.804. La cepa de *E. coli* genera un caldo de fermentación que puede tener una titulación del PHA de aproximadamente 120 g de PHA/kg de caldo. El 11% del poli-4HB es extraído de la biomasa usando ciclohexanona, y luego precipita con heptano. La mezcla, después de centrifugar dos veces, se lava con agua y se filtra. El 11% del poli-4HB húmedo se seca luego en un horno a 110°C durante la noche.

20 Después de secar hasta peso constante, el PHA A se introduce en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz (TSE) que opera a 250 rpm a una velocidad de 18,14 kg/h (40 lbs/h) con una primera etapa de calentamiento establecido a aproximadamente 160°C. Para el PHA A, la temperatura de fusión es aproximadamente 140°C. En la segunda etapa, la temperatura de calentamiento se reduce hasta aproximadamente 120°C y se inyecta una disolución de aproximadamente 20% de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (POVAL® 220EG, Kuraray Co.), previamente calentada hasta aproximadamente 80°C usando una bomba de pistón en la extrusora a una velocidad de 4,54 kg/h (10 lbs/h). El PHA se extruye por fusión continuamente mientras se añade PVA. A medida que la disolución de PVA se mezcla por cizalladura con el PHA fundido, se forma una emulsión agua en PHA. En esta zona, se usan elementos de mezclado de alta cizalladura en el tornillo para dispersar el agua en el PHA fundido. En la tercera etapa, se añade continuamente agua, calentada hasta aproximadamente 65°C, a una velocidad de aproximadamente 15,88 kg/h (35 lb/h) a la emulsión acuosa de PHA en un segundo puerto de la extrusora, en donde tiene lugar la inversión de la fase de alta viscosidad para formar látex en agua PHA, una emulsión acuosa de PHA (látex). La emulsión acuosa de PHA (látex) formada se enfría a medida que sale de las secciones de mezclado intenso de la extrusora a aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 70°C (p. ej., a 41°C, 42°C, 43°C, 44°C, 45°C, 46°C, 47°C, 48°C, 49°C, 50°C, 51°C, 52°C, 53°C, 54°C, 55°C, 56°C, 57°C, 58°C, 59°C, 60°C, 61°C, 62°C, 63°C, 64°C, 65°C, 66°C, 67°C, 68°C, 69°C, 70°C). En alguna realización, el enfriamiento se realiza gradualmente a temperatura ambiente.

35 El tamaño de partícula de la emulsión acuosa de PHA (látex) tendría un valor D_{50} de aproximadamente 0,7 μm con cristalinidad en el intervalo de aproximadamente 1% o menos. El % de sólidos medido secando un peso conocido de disolución de látex se halla en aproximadamente $45 \pm 5\%$ en peso. La disolución de emulsión acuosa de PHA (látex) se aplica a un sustrato de papel para formar una película coherente fuerte al secarse a aproximadamente 90°C. El espesor de la película de PHA seca es aproximadamente 7-8 μm y está libre de orificios.

Ejemplo 2: látex de PHA acuoso preparado a partir de una mezcla de PHA

40 Se produce poli (3-hidroxibutirato) (poli-3HB) que contiene biomasa en un fermentador de 20 L New Brunswick Scientific (BioFlo 4500) usando una cepa de *E. coli* genéticamente modificada diseñada para la producción de poli(3-hidroxibutirato) de jarabe de glucosa. Los ejemplos de las cepas de *E. coli*, los medios de fermentación y las condiciones de alimentación se describen en las patentes de EE. UU. núm. 6.316.262; 6.689.589; 7.081.357; y 7.229.804. La cepa de *E. coli* genera un caldo de fermentación que tiene una titulación de PHA de aproximadamente 120 g de PHA/kg de caldo. El poli-3HB se extrae de la biomasa usando ciclohexanona y luego precipita con heptano. La mezcla luego se centrifuga dos veces, se lava con agua y se filtra. El poli-3HB luego se seca en un horno a aproximadamente 110°C durante la noche.

50 El poli-3HB es premezclado con el PHA A descrito en el Ejemplo 1 a un % en peso de poli-3HB de 30-70%, o se añade directamente como componentes individuales a la zona de alimentación de la extrusora en la relación correcta. Los sedimentos se procesan en una extrusora de dos tornillos contra-giratorios de 16 mm Prism (TSE), bajo las mismas condiciones de procesamiento (zona de alimentación para la matriz): aproximadamente 170°C / aproximadamente 171°C / aproximadamente 173°C / aproximadamente 175°C / aproximadamente 175°C / aproximadamente 177°C / aproximadamente 177°C / aproximadamente 177°C / aproximadamente 177°C / aproximadamente 177°C a una velocidad del tornillo de aproximadamente 250 rpm, se extruyen en un baño de agua que se mantiene a aproximadamente 50°C y se sedimentan. Los sedimentos luego se alimentan a la TSE Leistritz de

27 mm y se procesan de acuerdo con las condiciones descritas en el Ejemplo 1 usando POVAL® 220EG como el agente dispersante. Alternativamente, el poli-3HB y PHA A se mezclan fundiendo en la TSE Leistritz 27mm antes de la emulsificación a una temperatura de aproximadamente 170°C. La emulsión acuosa de PHA (látex) se extruye y puede tener un tamaño de partícula D_{50} de $< 1-1,5 \mu\text{m}$ y cristalinidad $<$ aproximadamente 1%.

5 **Ejemplo 3: látex acuoso preparado a partir de copolímero de PHA mezclado con poli-butileno succinato (PBS), polibutileno succinato adipato (PBSA) y poli-butileno adipato tereftalato (PBAT)**

El polímero de PHA A se prepara a partir de biomasa microbiana genéticamente modificada como se señala en el Ejemplo 1. El polímero de PHA A luego se mezcla fundiendo, se sedimenta y se emulsiona con otros poliésteres biodegradables tales como poli-butileno-succinato (BIONOLLE®1001, Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón), poli-butileno-succinato-adipato (BIONOLLE® 3001, Showa Highpolymer Co., Ltd., Japón) o poli-butileno-adipato-tereftalato (ECOFLEX®, BASF) usando las mismas condiciones de procesamiento o similares a las que se detallan en el Ejemplo 1. Alternativamente, el PHA A se mezcla fundiendo directamente con los otros poliésteres biodegradables, luego se emulsiona. La emulsión acuosa de mezcla de PHA (látex) producida puede tener un tamaño de partícula mediano de $< 1 \mu\text{m}$ ($D_{50} < 1 \mu\text{m}$ y $D_{90} < 3 \mu\text{m}$) y cristalinidad $<$ 1%.

15 **Ejemplo 4: látex de PHA acuoso preparado a partir de tensioactivos adicionales**

El polímero de PHA A se prepara a partir de una biomasa microbiana genéticamente modificada como se señala en el Ejemplo 1. Después de secar hasta peso constante, el PHA A se introduce en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz (TSE) con una primera etapa de calentamiento establecida a 160°C. Para el PHA A, la temperatura de fusión es aproximadamente 140°C. En la segunda etapa, la temperatura de calentamiento se reduce hasta aproximadamente 120°C y se inyecta una disolución dispersante de polímero previamente calentada hasta aproximadamente 80°C bajo agitación, usando una bomba de émbolo en la extrusora. Los tipos de dispersiones poliméricas que se pueden añadir incluyen POVAL® S-2217 (un PVA modificado con grupos ácidos 2-acrilamido-2-metil propano sulfónicos), POVAL® 117 (100% polivinil acetato saponificado) o POVAL® 124 (una emulsión de polivinilacetato que tiene una resistencia superior de la película) disponible de Kuraray Co. El PHA se extruye por fusión continuamente mientras se añade el dispersante polimérico. A medida que la emulsión de PVA se mezcla por cizalladura con el PHA fundido, la viscosidad puede en general aumentar hasta un valor máximo de aproximadamente 20.000 mPa·s produciendo una emulsión agua en PHA. En la etapa 3, se añade continuamente agua con tensioactivos adicionales tales como Hypermer CG6 (un copolímero de injerto de acrílico disponible de ICI), se calienta hasta aproximadamente 65°C, se añade continuamente a la emulsión de PHA+PVA en un segundo puerto de la extrusora hasta que ocurre una inversión de fases que reduce significativamente la viscosidad de la mezcla. Se forma luego una emulsión acuosa de PHA (látex) que sale del final de la extrusora. El tamaño de partícula de la emulsión acuosa de PHA (látex) tendría un valor D_{50} de aproximadamente 0,7 μm con una cristalinidad en el intervalo de aproximadamente 1% o menos. Se halló que el % de sólidos medido secando un peso conocido de la disolución de emulsión acuosa de PHA (látex) es aproximadamente 45± 5% en peso.

35 **Ejemplo 5: látex de PHA acuoso preparado para aplicaciones de pintura**

Se prepara el polvo de PHA A, se recupera y luego se convierte en una emulsión acuosa de PHA (látex) como se señala en el Ejemplo 1. Además de PHA A, se pueden añadir otros aditivos específicos para pinturas de látex post-emulsificación. Estos incluyen pigmentos o bien inorgánicos (negro de carbón, dióxido de titanio, silicatos, carbonato cálcico, óxido de hierro, óxidos de cromo o arcillas) u orgánicos (tintes azo, verdes ftalo, quinacridona etc.), aditivos para control de espuma, texturizadores, estabilizantes de UV, plastificantes, aplanadores y biocidas. La emulsión acuosa de PHA (látex) producida puede tener partículas de PHA con un tamaño mediano de 0,7 μm y $<$ 1% cristalinidad. Dado que no se utilizan disolventes en la producción de pintura de emulsión acuosa de PHA (látex), no hay componentes de VOC presentes. Cuando la pintura de emulsión acuosa de PHA (látex) se recubre y se seca en una superficie de madera, el recubrimiento de pintura exhibe buenas propiedades materiales, por ejemplo, adhesión, brillo, porosidad y resistencia a la abrasión.

Ejemplo 6: látex de PHA acuoso preparado con polivinil acetato para aplicaciones de adhesión de papel

Se prepara PHA A como se señala en el Ejemplo 1. Después de secar hasta peso constante, el PHA A se introduce en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz (TSE) que funciona a 250 rpm a una velocidad de 13,61 kg/h (30 lbs/h) y una alimentación lateral de sedimentos de Vinnapas B60 con una resina de polivinil acetato a 4,54 kg/h (10 lb/h) con una primera etapa de calentamiento a 160°C. Para el PHA A, la temperatura de fusión es aproximadamente 140°C. En la segunda etapa, la temperatura de calentamiento se reduce hasta aproximadamente 120°C y se inyecta una disolución de aproximadamente 20% de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (POVAL® 220EG, Kuraray Co.), previamente calentada hasta aproximadamente 80°C usando una bomba de pistón en la extrusora a una velocidad de 4,54 kg/h (10 lbs/h). El PHA A se extruye fundiendo continuamente mientras se añade PVA. A medida que la disolución de PVA se mezcla con el PHA fundido, se forma una emulsión agua en PHA. El mezclado se puede lograr o bien por alta cizalladura o con tornillos de mezclado de alta distribución en la extrusora. En la etapa 3, se añade continuamente agua, calentada hasta aproximadamente 65°C, a una velocidad

de aproximadamente 15,88 kg/h (35 lb/h) a la emulsión agua en PHA en un segundo puerto de la extrusora, en donde tiene lugar la inversión de fases de gran viscosidad para formar la emulsión acuosa de PHA (látex), PHA en agua. La emulsión acuosa de PHA (látex) formada se enfría a medida que sale de las secciones de mezclado intenso de la extrusora a 40-70°C. El tamaño de partícula de la emulsión acuosa de PHA (látex) tendría un valor D_{50} de 0,7 μm con una cristalinidad en el intervalo de 1% o menos. Se halló que el % de sólidos medido secando un peso conocido de disolución de látex es $45 \pm 5\%$ en peso. La emulsión acuosa de PHA (látex) se aplicó como una capa adhesiva a dos sustratos de papel y se dejó secar durante 1 hora; la eliminación de la capa de emulsión acuosa de PHA (látex) demostró desgarros del papel visiblemente profundos, lo que indica que esto podría usarse como adhesivo de laminación en la construcción de cartón corrugado.

Ejemplo 7: látex de PHA acuoso preparado con una mezcla de emulsión de PVA

Se prepara PHA como se señala en el Ejemplo 1. Después de secar hasta peso constante, el PHA A se introduce en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz (TSE) que funciona a 250 rpm a una velocidad de 18,14 kg/h (40 lbs/h) con una primera etapa de calentamiento establecido a 160°C. Para el PHA A, la temperatura de fusión es aproximadamente 140°C. En la segunda etapa, la temperatura de calentamiento se reduce hasta aproximadamente 120°C. Una dispersión de aproximadamente 50% Vinnapas H65 (65% polivinil acetato en agua producida por polimerización de emulsión) y 50% de una disolución de 20% de un alcohol polivinílico parcialmente saponificado (POVAL® 220EG, Kuraray Co.), se premezcla a temperatura ambiente y se inyecta directamente a aproximadamente 25°C usando una bomba de pistón en la extrusora a una velocidad de 9,07 kg/h (20 lbs/h). La premezcla acuosa de polivinil acetato y alcohol polivinílico se mezcla por cizalladura con el PHA fundido y se forma una emulsión agua en PHA. En esta zona, son necesarios elementos de mezclado con alta cizalladura en el tornillo para dispersar el agua hacia el PHA fundido. En la etapa 3, se añade continuamente agua, calentada hasta aproximadamente 65°C, a una velocidad de 11,34 kg/h (25 lb/h) al agua en emulsión de PHA a un segundo puerto de la extrusora en donde tiene lugar la inversión de fases de alta viscosidad para formar la emulsión acuosa de PHA (látex) (PHA en agua). La emulsión acuosa de PHA (látex) formada se enfría a medida que sale de las secciones de mezclado intenso de la extrusora a aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 70°C. La emulsión acuosa de PHA (látex) se aplica a un papel a 15 g/m² peso de recubrimiento húmedo y se deja secar. El papel seco se pasa por una impresora a chorro de tinta en donde se observa la definición del texto impreso de alta calidad. El papel impreso recubierto fue fácilmente repulpable de modo tal que se pudo usar en el procedimiento de reciclado de papel, mientras que una emulsión de estireno acrilato típica utilizada para la misma aplicación no pudo ser fácilmente repulpada; demostrando así la capacidad de la emulsión acuosa de PHA (látex) de actuar como imprimador de papel para impresión gráfica de alta calidad y a la vez de ser totalmente reciclable.

Ejemplo 8. Velocidades de la extrusora de doble tornillo frente al tamaño y la estabilidad de las partículas de látex de PHA

En este ejemplo, se investigaron los efectos de la velocidad de la extrusora de doble tornillo sobre el tamaño y la estabilidad de las partículas de látex de PHA. Se alimentó PHA A a una extrusora de dos tornillos de 26 mm, co-giratorios (Coperion TSE CX26, L/D = 42) con una sección de alimentación calentada, nueve zonas de cilindros calentadas y un tornillo de mezclado de tipo distributivo. El perfil de temperatura de la TSE durante el procesamiento del látex de PHA desde la alimentación hasta la salida fue el siguiente: 157°C/167°C/173°C/182°C/120°C/100°C/86°C/89°C/ 69°C/70°C. En la primera etapa del procedimiento, 11%-poli4HB se alimentó a 9,07 kg/h (20 lbs/h) y se fundió a 157-182°C. En la segunda etapa, se introdujo una disolución al 33% de tensioactivo de alcohol polivinílico (POVAL® 403, 78-82% hidrolizado, Kuraray Co.) mantenida a temperatura ambiente en la extrusora a la zona de calentamiento de 120°C y se mezcló con el PHA fundido. Finalmente, en la tercera etapa, se introdujo agua DI a temperatura ambiente a la mezcla de PHA/tensioactivo en la zona de calentamiento de 120°C. La temperatura de la mezcla de látex de PHA se enfrió luego hasta una temperatura de salida final de 70°C.

La Tabla 2 muestra las formulaciones de látex de PHA, las condiciones de procesamiento de la extrusora, además del tamaño de partícula resultante del látex de PHA final. Los tamaños de partículas del látex (diámetro medio) se midieron usando el sistema de medición de tamaño de partícula Nicomp 370 Particle Sizing previamente descrito.

Tabla 2. Resumen de las formulaciones de látex de PHA, condiciones de procesamiento, estabilidad y tamaños de partículas del látex frente a la velocidad de los tornillos de la extrusora.

ID de la muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
PHA A* (kg/h) (y (lbs/h))	9,07 (20)	9,07 (20)	9,07 (20)	9,07 (20)	9,07 (20)	9,07 (20)	9,07 (20)

ID de la muestra	A1	A2	A3	A4	A5	A6	A7
33% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	22,82 (50,3)	22,82 (50,3)	22,82 (50,3)	22,82 (50,3)	22,82 (50,3)	22,82 (50,3)	22,82 (50,3)
% calculado de sólidos totales	45,1	45,1	45,1	45,1	45,1	45,1	45,1
Torque (%)	18	18	18	18	18	18	18
Velocidad del tornillo (rpm)	200	400	500	600	800	1000	1100
Diámetro de partícula medio (µm)	>3	>2,5	2,1	1,59	1,43	1,37	1,18
Aspecto visual/Estabilidad del látex	Partículas grandes dispersión inestable	Partículas grandes dispersión inestable	Algunas partículas grandes	Ninguna partícula grande dispersión estable	Dispersión muy estable	Dispersión muy estable	Dispersión muy estable

* PHA A: Poli-(3-hidroxitirato- co-8-14%-4-hidroxitirato). $M_w \sim 350.000$

Los resultados en la Tabla 2 muestran que a bajas velocidades del tornillo, el polímero de PHA A no se emulsionó por completo y fue necesaria una velocidad de por lo menos 600 rpm para obtener una dispersión de látex estable con un diámetro de partícula medio aceptable de 2 micrómetros o menos. Las dispersiones producidas con velocidades del tornillo de 600 rpm o más exhibieron buena estabilidad durante 3 meses a 20-25°C sin cambios detectables en el tamaño de las partículas en reposo. La aplicación del látex de PHA con brocha de pintura al papel y a sustratos de madera proporcionó una película clara y resistente cuando se secó a 20°C sin necesidad de los disolventes de coalescencia tradicionales para ayudar a formar la película.

Los datos precedentes demuestran que la velocidad preferida para la extrusora de dos tornillos de 26 mm fue entre 600 rpm y 1100 rpm con tamaño de partícula medio marginalmente más pequeño a mayor rpm; en donde todas son aceptables para un producto de látex de PHA comercial.

Ejemplo 9. Efecto de la tasa de producción del látex, relación tensioactivo/PHA y porcentaje de contenido de sólidos totales sobre el tamaño de partícula y la estabilidad del látex de PHA

En este ejemplo, se investigó el efecto de la tasa de producción del látex, la relación tensioactivo/PHA y el porcentaje de sólidos totales sobre la estabilidad y el tamaño de las partículas del látex de PHA formado. Se procesó PHA A usando la extrusora de doble tornillo y las condiciones descritas en el Ejemplo 8. No obstante, la velocidad del tornillo se mantuvo a 600 rpm constantes para cada una de las muestras (B1-B15). Las tasas de alimentación del PHA, la disolución del tensioactivo y el agua variaron con el fin de producir emulsiones con diferente contenido de sólidos, relación tensioactivo sólido/PHA y tasas de producción. Los tamaños de las partículas de látex se midieron usando el sistema de medición del tamaño de partícula Nicomp 370 Particle Sizing descrito previamente. La Tabla 3 resume las formulaciones, las condiciones utilizadas y los resultados del tamaño de partícula para cada una de las muestras de látex de PHA producidas. Los datos en la Tabla 3 demuestran que las tasas de producción de látex de PHA de 22,68 kg/h (50 lbs/h) a 43,54 kg/h (96 lbs/h) podrían obtenerse a 600 rpm, ajustando las tasas de alimentación de componentes. Los datos demostraron también que si la relación tensioactivo sólido/PHA se redujera a entre 0,07 y 0,135, entonces se obtendrían un tamaño de partícula aceptable (diámetro $\sim 1,2$ a $1,4 \mu\text{m}$) y emulsiones estables. En relaciones más allá de estos límites, el tamaño de partícula y la estabilidad de las emulsiones de látex de PHA fueron menos convenientes. Nuevamente, estas emulsiones demostraron buena estabilidad durante un período de 3 meses a 20-25°C sin ningún cambio en el tamaño de las partículas o la dispersión. La aplicación de la emulsión con brocha de pintura a papel y a madera proporcionó una película clara y resistente a 20°C sin la necesidad de disolventes de coalescencia tradicionales para ayudar en la formación de la película.

ES 2 722 748 T3

Tabla 3. Resumen de las formulaciones de látex de PHA, tasas de producción, relaciones tensioactivo/PHA y porcentaje de sólidos frente a tamaño de partícula del látex.

ID de la muestra	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8
PHA A (kg/h) (y (lbs/h))	9,07 (20)	9,07 (20)	11,34 (25)	13,61 (30)	15,88 (35)	15,88 (35)	20,41 (45)	20,41 (45)
33% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	4,81 (10,6)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	3,67 (8,1)	4,13 (9,1)	4,35 (9,6)	4,58 (10,1)	4,81 (10,6)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	23,95 (52,8)	22,82 (50,3)	25,08 (55,3)	27,35 (60,3)	30,07 (66,3)	30,3 (66,8)	35,06 (77,3)	35,29 (77,8)
% calculado de sólidos totales	44,5	45,0	50	54,1	57,3	57,1	62,5	62,3
Relación de tensioactivo sólido/PHA	0,175	0,134	0,107	0,089	0,086	0,090	0,074	0,077
Diámetro de partícula medio (µm)	>2	1,43	1,24	1,196	1,30	1,21	1,29	1,31
Estabilidad del látex P= deficiente G= buena	P	G	G	G	G	G	G	G

Tabla 3 (cont.).

ID de la muestra	B9	B10	B11	B12	B13	B14	B15
PHA A (kg/h) (y (lbs/h))	20,41 (45)	20,41 (45)	22,68 (50)	22,95 (55)	27,22 (60)	27,22 (60)	27,22 (60)
33% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	6,8 (15,0)	3,63 (8,0)	4,99 (11,0)	5,22 (11,5)	5,44 (12,0)	5,9 (13,0)	6,3 (13,9)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)	10,07 (22,2)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	37,28 (82,2)	34,11 (75,2)	37,74 (83,2)	40,23 (88,7)	42,73 (94,2)	43,18 (95,2)	43,59 (96,1)
% calculado de sólidos totales	60,8	63,4	64,5	66,3	67,9	67,5	67,2
Relación de tensioactivo sólido/PHA	0,110	0,059	0,073	0,069	0,066	0,071	0,077
Diámetro de partícula medio (µm)	1,33	2,60	1,45	1,43	1,70	1,43	3,03
Estabilidad del látex P= deficiente G= buena	G	G	G	G	Marginal	G	P

5 * PHA A: Poli-(3-hidroxitirato-co-8-14%-4-hidroxitirato). $M_w \sim 350.000$

Ejemplo 10. Efecto de sólidos con tensioactivo reducido en la formación del látex de PHA

En este ejemplo, se investigó el efecto de usar una disolución de tensioactivo con menos sólidos sobre la capacidad de formar un látex de PHA. El uso de una disolución de tensioactivo de alcohol polivinílico con contenido de sólidos inferior (30% POVAL® 403, Kuraray Co.) en comparación con la disolución utilizada en los Ejemplos 8 y 9 (33% POVAL® 403) redujo la viscosidad de la disolución de aproximadamente 10.000 Pas a 6000 Pas (medida usando un viscosímetro Brookfield), lo cual tuvo un impacto importante sobre el procedimiento de emulsificación en donde el tensioactivo forma una disolución acuosa dentro de la matriz del polímero de PHA fundido. Se alimentó PHA A a una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 26 mm (Coperion TSE CX26, L/D = 42) con una sección de alimentación calentada, nueve zonas de cilindros calentadas y un tornillo de mezclado de tipo distributivo. El perfil de temperatura de la TSE durante el procesamiento del látex de PHA de la alimentación a la salida fue el siguiente: 170°C/170°C/173°C/182°C/120°C/100°C/ 86°C/87°C/69°C/70°C. La velocidad del tornillo se mantuvo a 600 rpm durante todas las Muestras, excepto la Muestra C3 en donde la rpm se elevó a 1000. Como en los Ejemplos 8 y 9, la disolución de tensioactivo y el agua se mantuvieron a temperatura ambiente hasta que se añadieron secuencialmente a la extrusora en la zona calentada de 120°C.

La Tabla 4 muestra las formulaciones de látex de PHA, las condiciones de procesamiento de la extrusora, además del tamaño de partícula resultante de las muestras de látex de PHA final. Los tamaños de las partículas de látex (diámetro medio) se midieron usando el sistema de medición del tamaño de partícula NiComp 370 Particle Sizing anteriormente descrito. Como se muestra en la Tabla 3, la tasa de producción de látex más alta se alcanzó con la Muestra C8 a 64,86 kg/h (143 lbs/h) que también tuvo una muy alta tasa de alimentación de la disolución del tensioactivo. Esta alta tasa de alimentación del tensioactivo fue suficiente para inactivar la temperatura del polímero durante la adición del tensioactivo y causó la formación de las partículas de PHA sólidas que pudieron emulsionarse y por lo tanto no formaron un látex. La Muestra C7 exhibió el otro extremo en el sentido que a niveles muy bajos de tensioactivo, esto fue insuficiente para causar que el PHA se emulsionara por completo durante el procedimiento de inversión, es decir, de disolución agua en PHA a PHA en agua. En este caso, la relación de tensioactivo/PHA fue aproximadamente 0,05 y debajo de los valores recomendados de tensioactivo/PHA según lo determinado en el Ejemplo 9. El uso de una disolución de tensioactivo con contenido de sólidos inferior para preparar los látex de PHA pareció reducir el tamaño de partícula del látex en general cuando la relación de tensioactivo/PHA estuvo en el intervalo óptimo.

Tabla 4. Resumen de formulaciones de látex de PHA, tasas de producción y relación tensioactivo/PHA frente al tamaño de partícula del látex. La disolución de tensioactivo utilizada fue 30% POVAL® 403 (Kuraray Co.) que tiene una viscosidad de 6000 Pas.

ID de la muestra	C1	C2	C3	C4	C5	C6
PHA A (kg/h) (y (lbs/h))	18,14 (40)	18,14 (40)	22,68 (50)	27,22 (60)	29,48 (65)	29,48 (65)
30% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	4,85 (10,7)	4,85 (10,7)	6,8 (15,0)	6,8 (15,0)	7,08 (15,6)	7,62 (16,8)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	13,34 (29,4)	13,34 (29,4)	16,74 (36,9)	16,74 (36,9)	18,42 (40,6)	21,77 (48,0)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	36,33 (80,1)	36,33 (80,1)	46,22 (101,9)	50,76 (111,9)	54,98 (121,2)	58,92 (129,9)
Relación tensioactivo sólido/PHA	0,08	0,08	0,09	0,08	0,07	0,08
% Sólidos del tensioactivo	4,0	4,0	4,4	4,0	3,9	3,9
% calculado de sólidos totales	53,9	53,9	53,5	57,6	57,5	53,9
Torque (%)	18	22	25	25	26	26
Estabilidad/Aspecto del látex	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno

ID de la muestra	C1	C2	C3	C4	C5	C6
Diámetro de partícula medio Diameter (μm)	1,29	1,25	1,46	1,89	1,74	1,91

* PHA A: Poli-(3-hidroxitirato- co-8-14%-4-hidroxitirato). $M_w \sim 350.000$

Tabla 4 (cont.).

ID de la muestra	C7	C8	C9	C10	C11	C12
PHA A (kg/h) (y (lbs/h))	29,48 (65)	29,48 (65)	31,75 (70)	13,61 (30)	13,61 (30)	13,61 (30)
30% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	4,9 (10,8)	13,61 (30,0)	7,62 (16,8)	7,62 (16,8)	5,67 (12,5)	5,67 (12,5)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	21,77 (48,0)	21,77 (48,0)	21,77 (48,0)	21,77 (48,0)	16,74 (36,9)	14,2 (31,3)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	56,15 (123,8)	64,86 (143)	61,14 (134,8)	43,0 (94,8)	36,02 (79,4)	33,47 (73,8)
Relación de tensioactivo sólido/PHA	0,05	0,14	0,07	0,17	0,14	0,14
% Sólidos del tensioactivo	7,3	6,3	3,7	5,3	4,7	5,1
% calculado de sólidos totales	55,1	51,7	55,7	37,0	42,5	45,7
Torque (%)	26	26	26	27	27	28
Estabilidad/Aspecto del látex	Muy granulado	Deficiente	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Diámetro de partícula medio (μm)	>2	-	1,76	1,48	1,44	1,56

Ejemplo 11. Efecto de la composición de PHA sobre la formación del látex de PHA

- 5 En este ejemplo, se procesaron PHA que tienen distintas composiciones con el fin de evaluar si eran capaces de formar un látex de PHA. Se procesaron PHA B, C y D usando una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 26 mm (Coperion TSE CX26, L/D = 42) con una sección de alimentación calentada, nueve zonas de cilindros calentadas y un tornillo de mezclado de tipo distributivo. Los perfiles de temperatura de la TSE durante el procesamiento de las composiciones de PHA, las velocidades de los tornillos y las tasas de alimentación para cada una de las muestras de látex D1-D12 producidas se exponen en la Tabla 5 que sigue. PHA A se incluyó también como control en este conjunto de muestras. La disolución de tensioactivo de alcohol polivinílico utilizada para producir los látex de PHA fue la misma que se describe en el Ejemplo 10 (30% POVAL® 403, Kuraray Co). También se muestran en la Tabla 5 los diámetros de partícula medios del látex de PHA según lo medido usando el sistema Nicomp 370 Particle Sizing descrito previamente. Los resultados de la Tabla 5 demostraron que una amplia gama de composiciones de PHA podría utilizarse por el procedimiento para producir un látex de PHA. Se ha de entender que PHA B y C fueron mezclas de PHA que contenían un determinado porcentaje de PHA A en ellas. Las mezclas también contenían un determinado porcentaje de poli-3-hidroxitirato (P3HB) que tenía un punto de fusión de 174°C y una cristalinidad de 65%. Las temperaturas de los cilindros en la extrusora se elevaron por lo tanto como se muestra en la Tabla 5 para asegurar la fusión completa del componente de P3HB en las mezclas de PHA B y C y para asegurar la destrucción de la memoria del cristal de P3HB durante el procedimiento de fusión. Además, las temperaturas del cilindro de la extrusora se ajustaron después de completar la fusión de las mezclas de PHA de forma tal que la temperatura del polímero fundido al mezclarse con la disolución de tensioactivo fuese similar a aquellas del Ejemplo 10. Fue necesaria más energía para la emulsificación de las mezclas de PHA así como también el PHA D de mayor peso molecular según lo evidenciado por las tasas de rendimiento inferiores del látex. No obstante, los diámetros de partícula del látex medios fueron comparables con aquellos producidos en el Ejemplo 10. Cabe destacar que la Muestra de látex de PHA D4 (PHA B) tuvo un diámetro de partícula medio de 1,47 μm en una relación de

ES 2 722 748 T3

tensioactivo/PHA de 0,168 que estuvo fuera del intervalo óptimo previamente observado para PHA A en el Ejemplo 9. Esto sugirió que para las mezclas de PHA, la ventana de procesamiento o las condiciones para preparar dispersiones de látex de PHA aceptables pueden ser más amplias en comparación con el copolímero puro solamente.

5 Tabla 5. Resumen de las formulaciones de látex de PHA, tasas de producción y relación de tensioactivo/PHA frente al tamaño de partícula del látex para diversas composiciones de PHA.

ID de la muestra	D1	D2	D3	D4	D5	D6
PHA A (kg/h) (y (lbs/h))	18,14 (40)					
PHA B (kg/h) (y (lbs/h))		18,14 (40)	18,14 (40)	13,61 (30)		
PHA C (kg/h) (y (lbs/h))					13,61 (30)	13,61 (30)
PHA D (kg/h) (y (lbs/h))						
30% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	4,85 (10,7)	7,62 (16,8)	7,62 (16,8)	7,62 (16,8)	6,26 (13,8)	5,67 (12,5)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	13,34 (29,4)	14,2 (31,3)	16,74 (36,9)	14,2 (31,3)	13,34 (29,4)	13,34 (29,4)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	36,33 (80,1)	39,96 (88,1)	42,5 (93,7)	35,43 (78,1)	33,2 (73,2)	32,61 (71,9)
Velocidad del tornillo (rpm)	600	800	1000	800	600	600
Alimentación	170	157	157	185	185	185
zona 1	170	167	167	185	185	185
zona 2	173	173	173	185	185	185
zona 3	182	182	182	182	182	182
zona 4	120	120	120	120	120	120
zona 5	100	100	100	100	100	100
zona 6	86	86	86	86	80	80
zona 7	87	87	87	87	87	87
zona 8	69	69	69	69	69	69
zona 9	70	70	70	70	70	70
Torque (%)	18	31	31	31	19	19
Relación tensioactivo sólido/PHA	0,080	0,126	0,126	0,168	0,138	0,125
% Sólidos del tensioactivo	4,0	5,7	5,4	6,5	5,7	5,2
% calculado de sólidos totales	53,9	51,1	48,1	44,9	46,6	46,9
Estabilidad/Aspecto del látex	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Diámetro de partícula medio (µm)	1,29	1,78	1,65	1,47	1,44	1,38

* PHA A: Poli-(3-hidroxitbutirato - co-8-4%-4-hidroxitbutirato). $M_w \sim 350.000$; PHA B: mezcla de 18-22% P3HB y 78-82% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso. $M_w \sim 385.000$; PHA C: mezcla de 34-38% P3HB, 22-26%

ES 2 722 748 T3

copolímero de P3HB- 4HB con 8-14% 4HB en peso y 38-42% copolímero de P3HB-4HB con 25-33% 4HB en peso.
 $M_w \sim 379.000$; PHA D: Poli-(3-hidroxibutirato- co-11%-4-hidroxibutirato). $M_w \sim 658.000$

Tabla 5 (cont.).

ID de la muestra	D7	D8	D9	D10	D11	D12
PHA A (kg/h) (y (lbs/h))						
PHA B (kg/h) (y (lbs/h))						
PHA C (kg/h) (y (lbs/h))	13,61 (30)	13,61 (30)				
PHA D (kg/h) (y (lbs/h))			13,61 (30)	13,61 (30)	9,07 (20)	9,07 (20)
30% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	5,13 (11,3)	4,85 (10,7)	4,85 (10,7)	3,45 (7,6)	2,9 (6,4)	2,63 (5,8)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	11,66 (25,7)	11,66 (25,7)	11,66 (25,7)	11,66 (25,7)	8,3 (18,3)	7,44 (16,4)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	30,39 (67,0)	30,12 (66,4)	30,12 (66,4)	28,71 (63,3)	20,28 (44,7)	19,14 (42,2)
Velocidad del tornillo (rpm)	600	600	600	600	600	600
Alimentación	185	185	185	185	185	185
zona 1	185	185	185	185	185	185
zona 2	185	185	185	185	185	185
zona 3	182	182	182	182	182	182
zona 4	120	120	120	120	120	120
zona 5	100	100	100	100	100	100
zona 6	80	80	80	80	80	80
zona 7	87	87	87	87	87	87
zona 8	69	69	69	69	69	69
zona 9	70	70	70	70	70	70
Torque (%)	19	19	19	19	19	19
Relación tensioactivo sólido/PHA	0,113	0,107	0,107	0,076	0,096	0,087
% Sólidos del tensioactivo	5,1	4,8	4,8	3,6	4,3	4,1
% calculado de sólidos totales	49,8	50,0	50,0	51,0	49,0	51,5
Aspecto/Estabilidad del látex	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno	Bueno
Diámetro de partícula medio (µm)	1,57	1,76	1,70	1,8	1,66	1,51

5 Ejemplo 13. Efecto de los distintos tensioactivos, aditivos y tasas de alimentación de materiales sobre la producción del látex de PHA

En este ejemplo, se produjeron muestras de látex de PHA usando PHA A mezclado por fusión con dos tipos de tensioactivos: una disolución de tensioactivo de alcohol polivinílico (POVAL® 403, 78-82% hidrolizado, Kuraray Co.)

5 y un tensioactivo aniónico (oleato de potasio, Sigma Aldrich). Los tensioactivos se añadieron a PHA A a varias tasas de alimentación diferentes. Además, se incluyó un homopolímero de polivinil acetato (DUR-O-SET® C310, 54% contenido de sólidos, viscosidad 1200 cps, Celanese) como parte de la formulación del látex de PHA. Una muestra de látex de PHA A mezclada fundiendo con 30% POVAL® 403 solamente (Muestra E1) se incluyó también como control. Todas las muestras se procesaron usando una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 26 mm (Coperion TSE CX26, L/D = 42) que tiene una sección de alimentación calentada, nueve zonas de cilindros calentadas y un tornillo de mezclado de tipo distributivo. El perfil de temperatura de la TSE durante el procesamiento de los látex de PHA de la sección de alimentación calentada a la salida fue el siguiente: 10 157°C/167°C/173°C/182°C/120°C/100°C/86°C/87°C/69°C/70°C. La velocidad del tornillo para todas las muestras de látex se fijó en 600 rpm. Los diámetros de partícula medios del látex de PHA se midieron usando el sistema Nicomp 370 Particle Sizing previamente descrito. La Tabla 6 resume las formulaciones y condiciones de procesamiento de las muestras de látex producidas (E1-E4).

Tabla 6. Resumen de formulaciones de PHA, condición de procesamiento y tamaño de partícula del látex frente a tipo de tensioactivo, tasa de alimentación del tensioactivo y adición de polivinil acetato.

ID de la muestra	E1	E2	E3	E4
PHA A * (kg/h) (y (lbs/h))	22,68 (50)	22,68 (50)	22,68 (50)	22,68 (50)
30% POVAL® 403 (kg/h) (y (lbs/h))	6,26 (13,8)	6,26 (13,8)	5,35 and 0,91 (11,8 y 2) (alimentación dividida)	6,26 (13,8)
Oleato de potasio (kg/h) (y (lbs/h))		0,23 (0,5)		
DUR-O-SET® C310 (kg/h) (y (lbs/h))				2,27 (5,0)
Agua (kg/h) (y (lbs/h))	13,34 (29,4)	13,34 (29,4)	13,34 (29,4)	12,11 (26,7)
Tasa de alimentación total (kg/h) (y (lbs/h))	42,27 (93,2)	42,5 (93,7)	42,27 (93,2)	43,32 (95,5)
% calculado de sólidos totales	58,1	58,6	58,1	59,5
Estabilidad/Aspecto del látex	Emulsión fina	Emulsión fina	Emulsión fina	Emulsión fina
Diámetro de partícula medio (µm)	1,65	1,60	1,55	1,60
* PHA A: Poli-(3-hidroxi-butirato- co-8-14%-4-hidroxi-butirato). M _w ~ 350.000				

15 La muestra E2 exhibió una formulación de látex de PHA con adición de una pequeña cantidad del oleato de potasio de tensioactivo aniónico, que se añadió a la extrusora en el mismo puerto de alimentación que el PHA A sólido y a 1% de carga en base a la alimentación del polímero. La adición del tensioactivo aniónico a la formulación se llevó a cabo con el fin de ayudar en la emulsificación agua en PHA. Los datos para esta muestra demostraron que el diámetro de partícula medio se redujo marginalmente exhibiendo cierta mejora leve en las características de procesamiento. Las propiedades de formación de película y adhesión al papel y a la madera permanecieron inalteradas.

20 La muestra E3 demostró la capacidad de dividir la adición de la disolución de tensioactivo alimentada al procedimiento con ~90% hacia la segunda etapa, en donde se formó agua en la emulsificación del polímero fundido y el 10% restante se añadió en la tercera parte con el agua remanente en el punto de inversión PHA en agua. Se halló que el torque y el tamaño de partícula se habían reducido ligeramente, indicando potencialmente una etapa de inversión más eficaz.

25 La muestra E4 investigó la capacidad de mezclar una segunda emulsión de polivinil acetato (DUR-O-SET® C310, Celanese) con la resina de PHA durante el procedimiento de emulsificación. El polivinil acetato (PVAc) se conoce por ser miscible con polímeros de polihidroxialcanoato (ver la publicación de patente internacional WO2011031558). El procedimiento para formar el látex de PHA en el Ejemplo E4 fue idéntico a aquel utilizado en el Ejemplo E1 con la emulsión de polivinil acetato añadida en la tercera etapa durante la adición de agua. Se obtuvo una buena emulsión

- 5 de látex de PHA con muy poco cambio en el tamaño de partícula o el aspecto en comparación con el látex de PHA control. El tamaño de partícula medio de la emulsión de polivinil acetato fue 1,6 μm de modo que no se observó influencia de la adición del PVA en la distribución del tamaño de partícula. Se llevó a cabo un experimento comparable en donde la emulsión de PVAc se añadió con posterioridad al látex, después de enfriar. No se observaron diferencias en las propiedades de desempeño en cuanto a la formación de película y a la adhesión a sustratos de papel y madera.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una emulsión acuosa de polihidroxialcanoato (PHA) a partir de un polímero de PHA biodegradable basado en componentes biológicos, un copolímero o sus mezclas, que comprende las etapas de:

fundir el polímero de PHA, el copolímero o sus mezclas;

- 5 reducir la temperatura del polímero de PHA, el copolímero o sus mezclas, hasta 20°C a 50°C debajo de la T_m, según lo determinado por calorimetría de barrido diferencial (DSC), del componente polimérico de más alta fusión del polímero de PHA, el copolímero o sus mezclas;

combinar el polímero de PHA, el copolímero o sus mezclas y una disolución estabilizante coloidal acuosa bajo mezclado distributivo utilizando una extrusora de dos tornillos contra-giratorios o co-giratorios, formando de este modo una emulsión agua en PHA;

10 reducir la temperatura de 20°C a 50°C de la emulsión agua en PHA; y

añadir agua y opcionalmente uno o más dispersantes poliméricos o tensioactivos produciendo una emulsión acuosa de PHA.

2. El método según la reivindicación 1, en donde la emulsión acuosa de PHA comprende:

- 15 un polímero o copolímero de 3-hidroxitirato, o sus mezclas; y/o

un polímero o copolímero de 4-hidroxitirato, o sus mezclas.

3. El método según la reivindicación 1, en donde la emulsión acuosa de PHA comprende:

un copolímero de 3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato;

- 20 un homopolímero de poli(3-hidroxitirato), un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato), un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato), un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxiacetoato) o un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato);

un homopolímero de poli(3-hidroxitirato), un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxitirato, un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxiacetoato, un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxiacetoato) con 5% a 15% contenido de 5-hidroxiacetoato o un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxihexanoato;

- 25 a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato); a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato); a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato); a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato); a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) o a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato); o

- 30 a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxitirato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxiacetoato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxihexanoato; a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxitirato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxiacetoato; a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 5% a 15% contenido de 4-hidroxitirato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxihexanoato o a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) con 5% a 22% contenido de 3-hidroxiacetoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3% a 15% contenido de 3-hidroxihexanoato.

- 35 4. El método según la reivindicación 1, en donde la emulsión de PHA comprende a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) y el peso del polímero a) puede ser 5% a 95% del peso combinado del polímero a) y del polímero b); o a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxiacetoato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-

- la emulsión acuosa de PHA comprende 20 % a 60% del peso combinado del polímero a) y del polímero b) y el peso del polímero b puede ser 40% a 80% del peso combinado del polímero a) y del polímero b);
- el polímero a) y polímero b) se mezclan además con el polímero c) un poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato) con 20% a 50% contenido de 4-hidroxi butirato;
- 5 el polímero a) y el polímero b) se mezclan con c) un poli(3-hidroxi butirato-co-5-hidroxi valerato) con 20% a 50% contenido de 5-hidroxi valerato; o
- el polímero a) y el polímero b) se mezclan con c) un poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) con 5% a 50% contenido de 3-hidroxi hexanoato.
- 10 8. El método según la reivindicación 1, en donde la emulsión acuosa de PHA comprende una mezcla de poli(3-hidroxi butirato) con uno o más copolímeros de PHA y opcionalmente un dispersante en la mezcla, en donde el dispersante es un polímero distinto de PHA.
9. Un método para producir una emulsión acuosa de PHA a partir de un polihidroxi alcanoato biodegradable basado en componentes biológicos según la reivindicación 8, en donde:
- el PHA es un copolímero de poli(3-hidroxi butirato-co-8-14%-4-hidroxi butirato); o
- 15 el dispersante de polímero distinto de PHA se selecciona entre polivinil acetato, vinil acetato copolimerizado con etileno, vinil acetato copolimerizado con monómeros de acrilato o metacrilato que tienen por lo menos 50% contenido de vinil acetato, homopolímeros o copolímeros de acrilato o metacrilato con estireno opcional, almidón, caseína, hidroximetilcelulosa u otro polímero basado en componentes biológicos.
- 20 10. Un método para producir una emulsión acuosa de PHA a partir de un polihidroxi alcanoato biodegradable basado en componentes biológicos según la reivindicación 1, en donde:
- (i) el sistema estabilizante coloidal acuoso comprende 1% a 50% disolución acuosa de alcohol polivinílico, alcohol polivinílico parcialmente hidrolizado o alcohol polivinílico parcialmente saponificado;
- (ii) el sistema estabilizante coloidal acuoso comprende 1% a 50% disolución acuosa de alcohol vinílico, alcohol vinílico parcialmente hidrolizado o alcohol vinílico parcialmente saponificado; o
- 25 (iii) el tensioactivo en el sistema estabilizante coloidal acuoso está comprendido por jabones de ácidos grasos, pirrolidonas, óxidos de etileno u óxidos de propileno, opcionalmente en donde el tensioactivo en el sistema coloidal acuoso tiene un punto de turbidez mayor que 90°C.
11. El método según la reivindicación 1, en donde el sistema coloidal de tensioactivo se calienta de 60°C a 90°C antes de la inyección en el PHA fundido.
- 30 12. Un método para producir una emulsión acuosa de PHA a partir de un polihidroxi alcanoato biodegradable basado en componentes biológicos según la reivindicación 1, en donde la emulsión acuosa de PHA comprende un polímero de 3-hidroxi butirato, un copolímero o sus mezclas, y la temperatura de fusión del PHA es 140°C a 170°C.
13. El método según la reivindicación 1, en donde:
- el sistema coloidal de tensioactivo no se calienta antes de la inyección en el PHA fundido;
- 35 el peso molecular del PHA oscila entre 300.000 daltons y 800.000 daltons, determinado como se detalla en la descripción
- el porcentaje de sólidos en el látex de PHA es 30 a 70% en peso;
- el tamaño de partícula medio o mediano de los sólidos de PHA es inferior a 5 µm; o
- 40 el método incluye además aditivos seleccionados del grupo que consiste en pigmentos, texturizadores, estabilizantes de UV, cargas inorgánicas y biocidas, en donde los aditivos se incluyen post emulsificación.
- 45 14. El método según la reivindicación 1, en donde la emulsión acuosa de PHA comprende polihidroxi butirato (PHB) y por lo menos dos copolímeros de PHA, en donde cada copolímero tiene un primero y un segundo monómero, en donde el segundo copolímero tiene una mayor fracción en peso del segundo monómero de PHA que el primer copolímero, y el tercer copolímero tiene una mayor fracción en peso del segundo monómero de PHA que el segundo copolímero.
15. El método según la reivindicación 14, en donde:
- el segundo monómero es 4HB, 3HH, 5HV o 3HO; y/o
- el primer monómero es 3HB

Esquema del procedimiento de dispersión de PHA que usa una extrusora de doble tornillo

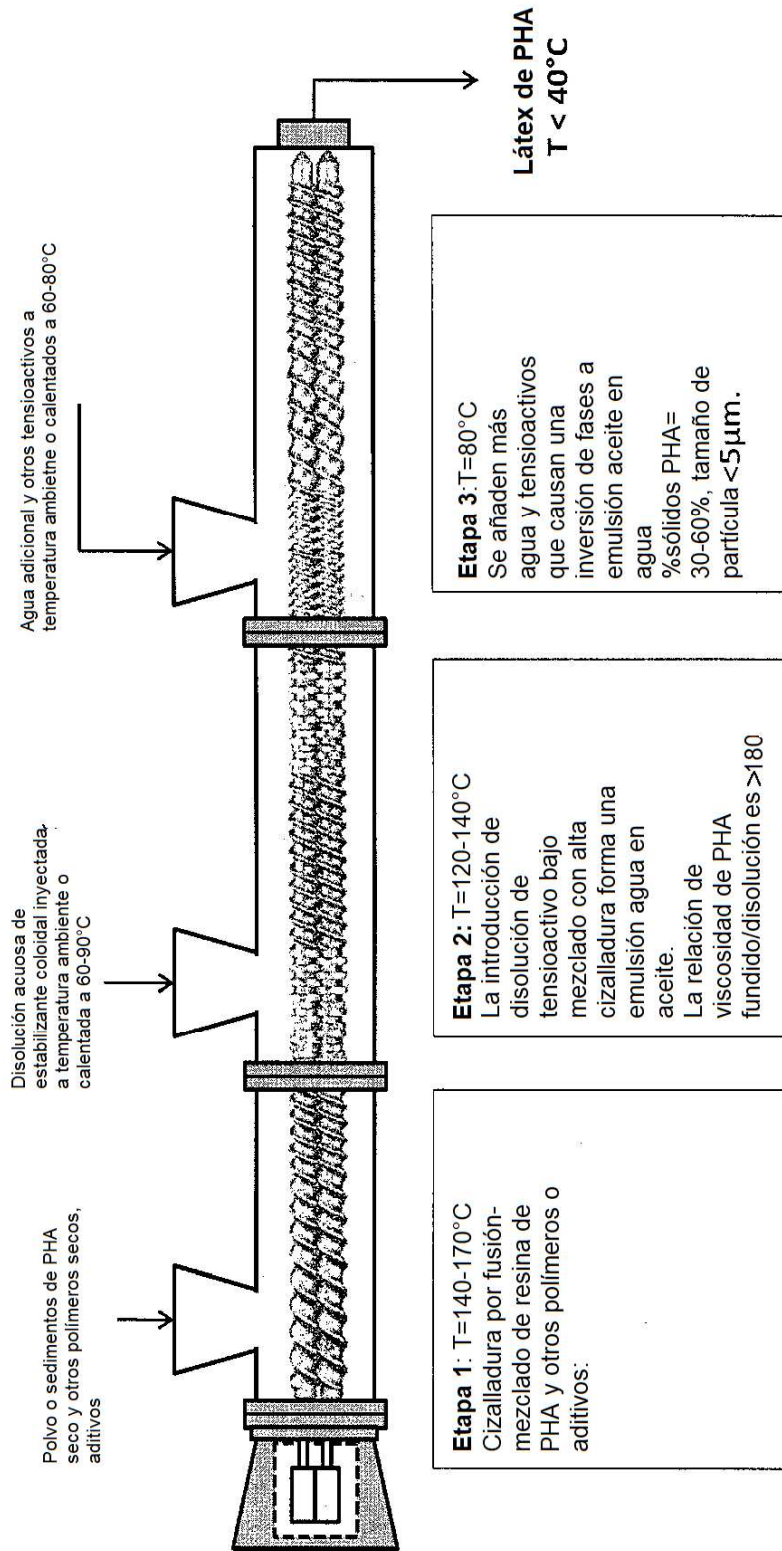


Figura 1