

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 724 497**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08K 5/14 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

B32B 27/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.05.2011 PCT/US2011/036808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.11.2011 WO11146484**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2011 E 11784090 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2019 EP 2571936**

54 Título: **Ácido poliláctico para lograr tenacidad con polihidroxialcanoatos**

30 Prioridad:

21.06.2010 US 356986 P

17.05.2010 US 345458 P

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

11.09.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KRISHNASWAMY, RAJENDRA K.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 724 497 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

Ácido poliláctico para lograr tenacidad con polihidroxicanoatos

Solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud reivindica el beneficio de la solicitud estadounidense provisional núm. 61/345.458, presentada el 17 de mayo de 2010 y de la solicitud estadounidense provisional núm. 61/356.986, presentada el 21 de junio de 2010.

Antecedentes de la invención

10 El ácido poliláctico (PLA) es un polímero comercial basado en componentes biológicos que se conoce por ser biodegradable en un entorno de compostaje industrial. La temperatura de transición vítrea del PLA es aproximadamente 55-60°C y puede tornarse altamente cristalina en su estereoquímica y condiciones de procesamiento. Como consecuencia de su alta cristalinidad, el PLA tiene un módulo de tracción de aproximadamente 2-3 GPa, que es considerablemente mayor que el polietileno y el polipropileno. No obstante, la tenacidad del PLA en general se considera bastante baja e inadecuada para muchas aplicaciones.

15 Ha habido varios intentos de aumentar la tenacidad del PLA mezclándolo con otros aditivos y polímeros. Uno de los proveedores de PLA (INGEO®), NatureWorks, que se halla en la red informática mundial en "natureworksllc" describe algunos de los planteamientos de la mezcla de polímeros utilizados para incrementar la tenacidad del PLA. Si bien algunos de los planteamientos sobre la mezcla de polímeros demuestran compromiso, las opciones se ven muy limitadas a la hora de tomar en cuenta la biodegradabilidad de los componentes de la mezcla.

20 Un artículo de revisión reciente (K. S. Anderson, et al., *Polymer Reviews*, 48, 85 (2008)) describió los distintos planteamientos empleados para lograr tenacidad del PLA usando diferentes componentes de mezcla. Algunos plastificantes tales como ésteres de citrato ayudan a incrementar la tenacidad del PLA; no obstante, este incremento es a costas de la resistencia a la tracción que se reduce en un factor de aproximadamente siete (L. V. Labrecque, et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 66, 1507 (1997)). El uso de polietilenglicol (PEG) de bajo peso molecular como plastificante polimérico también pareció mejorar la tenacidad del PLA; sin embargo, la resistencia a la tracción todavía se vio comprometida considerablemente aunque no al grado del plastificante de éster de citrato (M. Baiardo, et al., *Journal of Applied Polymer Science*, 90, 1731 (2003)). La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático biodegradable que se ha mezclado con PLA con algunas mejoras modestas observadas en dureza dependiendo de la naturaleza de la preparación de la mezcla y del uso de agentes para compatibilización (L. Wang, et al., *Polymer Degradation and Stability*, 59, 161 (1998); M. E. Broz, et al., *Biomaterials*, 24, 4181 (2003); H. Tsuji and Y. Ikada, *Journal of Applied Polymer Science*, 60, 2367 (1996); M. Hiljanen-Vainio, et al., *Macromolecular Chemistry and Physics*, 197, 1503 (1996)). Más recientemente, la mezcla reactiva de PLA con ácido poliacrílico seguida de mezclado físico de polietilenglicol en disolución ha demostrado ser promisoría para aumentar la tenacidad del PLA y a la vez mantener el módulo y la resistencia a la tracción (R.M. Rasal, D.E. Hirt, *Macromolecular Materials and Engineering*, 295, Iss.3, 204 (2010)). No obstante, este procedimiento solamente mejoró la dureza del PLA en aproximadamente 10 veces.

40 El avance más significativo en la dureza del PLA se describió en la patente de EE. UU. núm. 5.883.199 de McCarthy y colegas. En esta invención, las mezclas de PLA con polibutileno-adipato de succinato (PBSA) (BIONOLLE 3001 de Showa Highpolymer Co. Ltd, Japón) exhibieron un destacado avance en la tenacidad a la tracción y el estiramiento en relación con el homopolímero de PLA. Específicamente, una mezcla 70/30 (porcentaje en peso) de PLA/PBSA demostró una mejora de aproximadamente 50 veces en el estiramiento a la tracción y aproximadamente un incremento de 25 veces en la tenacidad a la tracción. No obstante, si bien el PBSA es un polímero biodegradable conocido, actualmente es sintetizado por materiales de partida petroquímicos y por lo tanto no se basa en componentes biológicos.

45 Los polihidroxicanoatos (PHA) son un material único para abordar el problema de la tenacidad del PLA, ya que los PHA se mezclan fácilmente con el PLA, se basan en componentes biológicos y son biodegradables en una serie de entornos diferentes. Varios grupos de investigación han preparado y caracterizado distintas mezclas de PLA/PHA. Estas incluyen mezclas de PLA con homopolímeros de poli-3-hidroxi-butarato (P3HB) y copolímeros de poli-3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV) que demostraron pequeños avances en la tenacidad del PLA a niveles de carga de aproximadamente 10-30 por ciento en peso (J. S. Yoon, W. S. Lee, K. S. Kim, I. J. Chin, M. N. Kim y C. Kim, *European Polymer Journal*, 36, 435 (2000); B. M. P. Ferreira, C. A. C. Zavaglia y E. A. R. Duek, *Journal of Applied Polymer Science*, 86, 2898 (2002); I. Noda, M. M. Satkowski, A. E. Dowrey y C. Marcott, *Macromolecular Bioscience*, 4, 269 (2004); K. M. Schreck y M. A. Hillmeyer, *Journal of Biotechnology*, 132, 287 (2007)). Noda y colegas (I. Noda, M. M. Satkowski, A. E. Dowrey y C. Marcott, *Macromolecular Bioscience*, 4, 269 (2004)) observaron un incremento de 7 veces en la tenacidad a la tracción en PLA a 20 por ciento en peso de carga de un copolímero de poli-3-hidroxi-butarato-co-3-hidroxi-hexanoato (P3HB-3HH) solamente para escalas de tiempo para las cuales el PHA permaneció no cristalino. Se ha de observar que la escala de tiempo puede ser teóricamente manipulada para ser

de tanto como 2-4 años, dependiendo de la escala de tamaño de los dominios del PHA dispersado. Si bien una mezcla 80/20 de PLA/P3HB-3HH parecer promisorio, otras han tenido dificultad para reproducir este resultado (K. M. Schreck and M. A. Hillmeyer, Journal of Biotechnology, 132, 287 (2007)).

5 Por lo tanto, existe la necesidad de producir composiciones en mezcla de ácido poliláctico y polihidroxicanoatos con mejores propiedades mecánicas reproducibles para la composición total. La publicación de solicitud de patente estadounidense núm. US 2005/0137356 se titula "*Polymer blends with improved rheology and improved unnotched impact strength*" y se publicó el 23 de junio de 2005. La patente estadounidense núm. 5.756.651 se titula "*Impact Modified Polylactide*" y se publicó el 26 de mayo de 1998. La publicación de solicitud de patente estadounidense núm. US 2004/0220355 se titula "*PHA Blends*" y se publicó el 4 de noviembre de 2004.

10 Compendio de la invención

La presente invención se refiere a composiciones, películas, laminados, artículos y métodos como se define en las reivindicaciones anejas.

15 En realizaciones particulares de la invención, la mezcla de PHA comprende una fase de goma amorfa que comprende un copolímero de 3-hidroxibutirato (3HB) y 4-hidroxibutirato (4HB) con un % en peso de 4HB de 25% a 50%, un copolímero de PHA que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 40%, un copolímero de PHA que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 35%, un copolímero de PHA que tiene 3HB y 3HH con un % en peso de 3HH de 25% a 50%, un copolímero de 3HB y 5-hidroxicanoato (5HV) con un % en peso de 5HV de 25% a 60% o un copolímero que tiene 3HB y 3-hidroxioctanoato (3HO) con un % en peso de HO de 15% a 60%.

20 En un aspecto particular de la invención, la composición es una mezcla de PLA y PHA, en donde el PHA es una mezcla de 34% a 38% P3HB, 22% a 26% copolímero de P3HB-4HB con 8% a 14% en peso de 4HB y 38% a 42% copolímero de P3HB-4HB con 25% a 33% en peso de 4HB, un plastificante (p. ej., CITROFLEX), un agente de ramificación de peróxido, un coagente (p. ej., triacrilato de pentaeritritol), y puede además opcionalmente incluir aditivos (p. ej., agente(s) antideslizante, compatibilizador(es) (como anhídrido maleico)). Además, se pueden añadir otros poliésteres, por ejemplo, poliésteres híper-ramificados o dendríticos.

25 En otro aspecto de la invención, la composición es una mezcla de PLA y PHA, en donde el PHA es una mezcla de 10 % a 14% P3HB, 46% a 50% copolímero de P3HB-4HB con 8% a 14% en peso de 4HB y 38-42% de copolímero de P3HB-4HB con 25-33% en peso de 4HB, un plastificante (p. ej., CITROFLEX), un agente de ramificación de peróxido, un co-agente (p. ej., triacrilato de pentaeritritol), y puede opcionalmente incluir aditivos adicionales (p. ej., compatibilizador) y/o poliésteres dendríticos.

30 La fase de goma amorfa en estas mezclas de PHA se refiere al copolímero de P3HB-4HB que tiene, por ejemplo, 25% a 33% en peso de 4HB. El alto contenido de 4HB de este copolímero suprime la cristalinidad del componente de 3HB produciendo un copolímero totalmente amorfo que tiene una T_g en el intervalo de -15 a -40°C. La FIG 1 muestra un termograma de DSC de la fase de goma PHA con la T_g medida en -15°C. Se debe observar que no se detectó T_m por DSC en este copolímero P3HB-4HB, lo que indica que este es un material totalmente amorfo.

35 En otras realizaciones de la invención, la composición es una mezcla polimérica de ácido poliláctico (PLA) y un copolímero de múltiples fases de PHA como se define en la reivindicación 1 aneja, en donde una fase de la mezcla de copolímero de PHA es una fase gomosa con un grado de cristalinidad entre aproximadamente 0 y 5%, una T_g entre aproximadamente -15°C y aproximadamente -40°C y está entre aproximadamente 5% y aproximadamente 45% del PHA total, y en donde la fase de goma es un copolímero de PHA que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 50%, un copolímero de PHA que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 40%, un copolímero de PHA que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 35%, un copolímero de PHA que tiene 3HB y 3HH con un % en peso de 3HH de 25% a 50%, un copolímero que tiene 3HB y 5HV con un % en peso de 5HV de 25 a 60% o un copolímero que tiene 3HB y 3HO con un % en peso de HO de 15% a 60%.

45 En otras descripciones, las composiciones de mezcla son biodegradables, transformables en compost y basadas en componentes biológicos.

Las composiciones de la invención pueden además incluir un agente de ramificación. En realizaciones particulares, el agente de ramificación se selecciona entre: peróxido de dicumilo, t-amil-2-etilhexil peroxycarbonato, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-amil peroxi) hexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de t-butil cumilo, n-butyl-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, etil-3,3-di(t-butilperoxi)butirato, 2,2-di(t-amilperoxi)propano, etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato, t-butilperoxi-acetato, t-amilperoxiacetato, t-butilperoxibenzoato, t-amilperoxibenzoato y di-t-butildiperoxifitalato o sus combinaciones. En determinadas realizaciones, el agente de ramificación es 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, 2,5-Dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano.

En determinadas realizaciones de la invención, las composiciones se preparan sometiendo los polímeros a reacción de fusión con un agente de ramificación en presencia de un co-agente (también denominado en este documento "agente de reticulación"), formando así una mezcla polimérica ramificada. Las condiciones de la reacción son adecuadas para someter a reacción el agente de ramificación solo o con un agente de reticulación y una mezcla polimérica. Un polímero "ramificado" es un polímero con una ramificación de la cadena polimérica o reticulación de dos o más cadenas poliméricas.

El agente de reticulación, cuando se somete a reacción, por ejemplo, en un grupo(s) epóxido, compuesto epoxi funcional o doble enlace(s), se enlaza a otra molécula, p. ej., un polímero o polímero ramificado. Como consecuencia, las múltiples moléculas se reticulan a través de un grupo reactivo en el agente de reticulación. Un "compuesto epoxi funcional" es un agente de reticulación que comprende dos o más grupos epoxi funcionales.

En determinadas realizaciones, el grupo funcional del agente de reticulación es un compuesto epoxi-funcional, por ejemplo, un polímero de estireno-acrílico epoxi-funcional, un copolímero de acrílico epoxi-funcional, un copolímero de poliolefina epoxi-funcional, oligómeros que comprenden grupos glicidilo con cadenas laterales epoxi funcionales, un poli(etileno-glicidilo metacrilato-co-metacrilato epoxi-funcional) o un aceite epoxidizado, poli(etileno-co-metacrilato-coglicidil metacrilato, etileno-n-butyl acrilato-glicidil metacrilato o sus combinaciones.

En otra realización, el agente de reticulación contiene por lo menos dos dobles enlaces reactivos. Estos agentes de reticulación incluyen, aunque sin limitarse a ello, lo siguiente: dialil ftalato, pentaeritritol tetraacrilato, trimetilpropano triacrilato, pentaeritritol triacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato, dietilenglicol dimetacrilato, bis(2-metacriloxietil) fosfato, o combinaciones de estos.

También se pueden incluir uno o más aditivos en las composiciones y métodos de la invención. Los tipos de aditivos incluyen, aunque sin limitarse a ello, plastificantes, aclarantes, agentes nucleantes, estabilizantes térmicos, cargas inorgánicas, antideslizantes y antibloqueantes. Si bien algunas veces no se necesitan en la mezcla, también pueden añadirse compatibilizadores. En realizaciones particulares, se añade un agente nucleante. En otras realizaciones, se añaden un agente nucleante y un compatibilizador, en ciertas otras realizaciones, el agente nucleante es ácido cianúrico o nitruro de boro, y el compatibilizador es anhídrido maleico.

También se describe un método para preparar un artículo biodegradable resistente, que comprende PLA ramificado y una mezcla de copolímero de múltiples fases de PLA y un copolímero de múltiples fases de PHA, que comprende las etapas de: mezclar fundiendo PLA y PHA y un agente de ramificación bajo condiciones que causan la fusión y ramificación de la mezcla de PLA/PHA, formando de este modo una composición de polímero ramificado fundido; y formando un artículo a partir de la composición de polímero ramificado fundido; preparando así un artículo que comprende una composición de polímero ramificado de PLA/PHA biodegradable y resistente. Se describen también artículos, películas y laminados que comprenden las composiciones anteriormente descritas.

Breve descripción de los dibujos

Lo precedente será obvio a partir de la descripción más particular que sigue, como se ilustra en los dibujos adjuntos en los que los caracteres de referencias similares se refieren a las mismas partes en las diferentes vistas. Los dibujos no están necesariamente a escala, se enfatiza en cambio la ilustración de las realizaciones de la presente invención.

La FIG. 1 es un diagrama de DSC (segundo ciclo de calentamiento) de la fase de goma del copolímero de 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato (copolímero de P3HB-4HB) que muestra una T_g a -15°C sin T_m detectada, lo cual indica una fase de PHA totalmente amorfa.

La FIG. 2 es un gráfico que muestra los módulos de tracción frente al porcentaje en peso de la "mezcla de PHA C" en la composición.

La FIG. 3 es un gráfico que muestra el esfuerzo hasta la rotura frente al porcentaje en peso de "la mezcla de PHA C" en la composición.

La FIG. 4 es un gráfico que muestra el estiramiento frente al porcentaje en peso de la "mezcla de PHA C" en la composición.

La FIG. 5 es un gráfico que muestra la tenacidad frente al porcentaje en peso de la "mezcla de PHA C" en la composición.

Descripción detallada

Se describen en este documento composiciones de ácidos polilácticos (PLA) y polihidroxicanoatos (PHA), en donde el componente de PHA es una mezcla de copolímero de múltiples fases de PHA, en donde una fase de la mezcla de copolímero de PHA es una fase de goma amorfa, con una T_g entre -40°C y -15°C y está entre 5-45% del

PHA total en la composición. En determinadas composiciones descritas en este documento, la mezcla de PHA incluye una fase que es principalmente amorfa con 0-5% de cristalinidad, se hace referencia a que esta mezcla de PHA contiene "una fase de goma". En otras composiciones descritas en este documento, las mezclas de PLA/PHA incluyen además un agente de ramificación y opcionalmente un co-agente.

- 5 Las composiciones de PLA/PHA descritas en este documento muestran una mayor tenacidad en relación con las composiciones de PLA. Como se describe en este documento, la tenacidad del PLA aumenta con la adición de la mezcla de copolímero de PHA de múltiples fases, por ejemplo cuando se mezcla 30 por ciento en peso de un PHA, un 3-hidroxi butirato-4-hidroxi butirato (P3HB-P4HB) PHA con PLA. En determinadas descripciones, el PLA se mezcla reactivamente con los componentes de PHA. En particular, cuando estos polímeros se mezclan por fusión en presencia de un agente de ramificación, por ejemplo, peróxido orgánico, las composiciones resultantes exhiben muchas sinergias inesperadas en la reología de fusión, la estabilidad térmica, las propiedades de procesamiento y mecánicas, como las propiedades de la película y el procesamiento de la película.

La mejora de la tenacidad hallada fue incluso mayor en las mezclas de PHA que se prepararon usando mezclado por fusión reactivo que sin mezclado por fusión reactivo.

- 15 Este planteamiento produjo valores de tenacidad que fueron estadísticamente superiores a los mejores valores indicados con mezclas de PLA/ácido polibuteno succínico (PBS) o polietileno adipato succínico (PBSA) en la patente de EE. UU. núm. 5.883.199. Concretamente, con aproximadamente 30 por ciento en peso de un 10-12% copolímero de P4HB en la composición de PLA, se puede lograr un incremento de aproximadamente 60 veces en el estiramiento a la tracción hasta la rotura y un incremento de aproximadamente 35 veces en la tenacidad a la tracción.
- 20 Este planteamiento para mejorar la tenacidad del PLA mejora significativamente la biodegradabilidad total de la mezcla de PLA.

- En general, los PHA propiamente dichos pueden incluir homopolímeros, copolímeros o PHA mezclados. Los PHA totalmente amorfos (que tienen 0% de cristalinidad y ninguna temperatura de fusión observada) y fundamentalmente los PHA de fase amorfa o fase de goma incluyen polímeros de 4-hidroxi butirato, 3-hidroxi hexanoato, 5-hidroxi valerato 3-hidroxi octanoato, y combinaciones de estos. Un PHA puede ser una mezcla, copolímero o combinación de uno, dos o tres o más componentes de PHA.

- El homopolímero de P4HB puro es un polímero gomoso totalmente amorfo a temperatura ambiente con una temperatura de transición vítrea significativamente inferior ($T_g = -40^\circ\text{C}$) que aquella del PLA puro ($T_g = 55-60^\circ\text{C}$). Cuando se combina con 3-hidroxi butirato en un copolímero, en donde el % de 4HB > 25% en peso, el copolímero retiene sus propiedades gomosas ($T_g = -15^\circ\text{C}$ a -40°C). Si el copolímero de PHA gomoso se mezcla con otros polímeros, se forma fácilmente una fase de goma separada que imparte un efecto de tenacidad en toda la mezcla polimérica. Dada esta propiedad y su biodegradabilidad comprobada en diversos entornos, es un material beneficioso para mejorar las propiedades de tenacidad del PLA y a la vez mantener la biodegradabilidad total o la descomposición de la mezcla.

- 35 La tenacidad del PLA puede además modificarse por mezclado reactivo con los PHA. En particular, cuando los polímeros de PLA y PHA se mezclan por fusión en forma reactiva en presencia de un agente de ramificación, por ejemplo, un peróxido orgánico, la mezcla de PLA/PHA resultante exhibe mejoras importantes en la tenacidad a la tracción y estiramiento, lo cual extiende el rango de aplicación del producto de los polímeros de PLA normalmente quebradizos. El procedimiento de mezclar en forma reactiva el PLA y el PHA entre sí puede además incluir el uso de un co-agente, como un acrilato de ácido carboxílico multifuncional, o un agente de reticulación, como un copolímero de acrilato que contiene epóxido, lo que resulta en mayores mejoras a las propiedades mecánicas del PLA.

- Al combinar (p. ej., mezclando) el PLA y el PHA en presencia de peróxido se obtienen los siguientes beneficios en comparación con las mezclas o combinaciones de polímero sin ninguna química reactiva: (1) mayor estiramiento a la tracción (2) mayor tenacidad a la tracción y (3) mejor estabilidad térmica y/o mejor estabilidad de fusión, lo que resulta en una ventana de procesamiento más amplia para toda la composición y las aplicaciones subsiguientes de estas composiciones en la producción de artículos, películas y similares.

- Se describen en este documento composiciones y métodos para preparar mezclas de copolímeros de PLA/PHA ramificados con mejor tenacidad a la tracción y estiramiento. Las composiciones poliméricas comprenden preparar composiciones de PHA que contienen PLA y P4HB. El uso de ramificación, reticulación o co-agentes mejora además las propiedades deseadas de la composición de mezcla polimérica frente a las composiciones de partida sin agentes de reticulación o co-agentes y agentes de ramificación. En una descripción, los agentes de reticulación comprenden dos o más grupos reactivos tales como dobles enlaces o epóxidos. Estos agentes de reticulación reaccionan con y se enlazan en forma covalente (conectados) al polímero. La conexión de las múltiples cadenas mediante estos agentes de reticulación forma una mezcla de polímeros ramificados. El polímero ramificado tiene mayor tenacidad y estiramiento a la tracción que la mezcla polimérica de partida.

Las temperaturas experimentadas por un polímero durante el procesamiento pueden causar una caída en la fuerza de fusión debido a la degradación térmica, que puede a su vez causar dificultades en el procesamiento del polímero(s). El aumento de la fuerza de fusión es por lo tanto útil, ya que permite que los polímeros se procesen en un intervalo de temperatura más amplio. Una "ventana de procesamiento" más amplia es especialmente importante en ciertas aplicaciones de polímeros tales como en la producción de película soplada (es decir, en la prevención o reducción del colapso de burbujas), o la extrusión de película fundida, artículos termoformados (es decir, prevención o reducción de flacidez de las láminas durante el termoformado), artículos extruidos con perfiles (es decir, prevención o reducción de flacidez), fibras no tejidas, monofilamento, etc. A su vez, los artículos hechos a partir de las composiciones descritas en este documento exhiben mayor tenacidad a la tracción y estiramiento, a la vez que mantienen la biodegradabilidad. Los incrementos en la tenacidad a la tracción pueden ser de 10 a 40 veces mayores. Los aumentos en el estiramiento pueden ser 10 a 60 veces mayores. La tenacidad a la tracción puede ser de 10-20, 20-30 o 25-35 veces. El aumento del estiramiento puede ser de 20-30, 30-40 o 45-60 veces.

El aumento de la fuerza de fusión es útil porque permite que los polímeros se formen bajo un intervalo de temperatura más amplio cuando se procesa el polímero. La estabilidad del polímero a temperaturas de procesamiento puede por ende experimentar una reducción en la fuerza de fusión. Esto puede causar dificultad en el procesamiento de estos polímeros. Además, la mejora demostrada en las películas hechas a partir de los métodos y composiciones descritos en este documento exhibe mayor resistencia a la tracción, resistencia al desgarre y mayor resistencia a la perforación.

Las películas producidas por las composiciones descritas en la presente invención también se pueden utilizar para fabricar laminados. Los laminados biodegradables que comprenden las composiciones de la invención son adecuados para recubrir otras capas tales como papel para producir artículos o recipientes. El laminado se produce por ejemplo co-extruyendo una composición de la invención en una capa de papel o con otra mezcla termoplástica o composición. Otras capas de polímeros termoplásticos o capas adicionales de una composición de la invención también se pueden incluir o apilar para formar laminados. Por ejemplo, también se pueden añadir capas adhesivas u otras capas de polímero que imparten propiedades deseadas particulares. Por ejemplo, los materiales mezclados o laminados pueden ser diferentes y se pueden mejorar variando las composiciones para cambiar el grado de dureza, suavidad, flexibilidad, pegajosidad, tenacidad, ductilidad, procesabilidad, opacidad y similares. También se contemplan los aditivos, como agentes antibloqueantes, plastificantes y similares.

En ciertos aspectos, el laminado puede ser 1 a 15 capas, por ejemplo 2 capas, 3 capas, 4 capas o 5 capas, 6 capas, 7 capas, 8 capas, 10 capas, 11 capas, 12 capas, 13 capas, 14 capas o 15 capas. El tamaño total del laminado es 10 micrómetros a 100 micrómetros, por ejemplo 10-50 micrómetros, 20-60 micrómetros, 25-75 micrómetros. Cada capa individual puede tener 1 a 2 micrómetros, por ejemplo 1 a 5 micrómetros, 2 a 4 micrómetros, 2 a 5 micrómetros. Para cada laminado, por lo menos una capa es una composición de la invención. En determinadas realizaciones, las composiciones de la invención comprenden más de una capa, por ejemplo dos, tres, cuatro o más.

Los métodos y composiciones ramificadas que se describen en este documento mejoran la fuerza de fusión de las composiciones poliméricas, una propiedad deseable para muchas aplicaciones de productos poliméricos. La fuerza de fusión es una propiedad reológica que se puede medir de una diversidad de maneras. Un parámetro es G' , en donde G' es el módulo de almacenamiento del polímero a temperaturas de procesamiento de fusión.

Tal como se emplea en esta memoria, amorfo se refiere al estado del PHA que no es cristalino, por ejemplo, ninguna estructura de entramado característica de un estado cristalino. El grado de cristalinidad para la invención descrita en este documento es la fracción del polímero que existe en un estado ordenado, que tiene una estructura de entramado. En determinadas realizaciones, una fase del PHA de múltiples fases oscila entre 0 y 5% de cristalinidad, por ejemplo el grado de cristalinidad en porcentaje es 0, o se observa mínimamente en menos de 1%. En una realización preferida, el grado de cristalinidad de una fase del PHA de múltiples fases está debajo de 3%, por ejemplo, debajo de 2% o debajo de 1%, o en intervalos o números calculados entre estos porcentajes tales como 2,5%. El grado de cristalinidad calculado para las composiciones de la invención es mínimo y se puede determinar con diversos métodos, por ejemplo, cálculos de densidad, difracción de rayos x y electrones, calorimetría de barrido diferencial, absorción infrarroja (FTIR), espectroscopia Raman y similares.

T_g es la temperatura de transición vítrea o la temperatura de transición de vidrio-goma. Se define como la temperatura en la que la cadena de polímero comienza movimientos moleculares coordinados. Físicamente, el módulo del polímero comienza a disminuir varios órdenes de magnitud hasta que el polímero finalmente alcanza un estado gomoso.

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

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

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

El peso molecular promedio en peso de la fase de goma amorfa del PHA o de la fase de goma del PHA de múltiples fases que se utiliza en las composiciones de la invención oscila entre 100.000 y 600.000 según lo medido por dispersión de luz y GPC con estándares de poliestireno. En realizaciones particulares, el peso molecular es 125.000; 150.000; o 175.000.

Una forma de aumentar la fuerza de fusión es ramificando los polímeros (PLA, PHA y combinaciones de estos), y diversos métodos para lograr esto se describen en el presente documento. La ramificación de PLA y PHA es el resultado de someter a reacción los polímeros con agentes de ramificación, por ejemplo peróxidos. Además, también se pueden utilizar agentes de reticulación, por ejemplo, compuestos reactivos (compuestos con grupos epoxi y compuestos con dobles enlaces reactivos) que potencian o incrementan la ramificación del polímero.

La adición de otros compuestos poliméricos reactivos, como acrílicos reactivos o hidroxilos dendríticos también se pueden emplear para generar y modificar la arquitectura de ramificación de las mezclas de PLA/PHA. El uso y la selección de aditivos a estas composiciones producen propiedades mejoradas. Todos estos métodos se describen en este documento.

Se describen además en este documento composiciones de mezcla de copolímeros de PLA/PHA biodegradables, ramificados y no ramificados que no requieren el uso de un compatibilizador para mezclar y combinar que requieren otras composiciones de polímeros termoplásticos/PLA. En estas otras composiciones, el compatibilizador es necesario para mejorar las propiedades de las mezclas y aumentar la compatibilidad de la composición polimérica, especialmente polímeros inmiscibles.

Ácido poliláctico (PLA)

El ácido poliláctico (PLA) es un poliéster termoplástico, biodegradable basado en componentes biológicos que actualmente se produce a gran escala para aplicaciones comerciales que van desde fibras no tejidas hasta películas para embalaje. La producción de PLA habitualmente se lleva a cabo por fermentación bacteriana de azúcar de maíz (dextrosa), mediante lo cual el azúcar se convierte primero en ácido láctico. El ácido láctico a través de una serie de reacciones sintéticas se polimeriza, usando catalizadores a base de estaño, en ácido poliláctico. Dependiendo del tipo de catalizador empleado en la síntesis, se pueden obtener o bien ácidos L o D-polilácticos (PLLA o PLDA). PLLA es 37% cristalino con una $T_g \sim 50-60^\circ\text{C}$ y una $T_m \sim 173-178^\circ\text{C}$. Las propiedades mecánicas de PLLA se indican como similares a PETE. La abreviatura PLA usualmente se refiere a la forma estructural de PLLA. Cuando se mezclan PLLA y PLDA entre sí, pueden formar complejos estereó eutéctoides con mejores propiedades (50°C superior de T_m) que o bien PLLA o PLDA. Estos se están investigando como materiales biodegradables para aplicaciones de alta temperatura.

Se descubrió que la biodegradabilidad del PLA ocurre principalmente a través de la hidrólisis de grupos funcionales de poliéster presentes en el PLA. La degradación es esencialmente un proceso de dos etapas mediante el cual el PLA se descompone primero bajo gran humedad y temperatura (compostaje de tipo industrial/municipal) para producir cadenas de peso molecular inferior o monómero láctico. La segunda etapa es el consumo del PLA de bajo peso molecular y ácido láctico por microbios presentes en la naturaleza.

Varias empresas fabrican actualmente PLA a partir de fuentes de azúcar. Estas incluyen NatureWorks (EE. UU.), Galactica (Bélgica), Hycail (Países Bajos), Toyota (Japón). NatureWorks, una empresa conjunta entre Cargill y Teijin que opera desde 2003, es actualmente el mayor productor comercial de resina de PLA.

La desventaja de procesar PLA en varios productos es que es un material extremadamente frágil. Por lo tanto, debe mezclarse con otros polímeros con el fin de ampliar su ventana de procesamiento durante el formado. Un posible problema con este planteamiento es que los aditivos al PLA también tienen un efecto sobre su biodegradabilidad. El aditivo que ha sido más exitoso para auxiliar en el procesamiento de PLA sin afectar adversamente su biodegradabilidad es el polibutileno-succinato (PBS) o polibutileno-succinato-adipato (PBSA). Tanto el PBS como el PBSA son poliésteres alifáticos biodegradables. Añadir PBSA de grado de extrusión de alto peso molecular (BIONOLLE 3001 de Showa Highpolymer Co. Ltd, Japón) al PLA ha resultado en los mejores avances en tenacidad general (ver, p. ej., la patente de Estados Unidos núm. 5.883.199). Una mezcla de PLA/PBSA 70/30 demostró un incremento de aproximadamente 50 veces en el estiramiento a la tracción hasta la rotura y un incremento de aproximadamente 25 veces en tenacidad a la tracción en relación con el PLA. Si bien añadir PBSA a PLA no compromete la capacidad de compostar el PLA, diluye el contenido basado en componentes biológicos, puesto que el PBS y el PBSA se basan en materia prima de petróleo no renovable.

Los polihidroxicanoatos (PHA) son una solución única a estos problemas, ya que son biodegradables y se basan en componentes biológicos, y son fácilmente mezclables con PLA. Como se describe en este documento, la adición de poli-4-hidroxibutirato gomoso (T_g de aproximadamente -15°C a aproximadamente -40°C) PHA a PLA, seguido de

mezclado reactivo, mejora la tenacidad a la tracción y el estiramiento más allá de aquellos de las mezclas de PLA/PBS o PLA/PBSA.

Polihidroxicanoatos (PHAS)

5 Los polihidroxicanoatos 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 fuentes renovables, con el potencial de uso en una amplia gama de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, CHEMTECH 26:38-44 (1996)).

10 Las cepas microbianas útiles para producir PHA incluyen *Alcaligenes eutrophus* (renombrada *Ralstonia eutropha*), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonads*, y organismos genéticamente modificados, incluidos microbios genéticamente modificados tales como *Pseudomonas*, *Ralstonia* y *Escherichia coli*.

15 La invención se refiere a composiciones, películas, laminados y artículos que comprenden una mezcla de polímero de PLA con una mezcla de PHA como se define en la reivindicación 1 aneja, además de métodos para preparar dichas composiciones de mezcla de polímeros. No obstante, en general, se forma un PHA por polimerización enzimática de una o más unidades de monómeros dentro de una célula viva. Más de 100 tipos de monómeros diferentes se han incorporado en los polímeros de PHA (Steinbüchel y Valentin, 1995, FEMS Microbiol. Lett. 128:219-228. Los ejemplos de unidades monoméricas incorporadas en los PHA incluyen 2-hidroxiacetato, ácido glicólico, 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HB), 3-hidroxiisobutirato (en lo sucesivo denominado 3HP), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HV), 3-hidroxihexanoato (en lo sucesivo denominado 3HH), 3-hidroxiheptanoato (en lo sucesivo denominado 3HH), 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), and 6-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 6HH). Los monómeros de 3-hidroxiácido incorporados en los PHA son el isómero (D) o (R) 3-hidroxiácido con la excepción de 3HP que no tiene un centro quiral. Para las composiciones que se describen en este documento, una composición de PHA no incluye ácido poli(láctico).

25 En general, un PHA puede ser un homopolímero (en donde todas las unidades de monómeros son iguales). Los ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxicanoatos (p. ej., poli 3-hidroxiisobutirato (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)).

30 Alternativamente, un PHA puede ser un copolímero (que contiene dos o más unidades monoméricas diferentes) en donde los diferentes monómeros se distribuyen en forma aleatoria en la cadena de polímero. Los ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiisobutirato (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).

35 Al seleccionar los tipos de monómeros y controlar las relaciones de las unidades de monómeros en un copolímero de PHA determinado, se puede lograr una amplia gama de propiedades materiales. Si bien se han dado a conocer ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades monoméricas diferentes, un 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 sería 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 presenta 3 o más unidades monoméricas, el monómero 3HB representa por lo menos 70% en peso de los monómeros totales, como 85% en peso de los monómeros totales o más de 90% en peso de los monómeros totales, por ejemplo 92%, 93%, 94%, 95%, 96% en peso del copolímero, y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD, 3HDd.

40 El homopolímero P3HB (en donde todas las unidades monoméricas son idénticas) y los copolímeros de 3-hidroxiacetato (P3HB3HP, P3HB4HB, P3HB3HV, P3HB4HV, P3HB5HV, P3HB3HHP, en lo sucesivo denominados copolímeros de PHB) que contiene 3-hidroxiacetato 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 de PHB de tipo 1 típicamente tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 6°C a -10 °C, y una temperatura de fusión T_M entre 80°C y 180 °C. Los

copolímeros de PHB de tipo 2 típicamente tienen una T_g de -20°C a -50°C y una T_m de 55°C a 90°C . Por ejemplo, el copolímero de tipo 2 puede tener un componente de fase con una T_g de -15°C a -45°C y ninguna T_m .

Los copolímeros de PHB de tipo 1 que tienen dos unidades monoméricas pueden tener una mayoría de sus unidades monoméricas que son monómero de 3-hidroxibutirato en peso en el copolímero, por ejemplo, más de 78% monómero de 3-hidroxibutirato. Los copolímeros de PHB se pueden producir biológicamente a partir de recursos renovables y se seleccionan del siguiente grupo de copolímeros de PHB:

- 5 PHB3HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en donde el contenido de 3HV oscila entre 3% y 22% en peso del polímero, como en el intervalo de 4% a 15% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 3HV; 5% 3HV; 6% 3HV; 7% 3HV; 8% 3HV; 9% 3HV; 10% 3HV; 11% 3HV; 12% 3HV; 13% 3HV; 14% 3HV; 15% 3HV;
- 10 PHB3HP es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3HP oscila entre 3% y 15% en peso del copolímero, como en el intervalo de 4% a 15% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 3HP; 5% 3HP; 6% 3HP; 7% 3HP; 8% 3HP; 9% 3HP; 10% 3HP; 11% 3HP; 12% 3HP; 13% 3HP; 14% 3HP; 15% 3HP.
- 15 PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 4HB oscila entre 3% y 15% en peso del copolímero, como en el intervalo de 4% a 15% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 4HB; 5% 4HB; 6% 4HB; 7% 4HB; 8% 4HB; 9% 4HB; 10% 4HB; 11% 4HB; 12% 4HB; 13% 4HB; 14% 4HB; 15% 4HB.
- PHB4HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 4HV oscila entre 3% y 15% en peso del copolímero, como en el intervalo de 4% a 15% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 4HV; 5% 4HV; 6% 4HV; 7% 4HV; 8% 4HV; 9% 4HV; 10% 4HV; 11% 4HV; 12% 4HV; 13% 4HV; 14% 4HV; 15% 4HV.
- 20 PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 5HV oscila entre 3% y 15% en peso del copolímero, como en el intervalo de 4% a 15% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 5HV; 5% 5HV; 6% 5HV; 7% 5HV; 8% 5HV; 9% 5HV; 10% 5HV; 11% 5HV; 12% 5HV; 13% 5HV; 14% 5HV; 15% 5HV.
- PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3HH oscila entre 3% y 15% en peso del copolímero, como en el intervalo de 4% a 15% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 3HH; 5% 3HH; 6% 3HH; 7% 3HH; 8% 3HH; 9% 3HH; 10% 3HH; 11% 3HH; 12% 3HH; 13% 3HH; 14% 3HH; 15% 3HH;
- 25 PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 1 en el que el contenido de 3HX está comprendido por 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd, y el contenido de 3HX oscila entre 3% y 12% en peso del copolímero, como en el intervalo de 4% a 10% en peso del copolímero, por ejemplo: 4% 3HX; 5% 3HX; 6% 3HX; 7% 3HX; 8% 3HX; 9% 3HX; 10% 3HX en peso del copolímero.
- 30 Los copolímeros de PHB de tipo 2 tienen un contenido de 3HB entre 80% y 5% en peso del copolímero, por ejemplo 80%, 75%, 70%, 65%, 60%, 55%, 50%, 45%, 40%, 35%, 30%, 25%, 20%, 15%, 10%, 5% en peso del copolímero.
- PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 4HB oscila entre 20% y 60% en peso del copolímero, como en el intervalo de 25% a 50% en peso del copolímero, por ejemplo: 25% 4HB; 30% 4HB; 35% 4HB; 40% 4HB; 45% 4HB; 50% 4HB en peso del copolímero.
- 35 PHB5HV es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 5HV oscila entre 20% y 60% en peso del copolímero, como en el intervalo de 25% a 50% en peso del copolímero, por ejemplo: 25% 5HV; 30% 5HV; 35% 5HV; 40% 5HV; 45% 5HV; 50% 5HV en peso del copolímero.
- PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que 3HH oscila entre 35% y 95% en peso del copolímero, como en el intervalo de 40% a 80% en peso del copolímero, por ejemplo: 40% 3HH; 45% 3HH; 50% 3HH; 55% 3HH; 60% 3HH; 65% 3HH; 70% 3HH; 75% 3HH; 80% 3HH en peso del copolímero.
- 40 PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 2 en el que el contenido de 3HX está comprendido por 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd, y el contenido de 3HX oscila entre 30% y 95% en peso del copolímero, como en el intervalo de 35% a 90% en peso del copolímero, por ejemplo: 35% 3HX; 40% 3HX; 45% 3HX; 50% 3HX; 55% 3HX; 60% 3HX; 65% 3HX; 70% 3HX; 75% 3HX; 80% 3HX; 85% 3HX; 90% 3HX en peso del copolímero.
- 45 Los PHA que se pueden mencionar incluyen: 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 oscila entre 5% y 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 de PHB en peso del PHA en la mezcla de PHA oscila entre 5% y 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 diferente y en donde el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 oscila entre 5% y 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 PHA de tipo 2 en donde el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 oscila entre 30% y 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA;
- 50

- una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 en donde el contenido de PHB oscila entre 10% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA, en donde el copolímero de PHB de tipo 1 oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y en donde el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA. Para evitar dudas, cuando se describen en este documento los PHA distintos de la mezcla ternaria definida en la reivindicación 1 aneja, se entiende que dichos PHA no forman parte de la invención definida en las reivindicaciones anejas.
- 5 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HP en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HP en el PHB3HP oscila entre 7% y 15% en peso del PHB3HP.
- 10 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HV en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HV en el PHB3HV oscila entre 4% y 22% en peso del PHB3HV.
- Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB4HB en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB oscila entre 4% y 15% en peso del PHB4HB.
- 15 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB4HV en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HV en el PHB4HV oscila entre 4% y 15% en peso del PHB4HV.
- Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB5HV en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 5HV en el PHB5HV oscila entre 4% y 15% en peso del PHB5HV.
- 20 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HH en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH oscila entre 4% y 15% en peso del PHB3HH.
- 25 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HX en donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX oscila entre 4% y 15% en peso del PHB3HX.
- Una mezcla de PHA puede ser una mezcla de un copolímero de PHB de tipo 1 seleccionada del grupo de PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX con un segundo copolímero de PHB de tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de tipo 1 y se selecciona del grupo 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 oscila entre 10% y 90% en peso del PHA total en la mezcla.
- 30 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB4HB en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA oscila entre 30% y 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB oscila entre 20% y 60% en peso del PHB4HB.
- 35 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB5HV en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA oscila entre 30% y 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 5HV en el PHB5HV oscila entre 20% y 60% en peso del PHB5HV.
- Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HH en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA oscila entre 35% y 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH oscila entre 35% y 90% en peso del PHB3HX.
- 40 Una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HX en donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA oscila entre 30% y 95% en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX oscila entre 35% y 90% en peso del PHB3HX.
- 45 Una mezcla de PHA puede ser 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 oscila entre 10% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA, el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 de la mezcla de PHA oscila entre 5% y 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 oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA.
- 50 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 PHB3HV 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 3HV en el PHB3HV oscila entre 3% y 22% en

del PHB3HX, y un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA que oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA en donde el contenido de 4HB en el PHB4HB oscila entre 20% y 60% en peso del PHB4HB.

5 Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA que oscila entre 10% y 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 oscila entre 3% y 12% en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB5HV en la mezcla de PHA que oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA en donde el contenido de 5HV en el PHB5HV oscila entre 20% y 60% en peso del PHB5HV.

Una mezcla de PHA puede ser una mezcla como la descrita en la solicitud publicada de EE. UU. núm. US 2004/0220355, por Whitehouse, publicada el 4 de noviembre de 2004.

10 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 publicada de EE. UU. núm. US 2002/0164729 por 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). Los procedimientos para producir los copolímeros de PHB, PHB3HX, han sido descritos por Matsusaki et al. (*Biomacromolecules* 2000, 1:17-22).

15 Para determinación, se pueden emplear técnicas de peso molecular tales como cromatografía de permeación en gel (GPC). En la metodología, se utiliza un estándar de poliestireno. Un PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno (en daltons) de por lo menos 500, por lo menos 10.000 o por lo menos 50.000 y/o menos de 2.000.000, menos de 1.000.000, menos de 1.500.000 y menos de 800.000, como un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100.000 a 700.000. Por ejemplo, el intervalo de peso molecular para PHB y copolímeros de PHB de tipo 1 puede oscilar entre 400.000 daltons y 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 puede ser 100.000 a 1,5 millones de daltons.

25 Un PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente lineal de 150.000 Daltons a 500.000 Daltons y un índice de polidispersidad de 2,5 a 8,0. Tal como se emplea en la presente memoria, 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 logarítmico frente a volumen de elución'.

30 Mezclas de PLA con PHA y combinaciones de estos

Los polímeros para uso en los métodos y composiciones de la invención se pueden mezclar en presencia de aditivos (p. ej., agente(s) nucleante, compatibilizador(es), aditivo(s) antideslizante y similares, co-agentes y agentes de ramificación para formar composiciones con mejores propiedades de tenacidad. Los porcentajes de PLA en la mezcla de PLA/PHA pueden ser 50% a 95% en peso, por ejemplo 70-95%. En determinadas realizaciones de la invención, los porcentajes de PLA y PHA de las composiciones de polímero total oscilan entre 95% PLA y 5% PHA o 50% PLA y 50% PHA. Por ejemplo, la relación PLA/PHA puede ser 95/5, 90/10, 85/15, 80/20, 75/25, 70/30, 65/35, 60/40, 55/45 o 50/50.

Ácido poliláctico y polihidroxialcanoatos ramificados

40 La expresión "polímero ramificado" se refiere a un PLA o PHA con ramificación de la cadena y/o reticulación de dos o más cadenas. La ramificación en las cadenas laterales también se contempla. La ramificación se puede lograr por varios métodos. Las mezclas de polímeros PLA/PHA anteriormente descritas se pueden ramificar con agentes de ramificación por reticulación inducida por radicales libres del polímero. Los polímeros de polihidroxialcanoato se pueden ramificar en cualquier forma descrita en las patentes de EE. UU. núm. 6.620.869, 7.208.535, 6.201.083, 6.156.852, 6.248.862, 6.201.083 y 6.096.810.

45 Los polímeros descritos en este documento pueden también ramificarse de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos en la publicación internacional núm. WO 2010/008447, titulada "Methods For Branching PHA Using Thermolysis" o en la publicación internacional núm. WO 2010/008445, titulada "Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, And Use In Applications", ambas publicadas el 21 de enero 2010.

Agentes de ramificación

50 Los agentes de ramificación, también denominados iniciadores de radicales libres, para uso en las composiciones y el método descritos en este documento incluyen peróxidos orgánicos. Los peróxidos son moléculas reactivas, y reaccionan con moléculas de polímero o polímeros previamente ramificados eliminando un átomo de hidrógeno del esqueleto del polímero, dejando de lado un radical. Las moléculas de polímero que tienen dichos radicales en su esqueleto son libres de combinarse entre sí, creando moléculas de polímero ramificado. Los agentes de ramificación

- se seleccionan entre cualquier iniciador adecuado conocido en la técnica, tal como peróxidos, azo-derivados (p. ej., azo-nitrilos), perésteres y peroxicarbonatos. Los peróxidos adecuados incluyen, aunque sin limitarse a ello, peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxidos orgánicos de dialquilo tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-amilperoxi) hexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX® 101), 2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-amilo, t-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (TAEC), peróxido de t-butil cumilo, n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (CPK), 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, etil-3,3-di(t-butilperoxi)butirato, 2,2-di(t-amilperoxi)propano, etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato, t-butilperoxi-acetato, t-amilperoxiacetato, t-butilperoxibenzoato, t-amilperoxibenzoato, di-t-butildiperoxifalato y similares. Las combinaciones y mezclas de peróxidos también se pueden utilizar. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen aquellos mencionados en este documento, además de aquellos descritos, p. ej., en Polymer Handbook, 3era Ed., J.Brandrup & E.H. Immergut, John Wiley and Sons, 1989, Ch. 2. La irradiación (p. ej., irradiación de rayos e o irradiación gama) también se puede emplear para generar la ramificación de polímeros.
- Como se describió anteriormente, cuando los peróxidos se descomponen, forman radicales libres de alta energía que pueden extraer un átomo de hidrógeno del esqueleto de polímero. Estos radicales tienen semividas cortas, limitando de este modo la población de moléculas ramificadas que se produce durante el período de tiempo activo.

Aditivos

- En determinadas realizaciones, se añaden varios aditivos a las composiciones de la invención. Los ejemplos de estos aditivos incluyen, aunque sin limitarse a ello, antioxidantes, pigmentos, compatibilizadores, estabilizantes térmicos y de UV, cargas inorgánicas y orgánicas, plastificantes, agentes nucleantes, antideslizantes, antibloqueantes y depuradores de radicales. Además, se pueden añadir co-agentes polifuncionales tales como divinil benceno, trialil cianurato y similares. Dichos co-agentes se pueden añadir a uno o más de estos aditivos para una más fácil incorporación en el polímero. Por ejemplo, el co-agente se puede mezclar con un plastificante, p. ej., un plastificante no reactivo, p. ej., un éster de ácido cítrico, y luego combinarse con el polímero bajo condiciones que induzcan la ramificación. Otros co-agentes útiles en las composiciones de la invención son poliésteres hiper-ramificados o dendríticos, tales como los acrilatos dendríticos o hiper-ramificados comercializados por Sartomer, p. ej., BOLTRON™ H20.
- En las composiciones de poli-3-hidroxibutirato para uso en los métodos y composiciones descritos en este documento, por ejemplo, los plastificantes a menudo se utilizan para cambiar la temperatura de transición vítrea y el módulo de la composición, pero también se pueden utilizar tensioactivos. También se pueden emplear lubricantes, p. ej., en aplicaciones de moldeo por inyección. Los plastificantes, tensioactivos y lubricantes pueden por lo tanto incluirse en la composición general.
- En otras realizaciones, las composiciones y métodos de la invención incluyen uno o más plastificantes. Los ejemplos de plastificantes incluyen compuestos ftálicos (incluidos, sin limitarse a ello, 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, diciclohexil 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, aunque sin limitarse a ello, tricresil fosfato, trioctil fosfato, trifenil fosfato, octil difenil fosfato, cresil difenil fosfato y tricloroetil fosfato), compuestos adípicos (incluidos, aunque sin limitarse a ello, dibutoxi-etil 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, aunque sin limitarse a ello, dibutil sebacato, dioctil sebacato, diisooctil sebacato y bencil sebacato), compuestos azelaicos, compuestos cítricos (incluidos, aunque sin limitarse a ello, trietil citrato, acetil trietil citrato, tributil citrato, acetil tributil citrato y acetil trioctil citrato), compuestos glicólicos (incluidos, aunque sin limitarse a ello, metil ftalil etil glicolato, etil ftalil etil glicolato y butil ftalil etil glicolato), compuestos trimelíticos (incluidos, aunque sin limitarse a ello, trioctil trimelitato y tri-n-octil n-decil trimelitato), compuestos isoméricos ftálicos (incluidos, aunque sin limitarse a ello, dioctil isoftalato y dioctil tereftalato), compuestos ricinoleicos (incluidos, aunque sin limitarse a ello, metil acetilo, recinoleato y butil acetil recinoleato), compuestos de poliéster (incluidos, aunque sin limitarse a ello, 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, anhídrido succínico e hidroxiaácidos tales como ácido hidroxisteárico, aceite de soja epoxidizado, parafinas cloradas, ésteres de ácido graso clorados, compuestos de ácido graso, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes se pueden usar o bien solos respectivamente o combinados entre sí.
- Las composiciones y métodos de la invención incluyen uno o más tensioactivos. Los tensioactivos en general se utilizan para desempolvar, lubricar, reducir la tensión superficial y/o la densidad. Los ejemplos de tensioactivos incluyen, aunque sin limitarse a ello, aceite mineral, aceite de ricino y aceite de soja. Un tensioactivo de aceite mineral es Drakeol 34, disponible de Penreco (Dickinson, Texas, EE. UU.). Los tensioactivos sólidos Maxperse W-6000 y W-3000 están disponibles de Chemax Polymer Additives (Piedmont, South Carolina, EE. UU.). Se pueden

utilizar tensioactivos no iónicos con valores HLB que oscilan entre 2 y 16, cuyos ejemplos son TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 y Span 85.

Los tensioactivos aniónicos incluyen ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico; jabones de ácido graso tales como sales de sodio o sales de potasio de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriormente mencionados; sales de N-acil-N-metilglicina, sales de N-acil-N-metil-beta-alanina, sales de ácido N-acilglutámico, sales de ácido polioxietileno alquil éter carboxílico, péptidos acilados, sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido salquilhaftalenosulfónico, productos de policondensación de formalina-sal de ácido naftalenosulfónico, productos de policondensación de formalina-sal de ácido melaminasulfónico, sales de éster de ácido dialquilsulfocínico, disales de alquil sulfosuccinato, disales de ácido polioxietileno alquilsulfosuccínico, sales de ácido alquilsulfoacético, (sales de ácido alfa-olefinsulfónico, sales de N-acilmetiltaurina, dimetil 5-sulfoisofalato sódico, aceite sulfatado, sales de éster de ácido sulfúrico de alcohol superior, sales de ácido polioxietileno alquil éter sulfúrico, etoxisulfatos 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, sales de ácido polioxietileno alquil fenil éter fosfórico, sales de ácido alquil fosfórico, bistridecilsulfosuccinatos de óxido de alquilamina sódica, dioctilsulfosuccinato de sodio, dihexilsulfosuccinato de sodio, dicitlohexilsulfosuccinato de sodio, diamilsulfosuccinato de sodio, diisobutilsulfosuccinato de sodio, alquilamina guanidina polioxietanol, semiésteres de alcohol etoxilado de sulfosuccinato disódico, semiésteres de nonifenol etoxilado de sulfosuccinato disódico, isodecilsulfosuccinato disódico, N-octadecilsulfosuccinamida disódica, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamida tetrasódica, disulfonatos de mono- o didodecildifenil óxido disódicos, diisopropilnaftalenosulfonato sódico y productos condensados neutralizados de naftalenosulfonato sódico.

También se pueden añadir uno o más lubricantes a las composiciones y métodos de la invención. Los lubricantes normalmente se utilizan para reducir la adherencia a superficies metálicas de procesamiento en caliente y pueden incluir polietileno, aceites de parafina y ceras de parafina en combinación con estearatos de metal. Otros lubricantes incluyen ácido esteárico, ceras de amida, ceras de éster, carboxilatos de metal y ácidos carboxílicos. Los lubricantes normalmente se añaden a los polímeros en el intervalo de 0,1 por ciento y 1 por ciento en peso, en general entre 0,7 por ciento y 0,8 por ciento en peso del compuesto. Los lubricantes sólidos se calientan y funden antes o durante el procesamiento de la mezcla.

En aplicaciones de película de las composiciones y métodos descritos en este documento, también se añade una mezcla madre antibloqueo. Un ejemplo adecuado es una mezcla madre antibloqueo deslizante de erucamida (20% en peso) tierra diatomácea (15% en peso) mezcla madre nucleante (3% en peso), sedimentada en PHA (62% en peso). Los expertos en el campo de procesamiento de polímeros conocen otras mezclas madre.

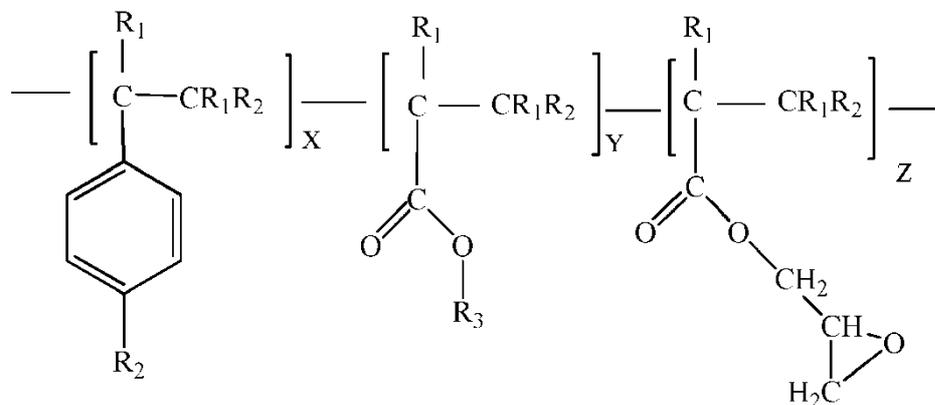
Agentes de reticulación

Los agentes de reticulación, también denominados co-agentes, utilizados en los métodos y composiciones de la invención son agentes de reticulación que comprenden dos o más grupos funcionales reactivos tales como epóxidos o dobles enlaces. Estos agentes de reticulación modifican las propiedades del polímero. Estas propiedades incluyen, aunque sin limitarse a ello, fuerza de fusión o tenacidad. Un tipo de agente de reticulación es un "compuesto epoxi funcional". Tal como se emplea en esta memoria, "compuesto epoxi funcional" pretende incluir compuestos con dos o más grupos epóxido capaces de aumentar la fuerza de fusión de los polímeros de polihidroxicanoato ramificando, p. ej., ramificando al final como se describió anteriormente.

Cuando un compuesto epoxi funcional se usa como el agente de reticulación en los métodos descritos, el agente de ramificación es opcional. Como tal, describimos un método para ramificar un polímero de polihidroxicanoato (PHA) de partida, que comprende someter a reacción un PHA de partida con un compuesto epoxi funcional. Alternativamente, describimos un método para ramificar un polímero de polihidroxicanoato de partida, que comprende someter a reacción un PHA de partida, un agente de ramificación y un compuesto epoxi funcional. Alternativamente, describimos un método para ramificar un polímero de polihidroxicanoato de partida, que comprende someter a reacción un PHA de partida y un compuesto epoxi funcional en ausencia de un agente de ramificación. Dichos compuestos epoxi funcionales pueden incluir polímeros de estireno-acrílico epoxi funcionales (como, entre otros, p. ej., JONCRYL® ADR-4368 (BASF) o MP-40 (Kaneka)), copolímeros y oligómeros de acrílico y/o poliolefina que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales (tales como, aunque sin limitarse a ello, p. ej., LOTADER® (Arkema), poli(etilen-glicidil metacrilato-co-metacrilato)) y aceites epoxidizados (tales como, aunque sin limitarse a ello, p. ej., aceites de soja epoxidizada, oliva, lino, palma, cacahuete, coco, alga, hígado de bacalao o mezclas de estos, p. ej., Merginat ESBO (Hobum, Hamburgo, Alemania) y EDENOL® B 316 (Cognis, Dusseldorf, Alemania)).

Por ejemplo, se pueden usar agentes de reticulación de acrílico funcional o acrílico reactivo para aumentar el peso molecular del polímero en las composiciones de polímero ramificado descritas en este documento. Dichos agentes de reticulación se comercializan. BASF, por ejemplo, comercializa múltiples compuestos con la marca "JONCRYL®," que se describen en la patente de EE. UU. núm. 6.984.694 para Blasius et al., "Oligomeric chain extenders for

- processing, post-processing and recycling of condensation polymers, synthesis, compositions and applications". Uno de dichos compuestos es JONCRYL® ADR-4368CS, que es estireno glicidil metacrilato y se analiza a continuación. Otro es MP-40 (Kaneka). Incluso otro es la línea Petra de Honeywell, ver, por ejemplo, la patente de EE. UU. núm. 5.723.730. Dichos polímeros a menudo se utilizan en el reciclaje de plásticos (p. ej., en el reciclaje de polietilentereftalato) para aumentar el peso molecular (o para imitar el incremento de peso molecular) del polímero que se esté reciclando. Dichos polímeros a menudo tienen la estructura general:



R₁ y R₂ son H o alquilo

R₃ es alquilo

- 10 x y y son 1-20

z es 2-20

- E.I. du Pont de Nemours & Company comercializa múltiples compuestos reactivos con la marca ELVALOY®, que son copolímeros de etileno, tales como copolímeros de acrilato, terpolímeros elastoméricos y otros copolímeros. Uno de dichos compuestos es ELVALOY® PTW, que es un copolímero de etileno-n-butil acrilato y glicidil metacrilato. Omnova comercializa compuestos similares con los nombres "SX64053", "SX64055" y "SX64056." Otras entidades también suministran dichos compuestos comercialmente.

- Los compuestos poliméricos polifuncionales específicos con grupos epoxi funcionales son los copolímeros de estireno-acrílico. Estos materiales se basan en oligómeros con bloques de construcción de estireno y acrilato que poseen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Se usa un gran número de grupos epoxi por cadena de oligómero, por ejemplo 5, más de 10 o más de 20. Estos materiales poliméricos en general tienen un peso molecular superior a 3000, concretamente superior a 4000 y más concretamente superior a 6000. Estos son comercializados por S.C. Johnson Polymer, LLC (ahora propiedad de BASF) con el nombre JONCRYL®, ADR 4368. Otros tipos de materiales poliméricos polifuncionales con múltiples grupos epoxi son los copolímeros de acrílico y/o poliolefina, y los oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Otro ejemplo de dicho material reactivo de carboxi polifuncional es un co- o ter-polímero que incluye unidades de etileno y glicidil metacrilato (GMA), disponible con el nombre resina LOTADER®, comercializado por Arkema. Estos materiales pueden además comprender unidades de metacrilato que no son glicidilo. Un ejemplo de este tipo es poli(etilenglicidil metacrilato-co-metacrilato).

- También se pueden emplear ésteres de ácido graso o aceites naturales que contienen grupos epoxi (epoxidizados). Los ejemplos de aceites naturales son aceite de oliva, aceite de lino, aceite de soja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de alga, aceite de hígado de bacalao o una mezcla de estos compuestos. Se da preferencia particular al aceite de soja epoxidizado (p. ej., Merginat ESBO de Hobum, Hamburgo, o EDENOL® B 316 de Cognis, Dusseldorf), pero también pueden emplearse otros.

- Otro tipo de agente de reticulación son los agentes con dos o más dobles enlaces. Los agentes de reticulación con dos o más dobles enlaces reticulan los PHA después de someter a reacción en los dobles enlaces. Los ejemplos de estos incluyen: dialil ftalato, pentaeritritol tetraacrilato, trimetilolpropano triacrilato, pentaeritritol triacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato, dietilenglicol dimetacrilato, bis(2-metacriloxietil)fosfato.

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

- 40 Los compuestos que tienen un número relativamente alto de grupos terminales son los más convenientes. El peso molecular puede también cumplir una función en este sentido, y es más probable que los compuestos con números

superiores de grupos terminales en relación a su peso molecular (p. ej., los JONCRYL® están en el intervalo de 3000 - 4000 g/mol) se desempeñen mejor que los compuestos con grupos terminales inferiores en relación con su peso molecular (p. ej., los productos Omnova tienen pesos moleculares en el intervalo de 100.000 – 800.000 g/mol).

Agentes nucleantes

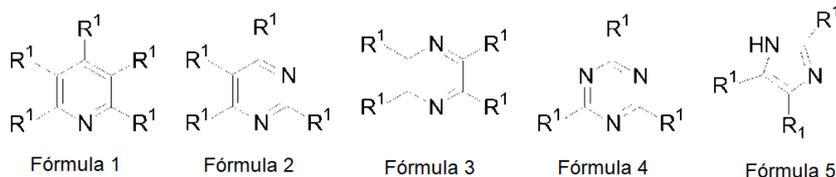
- 5 Si se desea, se añade un agente nucleante opcional a las composiciones de la invención para auxiliar en su cristalización. En determinadas realizaciones, el agente nucleante ayuda en la cristalización de las composiciones. Los agentes nucleantes para diversos polímeros son sustancias simples, compuestos metálicos que incluyen óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbón, carbonato cálcico, ácido silícico sintetizado y sales, sílice, blanco de zinc, arcilla, caolina, carbonato de magnesio básico, mica, talco, polvo de cuarzo, diatomita, polvo de dolomita, óxido de titanio, óxido de zinc, óxido de antimonio, sulfato de bario, sulfato de calcio, alúmina, silicato de calcio, sales de metal de organofosfatos y nitruro de boro; compuestos orgánicos de bajo peso molecular que tienen un grupo de metal carboxilato, por ejemplo, sales metálicas de ácido octílico, ácido toluico, ácido heptanoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido benzoico, ácido p-terc-butilbenzoico, ácido tereftálico, éster monometil éster de ácido tereftálico, ácido isoftálico y monometiléster de ácido isoftálico; compuestos orgánicos de alto peso molecular que tienen un grupo de metal carboxilato, por ejemplo, sales metálicas de: polietileno que contiene un grupo carboxilo obtenido por oxidación de polietileno; polipropileno que contiene un grupo carboxilo obtenido por oxidación de polipropileno; copolímeros de olefinas, como etileno, propileno y buteno-1, con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de estireno con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de olefinas con anhídrido maleico; y copolímeros de estireno con anhídrido maleico; compuestos orgánicos de alto peso molecular, por ejemplo: alfa-olefinas ramificadas en su posición 3 del átomo de carbono y que tienen no menos de 5 átomos de carbono, como 3,3 dimetilbuteno-1,3-metilbuteno-1,3-metilpenteno-1,3-metilhexeno-1 y 3,5,5-trimetilhexeno-1; polímeros de vinilcicloalcanos tales como vinilciclopentano, vinilciclohexano y vinilnorbornano; polialquilenglicoles tales como polietilenglicol y propilenglicol; poli(ácido glicólico); celulosa; ésteres de celulosa; y éteres de celulosa; ácido fosfórico o de fósforo y sus sales metálicas, como difenil fosfonato, difenil fosfito, sales metálicas de bis(4-terc-butilfenil) fosfato y metileno bis-(2,4-terc-butilfenil)fosfato; derivados de sorbitol tales como bis(p-metilbencilideno) sorbitol y bis(p-etilbencilideno) sorbitol; y anhídrido tioglicólico, ácido p-toluenosulfónico y sus sales metálicas. Los agentes nucleantes anteriormente mencionados se pueden usar o bien solos o combinados entre sí. En realizaciones particulares, el agente nucleante es ácido cianúrico. En determinadas realizaciones, el agente nucleante puede también ser otro polímero (p. ej., agentes nucleantes poliméricos tales como PHB).

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

- 35 Si el agente nucleante se dispersa en un vehículo líquido, el vehículo líquido puede ser un plastificante, p. ej., un compuesto cítrico o un compuesto adípico, p. ej., acetilcitrato tributirato (CITROFLEX® A4, Vertellus, Inc., High Point, N.C.), o DBEEA (dibutoxi-etil adipato), un tensioactivo, p. ej., Triton X-100, TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 o Span 85, un lubricante, un líquido volátil, p. ej., cloroformo, heptano o pentano, un líquido orgánico o agua.

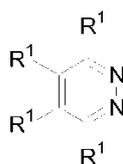
- 40 El agente nucleante puede ser un hidroxilo fosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol.

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



45

y



Fórmula 6,

y sus combinaciones, en donde cada R¹ es en forma independiente H, NR²R², OR², SR², SOR², SO₂R², CN, COR², CO₂R², CONR²R², NO₂, F, Cl, Br o I; y cada R² es en forma independiente H o alquilo C₁-C₆.

5 El agente nucleante puede ser un agente nucleante descrito en la solicitud publicada de EE. UU. núm. US 2005/0209377, por Allen Padwa.

Otro agente nucleante para uso en las composiciones y métodos descritos en este documento se trituran como se describe en la publicación internacional núm. WO 2009/129499, publicada el 22 de octubre de 2009. En síntesis, el agente nucleante se tritura con un vehículo líquido hasta que por lo menos 5% del volumen sólido acumulativo existe como partículas con un tamaño de partícula de 5 micrómetros o menos. El vehículo líquido permite que el agente nucleante se triture en húmedo. En otras realizaciones, el agente nucleante se tritura en un vehículo líquido hasta que por lo menos 10% del volumen de sólido acumulativo, por lo menos 20% del volumen de sólido acumulativo, por lo menos 30% o por lo menos 40%-50% del agente nucleante puede existir como partículas con un tamaño de partícula de 5 micrómetros o menos, 2 micrómetros o menos o 1 micrómetro o menos. Alternativamente, los agentes nucleantes se trituran por otros métodos, como molienda a chorro y similares. Asimismo, se pueden utilizar otros métodos que reducen el tamaño de partícula.

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

Aplicación de las composiciones

Para la fabricación de artículos útiles, las composiciones descritas en este documento se procesan preferiblemente a una temperatura encima del punto de fusión cristalino de los polímeros, pero debajo del punto de descomposición de cualquiera de los ingredientes (p. ej., los aditivos anteriormente descritos, con la excepción de algunos agentes de ramificación) de la composición polimérica. Mientras que en la condición plastificada caliente, la composición polimérica se procesa en una forma deseada, y se enfría subsiguientemente para fijar la forma e inducir la cristalización. Dichas formas pueden incluir, entre otras, una fibra, filamento, película, lámina, rodillo, tubo, botella o cualquier otra forma. Dicho procesamiento se efectúa usando cualquier técnica conocida en el campo, como, aunque sin limitarse a ello, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado o moldeo por soplado (p. ej., película soplada, soplado de espuma), calandrado, moldeo rotatorio, fundición (p. ej., lámina fundida, película fundida), o termoformado. El termoformado es un procedimiento que usa películas o láminas de material termoplástico. La composición polimérica se procesa en una película o lámina. La lámina de polímero se dispone luego en un horno y se calienta. Cuando está lo suficientemente blanda para formarse, se transfiere a un molde y se le da forma.

35 Durante el termoformado, cuando se alcanza el punto de ablandamiento de un polímero semicristalino, la lámina de polímero comienza a aflojarse. La ventana entre el ablandamiento y la caída es usualmente estrecha. Puede por lo tanto ser difícil mover la lámina de polímero ablandada al molde lo suficientemente rápido. La ramificación del polímero se puede usar para aumentar la fuerza de fusión del polímero de modo que la lámina sea procesada más fácilmente y mantenga su integridad estructural. La medición del aflojamiento de una muestra de polímero cuando se calienta es por consiguiente una manera de medir el tamaño relativo de esta ventana de procesamiento para el termoformado.

Las composiciones descritas en este documento se pueden procesar en películas de espesor variable, por ejemplo, películas de espesor uniforme que oscilan entre 1-200 micrómetros, por ejemplo, 10-75 micrómetros, 75 a 150 micrómetros, o 50-100 micrómetros. Las capas de película pueden adicionalmente apilarse para formar películas de múltiples capas del mismo espesor o de espesores variables o composiciones de las mismas composiciones o composiciones variables.

El moldeo por soplado, que es similar al termoformado y se utiliza para fabricar productos de perfiles profundos como botellas y productos similares con interiores profundos, también se beneficia con el aumento de elasticidad y la fuerza de fusión, y con la reducción del aflojamiento de las composiciones de polímero descritas en este documento.

Los artículos hechos a partir de las composiciones se pueden atemperar de acuerdo con cualquiera de los métodos descritos en la publicación internacional núm No. WO 2010/008445, que se publicó el 21 de enero de 2010 y se titula "Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, And Use In Applications".

5 Tal como se describe en este documento, "atemperar" y "tratamiento térmico" significan un tratamiento en el que la composición de polímero procesada a un producto en forma no líquida es posteriormente (es decir, después de que se forma la película) calentada por un periodo de tiempo. Se ha descubierto que esto ofrece propiedades sorprendentes e inesperadas de tenacidad a la perforación y resistencia al desgarre en las películas que comprenden las composiciones de la invención. La película plana se puede calentar hasta 80°C a 140°C durante 5 segundos hasta 90 minutos, como hasta 90°C a 130°C durante 10 minutos a 70 minutos, o de 110°C a 125°C durante 15 minutos a 60 minutos.

Las composiciones descritas en este documento se proveen en cualquier forma adecuada conveniente para la aplicación que se tenga como fin. Por ejemplo, la composición se provee en gránulos para producción subsiguiente de películas, moldeos u otros artículos, o películas, recubrimientos, moldeos y otros artículos.

15 Las composiciones poliméricas de la presente invención se pueden utilizar para crear, sin limitación, una gran variedad de productos útiles, p. ej., productos automotrices, durables de consumo, desechables de consumo, construcción, eléctricos, médicos y de embalaje. Por ejemplo, las composiciones poliméricas se pueden usar para fabricar, sin limitación, películas (p. ej., películas de embalaje, película agrícola, película para cubierta orgánica, control de erosión, envoltura para fardos de heno, película cortada en tiras, envoltura de alimentos, envoltura de pallets, envoltura protectora para automóviles y dispositivos, etc.), bolsas (p. ej., bolsas de residuos, bolsas de abarrotes, bolsas de alimentos, bolsas de compost, etc.), artículos de higiene (p. ej., pañales, productos de higiene femenina, productos para incontinencia, toallitas desechables, etc.), recubrimientos para productos peletizados (p. ej., fertilizante peletizado, herbicidas, pesticidas, semillas, etc.), embalaje (incluidos, entre otros, embalajes y recipientes para alimentos y bebidas, cosméticos, detergentes y productos de limpieza, productos de cuidado personal, productos farmacéuticos y de bienestar), camisetas de golf, gorras y cierres, soportes y postes agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (p. ej., para tazas, platos, cajas, etc.), productos termoformados (p. ej., bandejas, recipientes, envases de yogur, macetas, platos hondos, moldes, etc.), carcasas (p. ej., para artículos electrónicos, p. ej., teléfonos celulares, fundas de PDA, fundas de reproductores de música, fundas de ordenadores, impresoras, calculadoras, proyectores de LCD, conectores, bandejas, disyuntores, enchufes y similares), cables y productos para cables (incluidos, aunque sin limitarse a ello, recubrimientos para cables de vehículos, autos, camiones, aeronaves, 20 aeroespacio, construcción, militar, telecomunicación, suministro eléctrico, energía alternativa y electrónica), productos industriales (como, aunque sin limitarse a ello, recipientes, botellas, tambores, manipuleo de materiales, engranajes, soportes, juntas y sellos, válvulas, aeroturbinas y equipos de seguridad), productos para transporte (como, entre otros, repuestos automotores, amortiguadores, sellos para ventanas, paneles de instrumentos, consolas, pares eléctricas para debajo del capó y cubiertas de motores), electrodomésticos y repuestos de electrodomésticos (como, entre otros, refrigeradores, congeladores, lavadoras, secadoras, batidoras, aspiradoras, cafeteras y licuadoras), artículos para uso en la construcción (como, entre otros, cercas, terrazas y barandas, pisos, cubiertas para pisos, caños y conectores, enchapados, molduras, ventanas, puertas y cubiertas de paredes), productos de consumo y partes para productos de consumo (como, entre otros, herramientas eléctricas, rastrillos, palas, cortadoras de césped, calzados, botas, palos de golf, cañas de pescar y embarcaciones), equipos sanitarios (incluidos, entre otros, sillas de ruedas, camas, equipos para pruebas, analizadores, aparatos de laboratorio, ostomía, equipos IV, cuidado de heridas, administración de fármacos, inhaladores y embalajes). En síntesis, los productos poliméricos descritos en este documento se pueden usar para fabricar los artículos actualmente fabricados a partir de polímeros convencionales basados en petróleo.

45 Si los ejemplos específicos que siguen no se categorizan dentro del alcance de las reivindicaciones anejas, se describen para fines ilustrativos solamente. Sin más descripción, se cree que el experto en la técnica, puede, en base a la descripción de este documento, utilizar la presente invención en su mayor medida.

Ejemplos

Métodos experimentales

Medición de propiedades de tracción

50 El homopolímero de PLA control y las mezclas de PLA se moldearon por compresión de gránulos a placas con un espesor de aproximadamente 0,2 mm, usando una temperatura de moldeo de 200°C. Los gránulos se mantuvieron a 200°C durante aproximadamente un minuto en una moldeadora de compresión antes de enfriar hasta temperatura ambiente. Las propiedades de tracción de estas placas se midieron luego en un aparato Instron 3345 de acuerdo con ASTM D882 a una velocidad de aproximadamente 51 mm/min a temperatura ambiente. Se midió el módulo 55 (MPa) de la pendiente de la curva de esfuerzo-deformación, el estiramiento a la tracción como el % de cambio en la longitud de la muestra antes de la rotura, la resistencia a la tracción (MPa) se midió como la fuerza máxima alcanzada antes de la rotura dividida por el área de muestra (MPa) y la tenacidad a la tracción (J) se calculó como el

área debajo de la curva de esfuerzo-deformación. El estiramiento a la tracción hasta la rotura y la tenacidad a la tracción son indicadores que se usarán para evaluar la tenacidad del PLA control y de las distintas mezclas.

Medición de fuerza de fusión y viscosidad

5 La fuerza de fusión, G' , y la viscosidad, η^* , se midieron usando reología de torsión oscilatoria. Las mediciones se llevaron a cabo usando un reómetro TA Instruments AR2000 que emplea una amplitud de deformación de 1%. Primero, se moldearon gránulos (o polvo) en discos de 25 mm de diámetro que tenían aproximadamente 1200 micrómetros de espesor. Las muestras de discos se moldearon en una moldeadora de compresión programada a aproximadamente 165-177 °C, con el tiempo de moldeo de aproximadamente 30 segundos. Estos discos moldeados se dispusieron luego entre placas paralelas de 25 mm del reómetro AR2000, equilibrados a 185 °C, y posteriormente se enfriaron hasta 160 °C para la prueba de barrido de frecuencia. Se usó un espacio de 800-900 micrómetros dependiendo de las fuerzas normales ejercidas por el polímero. La densidad de fusión del PHB se determinó en aproximadamente 1,10 g/cm³ a 160 °C; este valor se usó en todos los cálculos.

15 Concretamente, el disco de muestra se dispuso entre las platinas del reómetro de placas paralelas regulado a 185 °C. Después de alcanzar el espacio final, se raspó el exceso de material de ambos lados de las platinas. La muestra luego se enfrió hasta 160 °C en donde luego se efectuó el barrido de frecuencia (de 625 rad/s a 0,10 rad/s); las frecuencias inferiores a 0,1 rad/s se evitaron debido a la degradación considerable durante el largo tiempo que toman estas mediciones de frecuencia inferior. La carga de la muestra, el ajuste del espacio y el recorte de excesos se llevaron a cabo con las platinas programadas a 185 °C, toma aproximadamente 2 ½ minutos. Esto se controló hasta dentro de ± 10 segundos para minimizar la variabilidad y la degradación de la muestra. El enfriamiento de 20 180 °C a 160 °C (temperatura de prueba) se alcanzó en aproximadamente cuatro minutos. La exposición a 180 °C garantiza un polímero completamente fundido, mientras que las pruebas a 160 °C garantizan la exposición mínima durante la medición.

25 Durante el barrido de frecuencia realizado a 160 °C, se recogieron los siguientes datos en función de la frecuencia de medición: η^* o viscosidad compleja, G' o módulo elástico (contribución de tipo elástica o sólida hasta la viscosidad) y G'' o módulo de pérdida (contribución de tipo viscosa o líquida hasta la viscosidad). Para propósitos de simplicidad, usaremos G' medido a una frecuencia impuesta de 0,25 rad/s como medida de la "fuerza de fusión". Un G' superior se traduce en una fuerza de fusión superior.

Medición de propiedades térmicas

30 Se midió la transición vítrea de un P3HB-4HB con fase de goma usando un calorímetro de barrido diferencial (DSC) TA Instruments Q100 con un automuestreador. Se pesaron cuidadosamente 8-12 mg de una muestra de PHA en un recipiente de aluminio y se selló con una tapa de aluminio. La muestra luego se dispuso en el DSC bajo purga de nitrógeno y se analizó usando un ciclo de calor-frío-calor. El intervalo de calentamiento/enfriamiento fue de -70°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de 10°C/min y una velocidad de enfriamiento de 5°C/min.

Materiales de PLA y PHA

35 El material de PLA utilizado en los siguientes ejemplos fue 5040D de NatureWorks LLC. Se mezclaron cuatro materiales de PHA diferentes con PLA. Su ID y composición fueron los siguientes:

PHA A: homopolímero de P3HB

PHA B: mezcla de 55-65% P3HB y 35-45% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso

40 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

PHA D: mezcla de 10-14% P3HB, 46-50% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso y 38-42% copolímero de P3HB-4HB con 25-33% 4HB en peso

45 La fase de goma amorfa en estas mezclas de PHA se refiere al copolímero de P3HB-4HB que tiene 25-33% 4HB en peso. El alto contenido de 4HB de este polímero suprime la cristalinidad del componente de 3HB produciendo un copolímero totalmente amorfo que tiene una T_g en el intervalo de -15 a -40°C. La FIG 1 muestra un termograma de DSC del PHA de fase de goma con la T_g medida en -15°C. Se ha de observar que no se detectó T_m por DSC en este copolímero de P3HB-4HB, lo que indica que es un material totalmente amorfo. De acuerdo con la descripción anterior, los PHA A y B no tienen un componente de fase de goma presente, mientras que los PHA C y D tienen 38-42% en peso de componente de fase de goma presente (o fase de goma total). Como se muestra en los siguientes Ejemplos, aumentar el contenido total de % 4HB en las mezclas no promete un aumento en la tenacidad de las mezclas de PLA/PHA. Solamente cuando el PHA tiene un alto contenido de fase de goma mejoran las propiedades de la mezcla PLA/PHA.

50

Ejemplo 1. Preparación de mezclas de PLA/PHA 70/30 usando PHA con 0 y 25-33% en peso de fase de goma de PHA

En este ejemplo, las propiedades mecánicas de cuatro mezclas de PLA/PHA (todas en una relación 70/30 de PLA/PHA en peso) se comparan con aquellas del PLA puro (5040D de Natureworks) que se designa como control. La composición de PHA de estas formulaciones de mezcla se enumera en la tabla que sigue. Las propiedades mecánicas de interés particular fueron el estiramiento a la tracción hasta la rotura y la tenacidad a la tracción. Las formulaciones 1 a 4 fueron mezclas de PLA/PHA 70/30 combinadas en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz usando el siguiente perfil de temperatura: 190 / 190 / 190 / 180 / 180 / 180 / 175 / 175 / 165 / 165 (°C). El mezclado se llevó a cabo a una velocidad de tornillo de 150 rpm y una tasa de aproximadamente 0,01134 kg/s (90 lbs/h). Para estas mezclas, la presión de fusión se observó en el intervalo de 5,92949-8,135814 MPa (860-1180 psi). La Tabla 1 resume las cuatro composiciones de formulación y los resultados de las pruebas de tracción.

Tabla 1. Resumen de formulaciones de mezcla de PLA/PHA 70/30 con 0 y 25-33% fase de goma de PHA y sus propiedades de tracción.

	Control	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4	
Composición de mezcla						
PLA	100	70	70	70	70	
PHA A 0% fase de goma	0	30	0	0	0	
PHA B 0% fase de goma	0	0	30	0	0	
PHA C 25-33% fase de goma	0	0	0	30	0	
PHA D 25-33% fase de goma	0	0	0	0	30	
Total (% en peso)	100	100	100	100	100	
Propiedades mecánicas						
Módulo (MPa)		2700	2365	2378	1908	1879
Resistencia a la tracción (MPa)		60,8	22,0	19,1	39,4	36,7
Estiramiento a la tracción (%)		4	130	84	215	204
Tenacidad a la tracción (J)		0,05	1,11	0,65	1,65	1,50
PHA A: homopolímero de P3HB PHA B: mezcla de 55-65% P3HB y 35-45% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso 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 PHA D: mezcla de 10-14% P3HB, 46-50% copolímero de P3HB-4HB con 8-14% 4HB en peso y 38-42% copolímero de P3HB-4HB con 25-33% 4HB en peso						

Tabla 2. Mejoras relativas del estiramiento a la tracción la tenacidad de las mezclas de PLA/PHA 70/30 con 0 y 25-33% fase de goma.

Propiedades mecánicas relativas*	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Estiramiento a la tracción	33	21	54	51
Tenacidad a la tracción	22	13	33	30
* Propiedad de tracción relativa definida como valor de la mezcla de PLA/valor PLA control.				

Como se muestra en las Tablas 1 y 2, la adición de PHA que contiene 0% fase de goma ya resultó en mejoras considerables en tenacidad para el PLA, es decir un incremento de 21 a 33 veces en el estiramiento a la tracción hasta la rotura y un incremento de 13 a 22 veces en la tenacidad a la tracción. Si bien estas mejoras fueron considerables, no fueron tan significativas como las mejoras descritas para las mezclas de PLA/PBSA en la patente

de EE. UU. núm. 5.883.199. No obstante, como se observa en las Tablas 1 y 2, la adición de un PHA con 25-33% fase de goma al PLA resultó en una mejora incluso mayor, es decir un incremento de. 51 a 54 veces en el estiramiento a la tracción hasta la rotura y un incremento de 30 a 33 veces en tenacidad. El nivel de mejora logrado se observó más significativo en comparación con los valores descritos para las mezclas de PLA/PBSA. Esto indicó que un copolímero de P3HB-4HB con un 25-33% 4HB, de fase de goma totalmente amorfa tuvo un impacto considerablemente más eficiente para el PLA en relación con el homopolímero de P3HB o el copolímero de P3HB-4HB sin fase de goma o PBSA presente.

Ejemplo 2. Preparación de composiciones de PLA/PHA mezcladas en forma reactiva con peróxidos y co-agentes usando los PHA con 25-33% en peso de fase de goma.

La extrusión reactiva de PLA y PHA en presencia de un resto reactivo tal como un peróxido orgánico mejora la interacción entre los dos polímeros, de forma tal que se produce una mezcla incluso más tenaz. Este ejemplo muestra una mezcla de PLA/PHA incluso más tenaz a través del uso del planteamiento de extrusión reactiva.

Las formulaciones de mezcla 6 y 7 en la tabla que sigue son mezclas PLA/PHA que se combinaron en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz usando el siguiente perfil de temperatura: 190 / 190 / 190 / 180 / 180 / 180 / 175 / 175 / 165 / 165 (°C). El mezclado se llevó a cabo a una velocidad del tornillo de 150 rpm y una tasa de aproximadamente 0,01134 kg/s (90 lbs/h). Para estas mezclas, se observó que la temperatura de fusión estaba en el intervalo de 188-192°C y la presión de fusión en el intervalo de 5,37791-7,722128 MPa (780-1120 psi). El PHA empleado en estas mezclas tiene un contenido de fase de goma de 25-33%. Esta fase de goma fue totalmente amorfa con una T_g de aproximadamente -15°C (ver la FIG. 1).

Una cantidad pequeña (aproximadamente 5 por ciento en peso) de un plastificante monomérico (CITROFLEX® A4) también se incluyó en estas mezclas. Si bien la formulación 6 fue simplemente una mezcla física de los componentes, la formulación 7 se preparó en presencia de un peróxido orgánico (TRIGONOX® 131, Akzo Nobel) y co-agente de triacrilato de pentaeritritol (PE3A, Sartomer). Los aditivos de peróxido orgánico/co-agente pueden ayudar a potenciar las interacciones entre las resinas de PLA y PHA y mejorar así incluso más la tenacidad de la mezcla de PLA/PHA.

El PLA control y las mezclas se moldearon por compresión de gránulos a placas que tenían aproximadamente 0,2 mm de espesor, usando una temperatura de moldeo de aproximadamente 200°C. Los gránulos se mantuvieron a 200°C durante aproximadamente un minuto en la moldeadora de compresión antes de enfriarse hasta temperatura ambiente. Las propiedades de tracción de estas placas se midieron usando un instrumento Instron 3345 de acuerdo con la norma ASTM D882 a una velocidad de aproximadamente 51 mm/min a temperatura ambiente. Estas propiedades se resumen en la tabla que sigue:

Tabla 3. Resumen de formulaciones de PLA/PHA (con 25-33% fase de goma) mezcladas por fusión en forma reactiva y sus propiedades de tracción.

	PLA Control	Formulación 6	Formulación 7	
Composición de la mezcla				
PLA	100	65	65	
PHA C	0	30	30	
CITROFLEX® A4	0	5	4,6	
TRIGONOX® 131	0	0	0,2	
Coagente PE3A	0	0	0,2	
Total (% en peso)	100	100	100	
Propiedades mecánicas				
Módulo (MPa)		2700	1808	1724
Resistencia a la tracción (MPa)		60,8	29,6	38,5
Estiramiento a la tracción (%)		4	181	237
Tenacidad a la tracción (J)		0,05	1,10	1,74
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				

El estiramiento a la tracción hasta la rotura y la tenacidad a la tracción (área debajo de la curva de esfuerzo-deformación) son los indicadores que se usaron para evaluar la tenacidad del PLA control y de las distintas mezclas. La tabla anterior muestra que con la mezcla reactiva, la resistencia a la tracción y la tenacidad mejoran más en comparación con la mezcla de PHA/PLA no sometida a reacción. La tabla que sigue enumera la mejora relativa (propiedad de la mezcla en cuestión dividida por la misma propiedad del PLA control) en estas mediciones de tenacidad para las mezclas en cuestión.

Tabla 4. Mejoras relativas de estiramiento a la tracción y tenacidad de la mezcla de PLA/PHA con 25-33% fase de goma mezclada por fusión en forma reactiva.

Propiedades mecánicas relativas*	Formulación 3	Formulación 6	Formulación 7
Estiramiento a la tracción	54	45	59
Tenacidad a la tracción	33	22	35

*Propiedad de tracción relativa definida como el valor de la mezcla de PLA/valor del PLA control.

Las mejoras de tenacidad, en relación con el PLA puro, fueron significativas para la formulación 6 que contenía PHA con 25-33% fase de goma y 5% en peso CITROFLEX® A4 como plastificante. En comparación a los resultados de la Tabla 1 para la formulación 3 (PHA C), la adición de 5% éster de citrato pareció disminuir el estiramiento hasta la rotura por ~ 16% y la tenacidad por ~ 33% como se muestra en la Tabla 4. No obstante, la tenacidad y el estiramiento mejoraron según lo observado para la formulación 7 mezclando en forma reactiva con el peróxido orgánico/aditivos co-agentes. Esta mejora frente a la formulación de mezclado no reactiva (incremento de 31% en estiramiento y 60% en tenacidad) se atribuyó a las interacciones sinérgicas entre el PLA y el PHA durante su mezclado por fusión reactivo.

Ejemplo 3. Preparación de composiciones de PLA/PHA mezcladas en forma reactiva con peróxidos, co-agentes y poliéster dendrítico usando PHA con 25-33% fase de goma.

Este ejemplo demuestra la eficacia del mezclado por reacción reactivo de PLA y PHA, que resulta en una mezcla que es incluso más tenaz que la referencia de PLA/PBSA.

Las formulaciones de mezcla 8, 9 y 10 que se muestran en la Tabla 5 fueron mezclas de PLA/PHA 70/30 combinadas en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 16 mm PRISM usando el siguiente perfil de temperatura: 200 / 200 / 190 / 190 / 180 / 180 / 170 / 170 (°C). La mezcla se llevó a cabo a una velocidad del tornillo de 150 rpm. El PHA empleado en estas mezclas contenía PHA con 25-33% fase de goma. La fase de goma era totalmente amorfa con una T_g de aproximadamente -15°C (ver FIG 1). Se incluyó también una cantidad pequeña de un plastificante monomérico (CITROFLEX® A4) en estas mezclas. Si bien la formulación 8 fue simplemente una mezcla física de los componentes, las formulaciones 9 y 10 se prepararon en presencia de un peróxido orgánico, que puede potenciar las interacciones entre el PLA y el PHA. Para la formulación 10, se incluyó además un poliéster dendrítico altamente ramificado (BOLTRON™ H20, Perstorp) con más de 10 grupos hidroxilo primarios para ver el efecto de la tenacidad a la tracción final del PLA/PHA.

El PLA control y las mezclas se moldearon por compresión de gránulos a placas que tenían un espesor de aproximadamente 0,2 mm usando una temperatura de moldeo de aproximadamente 200°C. Los gránulos se mantuvieron a 200°C durante aproximadamente un minuto en la moldeadora por compresión antes de enfriarse hasta temperatura ambiente. Las propiedades de tracción de estas placas se midieron luego usando un instrumento Instron 3345 de conformidad con la norma ASTM D882 a una velocidad de aproximadamente 51 mm/min a temperatura ambiente. En la Tabla 5 que sigue se expone un resumen de las propiedades de tracción:

Tabla 5. Resumen de PLA/PHA con formulaciones mezcladas por fusión en forma reactiva con 25-33% fase de goma y sus propiedades de tracción.

	PLA Control	Formulación 8	Formulación 9	Formulación 10
Composición de la mezcla				
PLA	100	65	65	65
PHA C	0	30	30	30
CITROFLEX® A4	0	5	4,6	2,6
TRIGONOX® 131	0	0	0,2	0,2
Co-agente PE3A	0	0	0,2	0,2

	PLA Control	Formulación 8	Formulación 9	Formulación 10
Composición de la mezcla				
BOLTRON™ H20	0	0	0	2
Total (% en peso)	100	100	100	100
Propiedades mecánicas				
Módulo (MPa)		2892	1780	1826 1789
Resistencia a la tracción (MPa)		61,5	28,5	38,2 38,1
Estiramiento a la tracción (%)		4	169	206 213
Tenacidad a la tracción (J)		0,04	0,95	1,35 1,45
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				

5 El estiramiento a la tracción hasta la rotura y la tenacidad a la tracción (área debajo de la curva esfuerzo-deformación) son los indicadores utilizados para evaluar la tenacidad del PLA control y de las distintas mezclas. La tabla siguiente enumera la mejora relativa (propiedad de la mezcla en cuestión dividida por la misma propiedad del PLA control) en estas mediciones de tenacidad para las mezclas en cuestión.

Tabla 6. Mejoras relativas de estiramiento a la tracción y tenacidad de 70/30 PLA/PHA con 25-33% fase de goma mezclado por fusión en forma reactiva

Propiedades mecánicas relativas*	Formulación 8	Formulación 9	Formulación 10
Estiramiento a la tracción	42	52	53
Tenacidad a la tracción	24	34	36

* Propiedad de tracción relativa definida como el valor de la mezcla de PLA/valor del PLA control.

10 Las mejoras de tenacidad, en relación con el PLA, fueron significativas para la formulación 8 que contenía PHA con 25-33% fase de goma y 5% en peso de auxiliar de procesamiento CITROFLEX® A4. Como se observa en la Tabla 6, la mejora en el estiramiento y la tenacidad frente a PLA puro con PHA/éster de citrato fase de goma sin mezclado reactivo fue significativa (aumento de 42 veces en el estiramiento hasta la rotura y de 24 veces en tenacidad). No obstante, la adición de plastificante de éster de citrato redujo significativamente la tenacidad general. Después del
15 mezclado reactivo con peróxido orgánico y co-agente, la tenacidad y el estiramiento mejoraron más en relación con el PLA puro incluso con el éster de citrato presente (incremento de 52 veces en el estiramiento y de 34 veces en tenacidad). Esta diferencia fue atribuible a las interacciones sinérgicas entre el PLA y el PHA durante su mezclado por fusión reactivo. El mezclado reactivo con la adición de BOLTRON™ H20, una mezcla de PLA/PHA/peróxido/co-
agente, demostró una mejora marginal en la tenacidad a la tracción en comparación con la mezcla de PLA/PHA/peróxido/co-agente pero todavía significativamente superior que el PLA puro.

20 **Ejemplo 4. Preparación de composiciones de PLA/PHA mezcladas en forma reactiva con peróxido y co-agente usando PHA con 25-33% fase de goma.**

25 En este ejemplo, las mezclas de PLA/PHA con contenido de PLA de 0-95% se prepararon por extrusión reactiva, de modo similar a aquellas formulaciones del Ejemplo 2 anterior. Se preparó un total de once formulaciones de mezcla de PLA/PHA. La Tabla 7 muestra la composición de las formulaciones y los resultados de las pruebas. Se incluyen en la tabla los resultados para una muestra control que estuvo compuesta de 100% en peso PLA sin ningún aditivo ni agentes de ramificación.

30 Se incluyó también en las mezclas una cantidad pequeña (aproximadamente 5 por ciento en peso) de un plastificante monomérico (CITROFLEX® A4). Las formulaciones se prepararon en presencia de un peróxido orgánico (TRIGONOX® 131, Akzo Nobel) y co-agente de triacrilato de pentaeritrol (PE3A, Sartomer). El peróxido orgánico/co-agentes ayudan a potenciar las interacciones entre las resinas de PLA y PHA y mejoran así incluso más la tenacidad de la mezcla PLA/PHA.

Las once formulaciones y una muestra control se procesaron en una extrusora de dos tornillos co-giratorios de 27 mm Leistritz usando el siguiente perfil de temperatura: 190 / 190 / 190 / 180 / 180 / 180 / 175 / 175 / 165 / 165 (°C). El mezclado se llevó a cabo a una velocidad del tornillo de 150 rpm y una tasa de aproximadamente 0,01134 kg/s

(90 lbs/h). El PHA C empleado en estas mezclas contenía un contenido de fase de goma de 25-33% en peso. Esta fase de goma era totalmente amorfa con una T_g de aproximadamente -15°C (ver Figura 1).

5 El PLA control y las mezclas se moldearon por compresión de gránulos a placas, y se midieron las propiedades de tracción de estas placas a temperatura ambiente. También se moldearon por compresión discos a partir de gránulos y se midieron la fuerza de fusión y la viscosidad. La Tabla 7 resume los resultados de las propiedades de tracción y fusión para las mezclas y para el PLA control.

Tabla 7. Resumen de propiedades reológicas de fusión y tracción para las formulaciones de PLA/PHA mezcladas en forma reactiva con PHA con 25-33% fase de goma.

Formulación	11	12	13	14	15	16	17	18	19	20	21	22
PLA (% en peso)	85	75	65	55	45	35	25	15	5	0	95	100
PHA C (% en peso)	10	20	30	40	50	60	70	80	90	95	0	0
CITROFLEX® A4 (% en peso)	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	4,6	0
Peróxido TRIGANOX® 131 (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0
Co-agente PE3A (% en peso)	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0
Total (% en peso)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Propiedades reológicas y mecánicas de fusión												
G' @ 0,25 rad/s (Pa)	3395	1431	1285	1307	1390	877	855	932	679	718	911	184
η^* @ 0,25 rad/s (Pa,s)	23220	12610	10680	10570	10770	7686	7081	7955	6608	7054	14110	9306
Módulo de tracción (MPa)	1877	1605	1379	1485	1026	971	798	663	573	529	2631	2839
Esfuerzo a la tracción hasta la rotura (MPa)	18,8	28,9	29,1	32,3	15,4	18,8	23,8	22,8	19,1	22,7	46,1	54,6
Estiramiento a la tracción (%)	22	197	232	247	157	252	397	468	456	570	5	6
Tenacidad a la tracción (J)	0,17	1,43	1,85	1,89	0,88	1,34	2,06	2,25	2,22	2,71	0,07	0,08
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												

10 Los datos de la Tabla 7 muestran que para PLA solo (Formulaciones 21 y 22), la adición de agentes de ramificación y co-agentes mejoró la fuerza de fusión y la viscosidad de manera significativa. No obstante, las propiedades de tracción, especialmente la tenacidad, no cambiaron de aquella del PLA no ramificado. Cuando se añadió PHA con 25-33% fase de goma, la tenacidad, el esfuerzo hasta la rotura, la fuerza de fusión y la viscosidad mejoraron significativamente. Las FIG 2, 3, 4 y 5 grafican las propiedades de tracción frente al % en peso de PHA C en las mezclas. Se demostró que el módulo en general se redujo de forma monótonica con el % en peso del PHA C añadido al PLA. La tenacidad, el estiramiento y el esfuerzo hasta la rotura demostraron todos una relación PLA/PHA máxima de 65/30 a 55/40 o aproximadamente 32-42% en peso de PHA. Después de aproximadamente 55% en peso de PHA, el estiramiento y la tenacidad comenzaron a aumentar ya que la fase principal pasó a ser el PHA con fase de goma. El esfuerzo hasta la rotura no aumentó en forma monótonica como el estiramiento y la tenacidad. Las propiedades de fusión de las mezclas, por otra parte, parecieron exhibir un máximo en una relación PLA/PHA de 85/10 o 10,5% PHA. Los resultados demuestran que dependiendo de las propiedades deseadas de la mezcla final, pueden ser necesarias distintas relaciones de PLA/PHA.

25 Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican de la manera más precisa posible. Cualquier valor numérico, no obstante, contiene en forma inherente errores que resultan necesariamente de la desviación típica hallada en sus respectivas mediciones de pruebas subyacentes. Asimismo, cuando se exponen intervalos numéricos en este documento, estos intervalos incluyen los valores extremos mencionados (es decir, se pueden emplear los valores extremos). Cuando se utilizan en este documento porcentajes en peso, los valores numéricos indicados son relativos al peso total.

5 Además, se ha de entender que cualquier intervalo numérico mencionado en este documento tiene como fin incluir a todos los sub-intervalos englobados allí. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" tiene como fin incluir a todos los sub-intervalos entre (e incluido) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10. Los términos "un" "una" o "uno" tal como se emplean en esta memoria tienen como fin incluir "por lo menos uno" o "uno o más", a menos que se indique algo distinto.

A menos que se defina algo distinto, todos los términos técnico-científicos utilizados en este documento tienen el mismo significado que entiende comúnmente el experto en la técnica a la cual pertenece la presente invención.

10 Si bien la presente invención se ha expuesto y descrito particularmente con referencia a sus realizaciones preferidas, el experto en la técnica ha de entender que se pueden efectuar diversos cambios en la forma y los detalles sin desviarse del alcance de la invención abarcada por las reivindicaciones anejas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende una mezcla de polímero de ácido poliláctico (PLA) y una mezcla de polihidroxicanoato (PHA) de
- 5 poli-3-hidroxi-butarato (PHB), 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 oscila entre 10% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA,
- 10 el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 en la mezcla de PHA oscila entre 5% y 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 oscila entre 5% y 90% en peso del PHA en la mezcla de PHA,
- 15 en donde la mezcla de PHA posee una T_g, según lo medido por calorimetría de barrido diferencial (DSC), entre -5°C y -50°C, y la mezcla de PHA es una mezcla de múltiples fases que tiene una fase de goma amorfa con una T_g, según lo medido por DSC, entre -15°C y -40°C que es entre 5% en peso y 45% en peso del PHA total en la composición.
2. La composición según la reivindicación 1, en donde: la mezcla de PHA tiene una fase de goma con un grado de cristalinidad entre 0% y 5%; y/o
- 20 la mezcla de PHA de múltiples fases comprende tres fases.
3. La composición según la reivindicación 1 o 2, en donde la composición comprende además un agente de ramificación, opcionalmente en donde: el agente de ramificación se selecciona entre: peróxido de dicumilo, peroxicarbonato de t-amil-2-etilhexilo, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-amil peroxi) hexano,
- 25 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano, 2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, peróxido de benzoílo, peróxido de di-t-amilo, peróxido de t-butil cumilo, n-butyl-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, etil-3,3-di(t-butilperoxi)butirato, 2,2-di(t-amilperoxi)propano, etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato, t-butilperoxi-acetato, t-amilperoxiacetato, t-butilperoxibenzoato, t-amilperoxibenzoato y di-t-butildiperoxifalato o combinaciones de estos,
- 30 y/o la concentración del agente de ramificación oscila entre 0,001% y 0,5% en peso de la composición de la mezcla.
4. La composición según la reivindicación 3, en donde la composición comprende además un co-agente para someter a reacción con la composición de mezcla de polímero, opcionalmente en donde: el co-agente es dialil ftalato, pentaeritritol tetraacrilato, trimetilolpropano triacrilato, pentaeritritol triacrilato, dipentaeritritol pentaacrilato, dietilen glicol dimetacrilato, bis (2-metacriloxietil) fosfato o sus combinaciones;
- 35 el co-agente es pentaeritritol triacrilato o dietilenglicol dimetacrilato; o el co-agente es un polímero epoxi-funcional estireno-acrílico, un copolímero epoxi-funcional acrílico, un copolímero de poliolefina epoxi-funcional, un oligómero que comprende un grupo glicidilo con una cadena lateral epoxi funcional, un poli(etilen-glicidil metacrilato-co-metacrilato) epoxi funcional o un aceite epoxidizado o sus combinaciones.
- 40 5. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende un agente nucleante tal como negro de carbón, ácido cianúrico, uracilo, timina, talco de mica, sílice, nitrato de boro, nitrato de bario, arcilla, carbonato cálcico, ácido silícico sintetizado y sales, sales de metal de organofosfatos y caolina o sus combinaciones.
6. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en donde:

- el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3-hidroxi butirato (3HB) y 4-hidroxi butirato (4HB) con un % en peso de 4HB de 25% a 50% en la composición de PHA;
- el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 40 en la composición de PHA;
- 5 el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 35% en la composición de PHA;
- el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3HB y 3-hidroxi hexanoato (3HH) con un % en peso de 3HH de 25% a 50% en la composición de PHA;
- 10 el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3HB y 5-hidroxi valerato (5HV) con un % en peso de 5HV de 25% a 60% en la composición de PHA; o
- el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3HB y 3-hidroxi octoato (HO) con un % en peso de HO de 15% a 60 % en la composición de PHA.
7. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde:
- el PHA comprende una fase de goma amorfa que no tiene punto de fusión;
- 15 la cantidad de PHA en la composición de polímero es 1% a 50% en peso de la composición total;
- la cantidad de PHA en la composición de polímero es 10% a 40% en peso de la composición total;
- la cantidad de PHA en la composición de polímero es 20% a 30% en peso de la composición total;
- el peso molecular promedio en peso de la fase de goma o la fase de goma amorfa oscila entre 100.000 y 600.000 daltons; y/o
- 20 la composición comprende además uno o más aditivos.
8. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que además comprende uno o más aditivos en donde el aditivo se selecciona entre plastificantes, aclarantes, agentes nucleantes, estabilizantes térmicos u oxidativos, cargas inorgánicas, agentes antideslizantes, comptabilizadores, agentes bloqueantes o una combinación de estos, opcionalmente en donde el compatibilizador es anhídrido maleico.
- 25 9. La composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que además comprende un poliéster dendrítico o híper-ramificado.
10. La composición según la reivindicación 1, en donde el PHA comprende una fase de goma amorfa que tiene 3HB y 4HB con un % en peso de 4HB de 25% a 50% en la composición de PHA, y la composición comprende además 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, dietilenglicol dimetacrilato y uno o más aditivos seleccionados entre plastificantes, aclarantes, agentes nucleantes, estabilizantes térmicos u oxidativos, cargas inorgánicas, agentes antideslizantes, compatibilizadores y agentes bloqueantes.
- 30 11. Un laminado de múltiples capas que comprende por lo menos una capa de película que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, opcionalmente en donde la película tiene un espesor de 1 a 2 micrómetros.
- 35 12. Un artículo hecho con el laminado según la reivindicación 11, en donde la película tiene un espesor de 1 a 2 micrómetros.
13. Un método para preparar una composición de mezcla de polímero de ácido poliláctico (PLA)/polihidroxi alcanoato (PHA), que comprende mezclar con fusión la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, formando así una composición polimérica de PLA y PHA.
- 40 14. Un método para preparar una composición de polímero de mezcla de ácido poliláctico (PLA)/polihidroxi alcanoato (PHA), que comprende someter a reacción con fusión una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde una fase de la mezcla de copolímero de PHA es una fase totalmente amorfa con una Tg debajo de 20°C, según lo medido con DSC, y está entre 5-45% del PHA total, formando de este modo una composición polimérica ramificada de PLA y PHA con mejor tenacidad a la tracción y estiramiento.
- 45 15. Una película que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, opcionalmente en donde la película posee mejor estiramiento y tenacidad a la tracción de acuerdo con ASTM D822 en relación con una película de mezcla de polímero de PLA/PBSA correspondiente.

16. Un artículo que comprende la composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, opcionalmente en donde el artículo tiene 31% a 58% más de estiramiento a la tracción con 21 a 35% más de tenacidad a la tracción que un artículo de polímero correspondiente que consiste solamente en polímero de PLA.

5 17. La composición según la reivindicación 1, en donde el PHA es un copolímero de PHA de múltiples fases de 34-38% poli-3-hidroxibutirato (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, que además comprende 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, dietilenglicol dimetacrilato y uno o más aditivos seleccionados entre plastificantes, aclarantes, agentes nucleantes, estabilizantes térmicos u oxidativos, cargas inorgánicas, agentes antideslizantes, compatibilizadores y agentes bloqueantes.

10

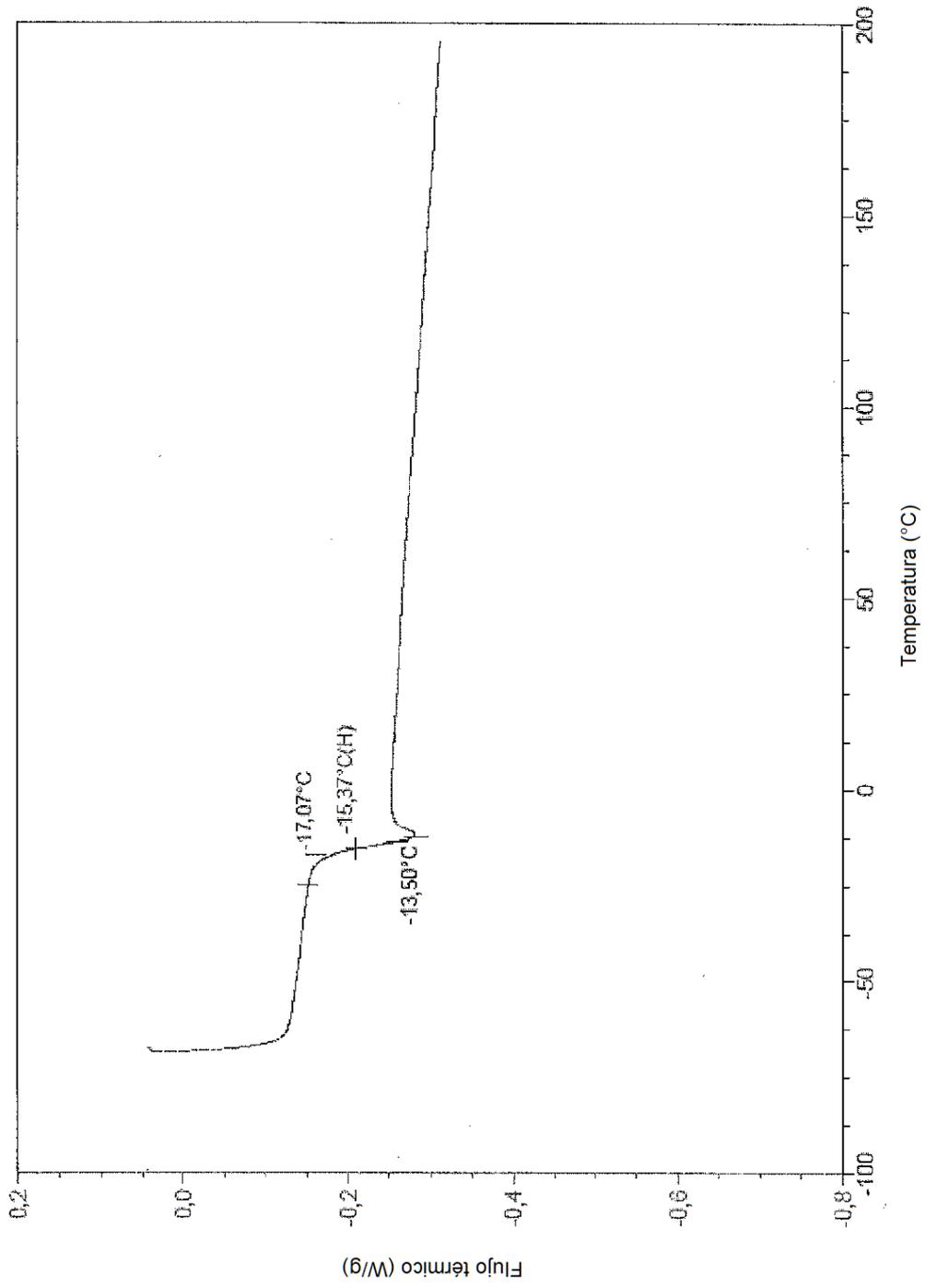


FIG.1

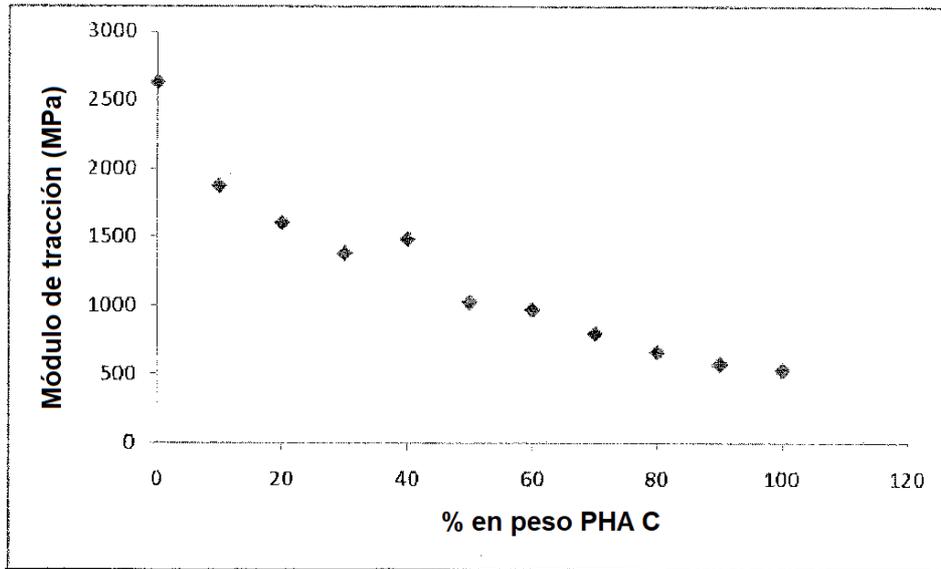


FIG. 2

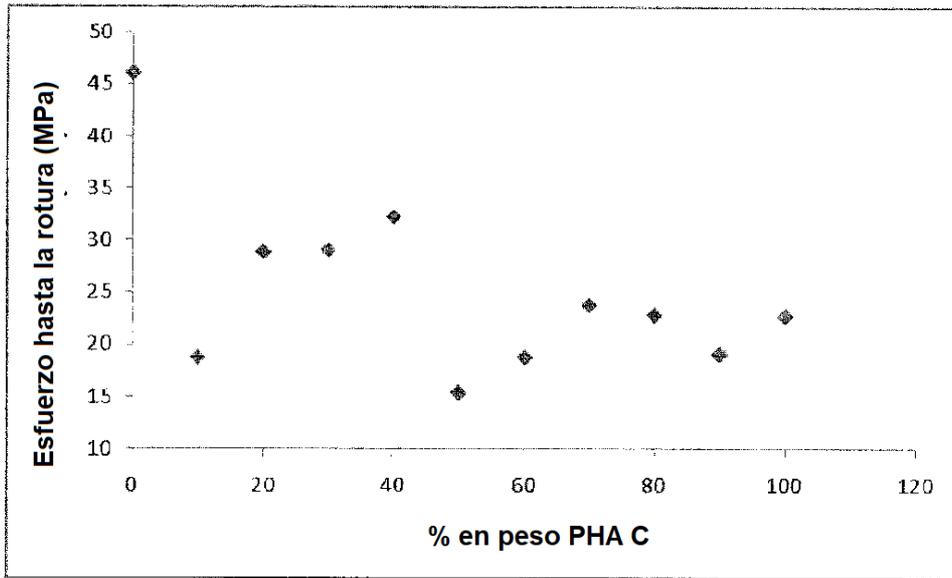


FIG. 3

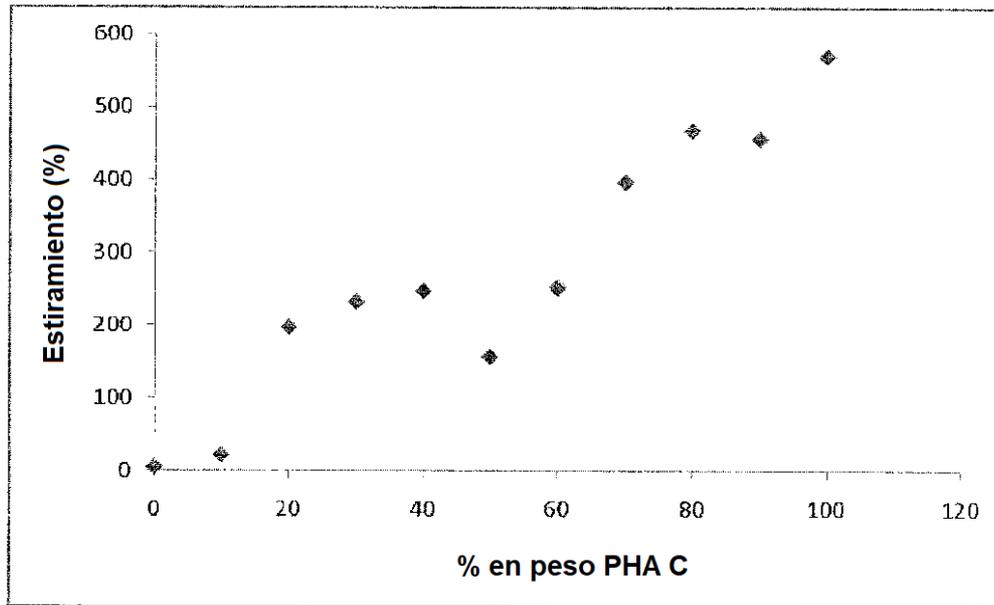


FIG. 4

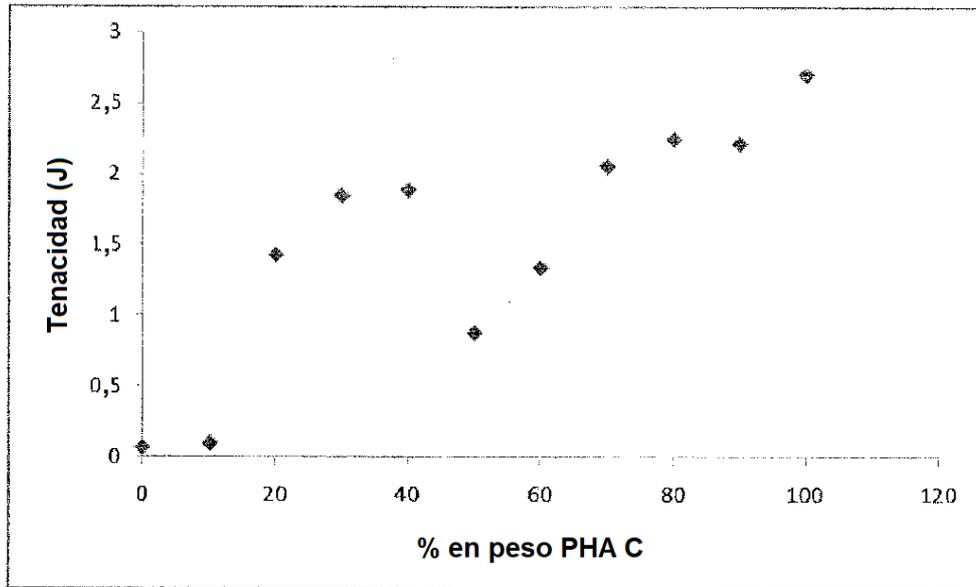


FIG. 5