

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 769 281**

51 Int. Cl.:

C08L 67/04	(2006.01)
C08L 31/04	(2006.01)
C08L 29/04	(2006.01)
C08G 63/06	(2006.01)
C08F 18/08	(2006.01)
C08G 81/02	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.08.2010 PCT/US2010/047014**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **17.03.2011 WO11031558**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.08.2010 E 10815895 (7)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 2470605**

54 Título: **Composiciones de polihidroxicanoato endurecido**

30 Prioridad:

27.08.2009 US 237368 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WHITEHOUSE, ROBERT, S.

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 769 281 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

Composiciones de polihidroxicanoato endurecido

Solicitud relacionada

5 La presente invención según las reivindicaciones 1 a 19 se refiere a un método para formar una composición biodegradable, a un artículo que comprende la composición obtenible por ese método y a un procedimiento que comprende formar ese artículo.

Antecedentes de la invención

10 Existe cada vez más interés industrial en los plásticos biodegradables como reemplazo o complemento de plásticos no biodegradables en una amplia gama de aplicaciones y, en particular, para aplicaciones de embalaje. Una clase de polímeros biodegradables consiste en los polihidroxicanoatos (PHA). Estos polímeros se sintetizan con microbios del suelo para uso como material de almacenamiento intracelular. Los artículos hechos a partir de polímeros en general son reconocidos por los microbios del suelo como fuente de alimento. Por lo tanto, ha habido mucho interés en el desarrollo comercial de estos polímeros, particularmente para artículos de consumo desechables. En la actualidad, no obstante, los PHA han experimentado una disponibilidad comercial limitada, con solamente el copolímero poli(3-hidroxicbutirato-co-3-hidroxicvalerato) (PHBV) disponible en cantidades apreciables.

15 Si bien varios PHA son capaces de procesarse en equipos de procesamiento convencionales, se han encontrado muchos problemas con los polímeros. Estos incluyen falta de procesabilidad en algunas situaciones que pueden limitar las aplicaciones comerciales disponibles para uso del polímero; el peso molecular puede ser difícil de mantener. Además, las cinéticas de cristalización del polímero se entienden poco, y a menudo se requieren tiempos prolongados del ciclo durante el procesamiento de estos polímeros, lo que limita más su aceptación comercial.

20 Las composiciones de PHA que contienen altos niveles de monómero de 3-hidroxicbutirato pueden tener limitaciones físicas tales como fragilidad y cuestiones de estabilidad térmica a las temperaturas del procesamiento de fundición (p. ej., aquellas temperaturas utilizadas en moldeo por inyección, extrusión de láminas y conversión de película soplada), y los productos resultantes pueden no tener un grado aceptable de dureza para muchas aplicaciones. Por lo tanto, existe la necesidad de composiciones de PHA endurecido. La publicación internacional WO 2010/043648, titulada "Mixtures for producing biodegradable aliphatic polyester-based molded bodies and for producing polymer powders that can be re-dispersed in water", se publicó el 22 de abril de 2010. Las solicitudes de patentes estadounidenses núm. US 2006/147412 A1 (titulada "Polymers containing poly(hydroxyalkanoates) and agents for use with medical articles and methods of fabricating the same"), US 2007/213466 A1 (titulada "Toughened poly(hydroxyalkanoic acid) compositions") y US 2008/071018 A1 (titulada "Toughened Poly(hydroxyalkanoic acid) Compositions") se publicaron el 6 de julio de 2006, el 13 de septiembre de 2007 y el 20 de marzo de 2008, respectivamente.

Compendio de la invención

35 La composición de resina de polihidroxicanoato endurecido puede comprender (A) homopolímeros y copolímeros de polihidroxicanoato, y mezclas de estos, y (B) un componente endurecedor que comprende un homopolímero o copolímero de vinil acetato y un monómero y opcionalmente alcohol polivinílico.

Concretamente, el componente endurecedor comprende un homopolímero de acetato de vinilo o un copolímero de acetato de vinilo hechos a partir de acetato de vinilo y por lo menos un monómero seleccionado entre:

- (a) etileno;
- 40 (b) ésteres (met)acrílicos (por ejemplo, uno o más ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen entre 1 y 15 átomos de carbono, p. ej., metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, n-butil acrilato, n-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, norbornil acrilato);
- (c) vinil ésteres que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico (p. ej., vinil propionato, vinil laurato, vinil ésteres de ácidos carboxílicos alfa-ramificados que tienen entre 9 y 13 átomos de carbono);
- 45 (d) monómero que contiene grupos carboxilo seleccionados del grupo de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y sus sales;
- (e) glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida y vinilpirrolidona; y
- (f) alcohol vinílico.

50 El componente endurecedor puede opcionalmente comprender alcohol polivinílico que tiene aproximadamente 60 % a aproximadamente 99,8 % grado de hidrólisis.

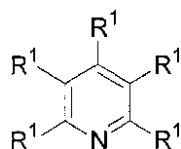
- Una composición puede incluir: (a) entre 50 por ciento en peso y 99,8 por ciento en peso de polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica, y (b) entre 0,2 por ciento en peso y 50 por ciento en peso de un componente endurecedor (componente de endurecimiento). El componente endurecedor incluye un polímero de acetato de vinilo que comprende 60 por ciento a 100 por ciento en peso de monómero de acetato de vinilo, en donde el resto está conformado por al menos lo siguiente: (i) hasta aproximadamente 14 por ciento en peso de etileno; (ii) ésteres (met)acrílicos; (iii) vinil ésteres que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico; (iv) un monómero que contiene un grupo carboxilo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y sus sales; y (v) glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida o vinilpirrolidona; y (vi) alcohol vinílico.
- En las reivindicaciones 1 a 14, se da a conocer un método para formar una composición polimérica biodegradable, que comprende combinar: a) un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) producido en forma biológica; b) un componente endurecedor que comprende un polímero de acetato de vinilo que comprende un monómero de acetato de vinilo en una cantidad que oscila entre 60 por ciento y 100 por ciento en peso del polímero de acetato de vinilo y el resto de por lo menos uno de los siguientes: (i) etileno hasta aproximadamente 14 por ciento en peso del polímero de acetato de vinilo; (ii) ésteres (met)acrílicos; (iii) vinil ésteres que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico; (iv) un monómero que contiene un grupo carboxilo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y sus sales; (v) glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida y vinil pirrolidona; y (vi) alcohol vinílico; y c) un agente nucleante; y el mezclado fundido de los componentes individuales para producir una mezcla homogénea, en donde el método se lleva a cabo en presencia de un peróxido que reacciona con el PHA.
- En determinadas realizaciones, el componente del polímero de polihidroxialcanoato está en la forma de un polvo de tamaño de partícula fino y el componente de acetato de polivinilo está en la forma de una emulsión, los componentes se combinan en un procedimiento acuoso antes de eliminar el agua en forma térmica.
- También se dan a conocer en este documento artículos hechos a partir de las composiciones de la invención. El artículo es una película, lámina (incluidas láminas de múltiples capas), molde, fibra, filamento, varilla, tubo, botella, bolita o espuma. El artículo se forma moldeando, extruyendo o soplando la composición.
- También se da a conocer un procedimiento para formar un artículo a partir de las composiciones descritas en este documento, y los artículos hechos a partir del procedimiento.
- En cualquiera de las composiciones, métodos, procedimientos o artículos descritos en este documento, los ésteres (met)acrílicos son ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen entre 1 y 15 átomos de carbono, p. ej., metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, n-butil acrilato, n-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, norbornil acrilato). Los ésteres de vinilo son aquellos que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico (p. ej., vinil propionato, vinil laurato, vinil ésteres de ácidos carboxílicos alfa-ramificados que tienen entre 9 y 13 átomos de carbono).
- En determinadas realizaciones, el polímero de acetato de vinilo es un homopolímero de acetato de vinilo. El copolímero de acetato de vinilo puede incluir un copolímero de acetato de vinilo que tiene entre aproximadamente 99 y 84 por ciento en peso de acetato de vinilo y entre aproximadamente 1 y 16 por ciento en peso de comonómeros de etileno y acrilato. En otras realizaciones, el polímero de acetato de vinilo se produce por polimerización por emulsión.
- El componente endurecedor puede además incluir hasta aproximadamente 15 por ciento en peso de un alcohol polivinílico que tiene entre aproximadamente 60 y 99,8 por ciento en peso de grado de hidrólisis. El alcohol polivinílico puede incluir entre 1 y 99 por ciento en peso de un homopolímero de acetato de polivinilo y entre 99 y 1 por ciento en peso de un copolímero de acetato de vinilo o mezcla de copolímero. El alcohol polivinílico puede tener un peso molecular de aproximadamente 10.000 Daltons a aproximadamente 1.000.000 Daltons. El componente de alcohol polivinílico puede ser soluble en agua fría o soluble en agua caliente.
- En cualquiera de las composiciones, métodos, procedimientos o artículos descritos en este documento, el componente de polímero de polihidroxialcanoato puede estar en la forma de un polvo de tamaño de partícula fino, y el componente de acetato de polivinilo puede estar en la forma de una emulsión, los componentes se combinan en un procedimiento acuoso antes de eliminar el agua en forma térmica.
- En cualquiera de las composiciones, métodos, procedimientos o artículos descritos en este documento, entre aproximadamente 5 y aproximadamente 95 por ciento en peso de la composición es un polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica. En determinada realización, el polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica está ramificado.
- En determinadas realizaciones, el polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica es un homopolímero de poli(3-hidroxiбутирато), un poli(3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато), un poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато), un poli(3-hidroxiбутирато-co-5-hidroxiуалерато) o un poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуексаоато). El polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica puede ser un homopolímero de poli(3-hidroxiбутирато), un poli(3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxiбутирато, un poli(3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxiуалерато, un poli(3-hidroxiбутирато-co-5-hidroxiуалерато)

5 % a 50 % contenido de 5-hidroxivalerato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) mezclado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxiacetato mezclado con b) poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxiacetato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxiacetato mezclado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxiacetato mezclado con b) poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxiacetato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxiacetato mezclado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene un contenido de 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxiacetato mezclado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxiacetato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxiacetato mezclado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con 20 % a 50 % 5-hidroxiacetato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); o a) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxiacetato mezclado con b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxiacetato y el peso del polímero a) puede ser 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b).

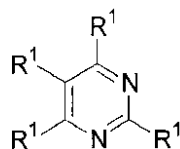
Incluso en otras realizaciones, el peso del polímero a) es 20 % a 60 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b) y el peso del polímero b es 40 % a 80 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b).

En otra realización, el polihidroxiacetato producido en forma biológica se mezcla además con el polímero c) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con 20 % a 50 % contenido de 4-hidroxiacetato. El polihidroxiacetato producido en forma biológica puede además mezclarse con c) un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxiacetato. El polihidroxiacetato producido en forma biológica se mezcla además con c) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con 5 % a 50 % contenido de 3-hidroxiacetato. En otras realizaciones, el peso del polímero c) es 5 % a 95 % del peso del polímero combinado del polímero a), polímero b) y polímero c). El peso del polímero c es 5 % a 40 % del peso del polímero combinado del polímero a), polímero b) y polímero c).

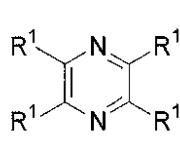
En determinadas realizaciones, se incluye un agente nucleante en las composiciones, métodos, procedimientos o artículos descritos en este documento. El agente nucleante se selecciona entre ácido cianúrico, negro de carbón, mica, talco, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado o su sal, una sal metálica de organofosfatos. El agente nucleante puede incluir aluminio hidroxido difosfato o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno puede ser piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol. El agente nucleante puede tener una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en:



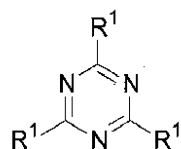
Fórmula 1



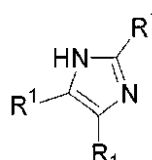
Fórmula 2



Fórmula 3



Fórmula 4



Fórmula 5

y



Fórmula 6,

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. El agente nucleante es ácido cianúrico.

En cualquiera de las realizaciones descritas, el polímero es un polihidroxicanoato. En realizaciones particulares, el polímero es un polímero de polihidroxicanoato ramificado.

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

10 Descripción detallada de la invención

La presente invención describe, según las reivindicaciones 1 a 14, un método para formar una composición polimérica biodegradable.

Por ejemplo, las composiciones de resina de polihidroxicanoato endurecido pueden comprender (A) homopolímeros y copolímeros de polihidroxicanoato, y mezclas de estos, y (B) un componente endurecedor que comprende un homopolímero o copolímero de acetato de vinilo y por lo menos uno de los siguientes monómeros: etileno, ésteres (met)acrílicos (ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen 1 a 15 átomos de carbono, p. ej., metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, n-butil acrilato, n-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, norbornil acrilato), ésteres de vinilo que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico (p. ej., vinil propionato, vinil laurato, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alfa-ramificados que tienen entre 9 y 13 átomos de carbono), monómeros que contienen grupos carboxilo (p. ej., ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y sus sales), glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida y vinil pirrolidona, y alcohol vinílico (vi).

El componente endurecedor puede opcionalmente comprender alcohol polivinílico que tiene entre aproximadamente 60 % y aproximadamente 99,8 % de grado de hidrólisis.

Los métodos para preparar dichas composiciones también se dan a conocer en este documento.

Por ejemplo, la composición de polihidroxicanoato endurecido puede incluir (i) aproximadamente 50 a aproximadamente 99,8 por ciento en peso de homopolímero o copolímero de polihidroxicanoatos, o mezclas de estos, y (ii) aproximadamente 0,2 a aproximadamente 50 por ciento en peso de un modificador de impacto que comprende un polímero de acetato de vinilo que comprende entre aproximadamente 60 por ciento en peso y aproximadamente 100 por ciento en peso de monómero de acetato de vinilo y el resto acrilato, ácidos de metacrilato vinilo y ésteres de vinilo que tienen entre 2 y aproximadamente 15 átomos de carbono en la cadena lateral. La composición de polihidroxicanoato endurecido puede además incluir aproximadamente 0 a 15 por ciento en peso de un alcohol polivinílico que tiene entre aproximadamente 60 por ciento en peso y aproximadamente 99,8 % de grado de hidrólisis.

En otro aspecto de la invención, la composición de polihidroxicanoato endurecido incluye aproximadamente 55 a aproximadamente 95 por ciento en peso de homopolímero o copolímero de polihidroxicanoatos, o mezclas de estos, aproximadamente 60 a aproximadamente 90 por ciento en peso de homopolímero y copolímero de polihidroxicanoatos o mezclas de estos, aproximadamente 70 a aproximadamente 99 por ciento en peso de homopolímeros o copolímeros de polihidroxicanoatos o mezclas de estos, o aproximadamente 75 a aproximadamente 85 por ciento en peso de homopolímero y copolímero de polihidroxicanoatos o mezclas de estos

En determinadas realizaciones, la composición se prepara mezclando por fusión los componentes individuales para producir una mezcla homogénea. La mezcla puede luego usarse para convertir partes fabricadas mediante operaciones de moldeo por inyección, extrusión de láminas y perfiles, extrusión de fibras, extrusión de películas fundidas, extrusión de películas sopladas, termoformado, formado al vacío, moldeo por soplado y rotomoldeo. Para aplicaciones de película, la composición de la invención puede ser la película completa o una o más capas en una estructura compuesta de co-extrusora de múltiples capas. Alternativamente, las composiciones endurecidas pueden formar diferentes capas dentro de un laminado coextruido, en donde cada capa tiene una composición ligeramente diferente.

En ciertos aspectos, el laminado puede tener 1-15 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 aproximadamente 10 micrómetros a aproximadamente 100 micrómetros, por ejemplo 10-50 micrómetros, 20-60 micrómetros, 25-75 micrómetros. Cada capa individual puede tener de 1 a 2 micrómetros, 1-5 micrómetros, 2-4 micrómetros, 2-5 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.

Alternativamente, las composiciones de polihidroxialcanoato endurecido se forman combinando el componente de polihidroxialcanoato en polvo o finamente triturado en el componente de acetato de vinilo. El sistema de polímero de acetato de vinilo está presente como una emulsión o dispersión en agua o disolvente. La emulsión o dispersión resultante luego se funde en una película o lámina, se seca para eliminar el agua o el disolvente y luego se funde con calor para homogeneizar fundiendo los componentes individuales.

En otras realizaciones, las composiciones de polihidroxialcanoato endurecido incluyen también aditivos. Por ejemplo, en determinadas realizaciones se incluyen uno o más aditivos como plastificantes, lubricantes de proceso y estabilizadores térmicos, cargas, agentes de refuerzo y retardantes de llamas. En determinadas composiciones de la invención, entre aproximadamente 1 y aproximadamente 10 por ciento en peso del plastificante monomérico o polimérico (por ejemplo 1, 1,5, 2, 2,5, 3, 3,5, 4, 4,5, 5,5,5, 6, 6,5, 7, 7,5, 8, 8,5, 9, 9,5 o 10 por ciento en peso); entre aproximadamente 0,1 y aproximadamente 5 por ciento en peso de lubricantes de proceso y estabilizadores térmicos (por ejemplo 0,1, 0,2,0,3, 0,4, 0,5, 0,6, 0,7, 0,8, 0,9, 1, 1,1, 1,2, 1,3, 1,4, 1,5, 1,6, 1,7, 1,8, 1,9, 2,0, 2,1, 2,2, 2,3, 2,4, 2,5, 2,6, 2,7, 2,8, 2,9; 3,0, 3,1, 3,2, 3,3, 3,4, 3,5, 3,6, 3,7, 3,8, 3,9, 4,0, 4,1, 4,2, 4,3, 4,4, 4,5, 4,6, 4,7, 4,8, 4,9 o 5 por ciento en peso) entre aproximadamente 3 y aproximadamente 40 por ciento en peso de cargas (por ejemplo entre aproximadamente 4 y aproximadamente 35 por ciento en peso, aproximadamente 5 y aproximadamente 30 por ciento en peso, aproximadamente 6 y aproximadamente 25 por ciento en peso, aproximadamente 7 y aproximadamente 20 por ciento en peso, aproximadamente 8 y aproximadamente 15 por ciento en peso, 10 y aproximadamente 40 por ciento en peso); entre aproximadamente 5 por ciento en peso y aproximadamente 40 por ciento en peso de agentes reforzadores (por ejemplo, aproximadamente entre 10 y aproximadamente 35 por ciento en peso, aproximadamente 15 y aproximadamente 30 por ciento en peso o aproximadamente 18 y aproximadamente 25 por ciento en peso; aproximadamente 0,5 por ciento en peso y aproximadamente 10 por ciento en peso de agentes reforzadores nanocompuestos (por ejemplo, entre aproximadamente 0,75 y aproximadamente 9 por ciento en peso, aproximadamente 1 y aproximadamente 8 por ciento en peso, aproximadamente 2 y aproximadamente 7 por ciento en peso, aproximadamente 3 y aproximadamente 6 por ciento en peso, aproximadamente 4 y aproximadamente 8,5 por ciento en peso, aproximadamente 5 y aproximadamente 7,5 por ciento en peso); y/o aproximadamente 1 y aproximadamente 40 por ciento en peso de retardantes de llamas (por ejemplo entre aproximadamente 2 y aproximadamente 37 por ciento en peso, aproximadamente 3 y aproximadamente 35 por ciento en peso, aproximadamente 4 y aproximadamente 33 por ciento en peso, aproximadamente 5 y aproximadamente 30 por ciento en peso, aproximadamente 6 y aproximadamente 27 por ciento en peso, aproximadamente 7 y aproximadamente 25 por ciento en peso, aproximadamente 8 y aproximadamente 23 por ciento en peso, aproximadamente 9 y aproximadamente 20 por ciento en peso, aproximadamente 10 y aproximadamente 18 por ciento en peso, aproximadamente 12 y aproximadamente 36 por ciento en peso, aproximadamente 15 y aproximadamente 40 por ciento en peso).

Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen, aunque sin limitarse a ello, fibras de vidrio y minerales tales como carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido, talco, wollastonita, trihidrato de alúmina, fibras de madera, cáscara de nuez molida, cáscara de coco y cascarilla de arroz, y similares.

Endurecedores

Los endurecedores son agentes beneficiosos para las mezclas de polihidroxialcanoato, ya que ayudan a procesar por fusión las mezclas de polihidroxialcanoato en una variedad de artículos que tienen mejor nivel de dureza.

El planteamiento típico para endurecer un polímero es añadir un segundo polímero al polímero que se ha de endurecer. El segundo polímero se selecciona para tener una temperatura de transición vítrea típicamente de 20°C a aproximadamente 60°C debajo de aquella del polímero que se ha de modificar (endurecer).

Por ejemplo, la patente de EE. UU. núm. 5.763.532 (Exxon Chemicals) describe el uso de alfaolefinas elásticas para endurecer polipropileno. La patente de EE. UU. núm. 4.977.210 (BASF) hace referencia al uso de polímeros de etileno-propileno como endurecedores para polipropileno. En ambas patentes, la temperatura de transición vítrea del agente endurecedor es sustancialmente inferior a aquella del homopolímero de polipropileno.

La patente de EE. UU. núm. 5.859.137 (du Pont) describe el uso de resinas de ionómero de etileno para proporcionar endurecimiento de la resina de poliamida, mientras que la patente de EE. UU. núm. 5.681.899 (Exxon) menciona el uso de un copolímero halogenado y un componente de caucho para proporcionar mejoras similares. De nuevo, en ambas patentes, el componente endurecedor o la mezcla tiene baja temperatura de transición vítrea en relación al polímero que se ha de endurecer.

La patente de EE. UU. núm. 5.795.938 para BASF describe el uso de un elastómero de estireno-butadieno como endurecedor para poliestireno de cristal, y el componente elastomérico también tiene bajo temperatura de transición vítrea.

5 Los endurecedores y modificadores de impacto para polímeros se han mencionado en la bibliografía. La patente de EE. UU. núm. 7.354.973 para du Pont describe el uso de copolímeros de etileno como endurecedores, específicamente para ácido poliláctico. En la publicación de solicitud de patente de EE. UU. núm. 2009/0191371, se usaron polímeros de etilenacrilato similares como endurecedores para polímeros de polihidroxibutirato. En estas publicaciones, los agentes endurecedores contienen un alto contenido de etileno y en consecuencia bajas temperaturas de transición vítrea. Además, la patente de EE. UU. núm. 7.354.973 para du Pont describe que estos
10 polímeros proporcionan un mecanismo de endurecimiento de dos fases, ya que la claridad del polihidroxialcanoato se deteriora a niveles de adición relativamente bajos. No obstante, estos agentes endurecedores debilitan seriamente la biodegradabilidad del polihidroxialcanoato.

El uso de un polímero con baja Tg como endurecedor, como se describió anteriormente, produce una estructura bifásica, en donde el polímero endurecedor se distribuye dentro de una matriz del polímero que se ha de endurecer.
15 Los esfuerzos se transfieren luego del polímero más frágil al polímero endurecedor.

El homopolímero de acetato de polivinilo (PVAc) no está reconocido como agente endurecedor, puesto que tiene una Tg de 32°C y produce una película frágil por sí mismo. Se pueden producir películas más duraderas a partir de copolímeros de acetato de polivinilo que incluyen monómeros que reducen la temperatura de transición vítrea del copolímero de acetato de vinilo aleatorio. Pero estos tradicionalmente no se consideran endurecedores para resinas de tipo poliéster, nuevamente debido a que sus temperaturas de transición vítrea típicamente son muy superiores a aquellas observadas en tecnologías de endurecimiento tradicionales.
20

El acetato de polivinilo (PVAc) tiene una Tg de aproximadamente +32°C, mientras que el PHA tiene una Tg de aproximadamente +7°C a aproximadamente -30°C. La Tg del PVAc disuade por lo tanto la opción de verlo como posible endurecedor para los PHA en un sistema bifásico típico. Asimismo, PHB y PVAc se describen ambos frecuentemente en forma individual como polímeros frágiles, de modo que uno podría esperar que la mezcla de los dos polímeros proporcionara un material dúctil.
25

Sin embargo, se ha estudiado el PVAc en mezclas con polihidroxibutirato (PHB) y copolímeros de polihidroxibutirato-co-valerato, en términos de su efecto sobre la cristalización de PHB (se sabe que el PHA cristaliza lentamente). Dichos estudios examinaron la miscibilidad de polímeros de acetato de vinilo parcialmente hidrolizados con homopolímeros de PHB y PVAc (también conocidos como polímeros de acetato de vinilo-co-alcohol vinílico) y cómo estas mezclas influyen en la tasa de cristalización del componente de PHB. Estas publicaciones analizan la morfología, el efecto de los componentes de las mezclas sobre la temperatura de transición vítrea y las tasas de cristalización. Ninguna analiza las propiedades mecánicas de dichas mezclas.
30

En general, se descubrió que el PVAc ralentizaba la tasa de cristalinidad del PHB. Por ejemplo, Kulkarni et al. (ANTEC 1995) hallaron que PVAc demoró la tasa de cristalización de PHB, y también la tasa de biodegradación de PHB bajo condiciones de compostación. Concretamente, se inhibió la degradación enzimática de PHB (por *Penicillium funiculosum*). Esto se observó a tasas de solamente 10 % PVAc. También se halló que la inclusión de PVAc reducía la cristalinidad de PHBV (Chiu, H-J.J., 2006, Appl. Polym. Sci. 100:980-988; Hay et al., 2000, Polymer 41:5749-5757).
35

Como se describe en este documento, mezclar el homopolímero o copolímero de PVAc (Tg muy superior a +7°C eg +32°C) con PHA (de aproximadamente a Tg ~ +7°C e inferior) proporciona una mejora del desempeño de endurecimiento del PHA. Esto es inesperado, ya que no sigue el modo de endurecimiento tradicional.
40

Los homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo utilizados en la presente invención preferiblemente se producen por un procedimiento de polimerización por emulsión con alcohol polivinílico como el coloide protector más común, aunque se pueden utilizar estabilizantes no iónicos. Los homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo utilizados en la presente invención pueden tener pesos moleculares que varían entre aproximadamente 10.000 Daltons y aproximadamente 1.000.000 Daltons y contienen entre aproximadamente 0,01 por ciento en peso y aproximadamente 15 por ciento en peso de alcohol polivinílico como el estabilizante coloidal preferido.
45

En determinadas realizaciones, el homopolímero o copolímero de acetato de vinilo contiene aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 12,5 por ciento en peso, aproximadamente 0,75 a aproximadamente 10 por ciento en peso, aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 8,5 por ciento en peso, aproximadamente 1,5 por ciento en peso a aproximadamente 14 por ciento en peso, aproximadamente 2 por ciento en peso, aproximadamente 3 por ciento en peso, aproximadamente 4 por ciento en peso, aproximadamente 5 por ciento en peso, aproximadamente 6 por ciento en peso, aproximadamente 7 por ciento en peso, aproximadamente 8 por ciento en peso, aproximadamente 9 por ciento en peso, aproximadamente 10 por ciento en peso, aproximadamente 11 por ciento en peso, aproximadamente 12 por ciento en peso, aproximadamente 13 por ciento en peso o aproximadamente 14 aproximadamente 3 por ciento en peso, de alcohol polivinílico.
50
55

Los endurecedores de acetato de vinilo incluyen un homopolímero o copolímero de acetato de vinilo y por lo menos uno de los siguientes monómeros: etileno (p. ej., hasta 14 por ciento en peso, por ejemplo aproximadamente 0,1 por ciento en peso a aproximadamente 14 por ciento en peso, aproximadamente 0,5 a aproximadamente 13 por ciento en peso, aproximadamente 1 por ciento en peso a aproximadamente 12 por ciento en peso, aproximadamente 2 por ciento en peso a aproximadamente 11 por ciento en peso, aproximadamente 3 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso), ésteres (met)acrílicos (ésteres de alcoholes no ramificados o ramificados que tienen entre 1 y 15 átomos de carbono, p. ej., metil acrilato, metil metacrilato, etil acrilato, etil metacrilato, propil acrilato, propil metacrilato, n-butil acrilato, n-butil metacrilato, 2-etilhexil acrilato, norbornil acrilato), ésteres de vinilo que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico (p. ej., vinil propionato, vinil laurato, ésteres de vinilo de ácidos carboxílicos alfa-ramificados que tienen entre 9 y 13 átomos de carbono), monómeros que contienen grupos carboxilo (p. ej., ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, y sales de estos), glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida, vinil pirrolidona y alcohol vinílico.

Polihidroxicanoatos (PHA)

Los polihidroxicanoatos son poliésteres biológicos sintetizados por una amplia gama de bacterias genéticamente modificadas y naturales así como también cultivos vegetales genéticamente modificados (Braunegg et al., 1998, J. Biotechnology 65:127-161; Madison y Huisman, 1999, Microbiology and Molecular Biology Reviews, 63:21-53; Poirier, 2002, Progress in Lipid Research 41:131-155). Estos polímeros son materiales termoplásticos biodegradables, producidos a partir de recursos renovables, con el potencial de uso en una amplia gama de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, 1996, CHEMTECH 26:38-44). Las cepas microbianas útiles para producir los PHA incluyen *Alcaligenes eutrophus* (renombrada *Ralstonia eutropha*), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonas*, y organismos genéticamente modificados que incluyen microbios genéticamente modificados tales como *Ralstonia* y *Escherichia coli*.

En general, un PHA se forma por polimerización enzimática de una o más unidades de monómeros dentro de una célula viva. Se han incorporado más de 100 tipos de monómeros distintos 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 láctico, ácido glicólico, 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HB), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HP), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HV), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HH), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HHep), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HO), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HN), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HD), 3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 3HDd), 4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 4HB), 4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 4HV), 5-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 5HV) y 6-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado 6HH). Los monómeros de 3-hidroxiácido incorporados en los PHA son el isómero de (D) o (R) 3-hidroxiácido con la excepción de 3HP que no tiene un centro quiral.

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

En determinadas realizaciones, el PHA de partida es un copolímero (que contiene dos o más unidades de monómeros) en donde los distintos monómeros se distribuyen aleatoriamente en la cadena de polímero. Los ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB3HP), poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (en lo sucesivo denominado PHB4HB), 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).

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

- El homopolímero (en donde todas las unidades monoméricas son idénticas) PHB y los copolímeros de 3-hidroxi-butarato (PHB3HP, PHB4HB, PHB3HV, PHB4HV, PHB5HV, PHB3HHP, en lo sucesivo denominados copolímeros PHB) que contienen 3-hidroxi-butarato y por lo menos un monómero más son de particular interés para producción y aplicaciones. Es útil describir estos copolímeros por referencia a sus propiedades materiales de la siguiente manera. Los copolímeros PHB de tipo 1 típicamente tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 6 °C a -10 °C, y una temperatura de fusión T_M entre 80°C y 180 °C. Los copolímeros PHB de tipo 2 tienen una T_g de -20 °C a -50°C y una T_m de 55 °C a 90°C y se basan en polímeros PHB4HB, PHB5HV con más de 15 % de contenido de 4HB, 5HV, 6HH o sus mezclas. En realizaciones particulares, el copolímero de tipo 2 tiene un componente de fase con una T_g de -15 °C a -45 °C y ninguna T_m .
- 5 Los copolímeros PHB de tipo 1 preferidos que tienen dos unidades monoméricas tienen una mayoría de sus unidades monoméricas que son monómero de 3-hidroxi-butarato en peso en el copolímero, por ejemplo, más de 78 % monómero de 3-hidroxi-butarato. Los copolímeros PHB preferidos para la presente invención son producidos biológicamente a partir de fuentes renovables y se seleccionan del grupo de copolímeros PHB: PHB3HV es un copolímero PHB de tipo 1 en donde el contenido de 3HV oscila entre 3 % y 22 % en peso del polímero y preferiblemente entre 4 % y 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; 16 % 3HV; 17 % 3HV; 18 % 3HV; 19 % 3HV; 20 % 3HV; 21 % 3HV; 22 % 3HV; 23 % 3HV; 24 % 3HV; 25 % 3HV.
- 10 PHB3HP es un copolímero PHB de tipo 1 en donde el contenido de 3HP oscila entre 3 % y 15 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 4 % y 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 donde el contenido de 4HB oscila entre 3 % y 15 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 4 % y 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.
- 20 PHB4HV es un copolímero PHB de tipo 1 en donde el contenido de 4HV oscila entre 3 % y 15 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 4 % y 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 o 20 % a 40 % 4HV.
- 25 PHB5HV es un copolímero PHB de tipo 1 en donde el contenido de 5HV oscila entre 3 % y 15 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 4 % y 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.
- 30 PHB3HH es un copolímero PHB de tipo 1 en donde el contenido de 3HH oscila entre 3 % y 15 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 4 % y 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; 16 % 3HH; 17 % 3HH; 18 % 3HH; 19 % 3HH; 20 % 3HH; 21 % 3HH; 22 % 3HH; 23 % 3HH; 24 % 3HH; 25 % 3HH.
- 35 PHB3HX es un copolímero PHB de tipo 1 en donde el contenido de 3HX está comprendido por 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd, y el contenido de 3HX oscila entre 3 % y 12 % en peso del copolímero, y preferiblemente entre 4 % y 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.
- 40 Los copolímeros 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.
- 45 PHB4HB es un copolímero PHB de tipo 2 en donde el contenido de 4HB oscila entre 20 % y 60 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 25 % y 50 % en peso del copolímero, por ejemplo: 25 % 4HB; 30 % 4HB; 35 % 4HB; 40 % 4HB; 45 % 4HB; 50 % 4HB en peso del copolímero.
- 50 PHB5HV es un copolímero PHB de tipo 2 en donde el contenido de 5HV oscila entre 20 % y 60 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 25 % y 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 PHB de tipo 2 en donde 3HH oscila entre 35 % y 95 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 40 % y 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.
- PHB3HX es un copolímero PHB de tipo 2 en donde el contenido de 3HX está comprendido por 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd, y el contenido de 3HX oscila entre 30 % y 95 % en peso del copolímero y preferiblemente entre 35 % y 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.

- Los PHA para uso en los métodos, composiciones y bolitas descritos en la presente invención se seleccionan entre : PHB o un copolímero PHB de tipo 1; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero 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 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 PHB de tipo 1 con un copolímero PHB de tipo 1 diferente y en donde el contenido del primer copolímero 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 PHB de tipo 1 con un copolímero PHA de tipo 2 en donde el contenido de copolímero PHB de tipo 1 oscila entre 30 % y 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 y un copolímero 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 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 PHB de tipo 2 oscila entre 5 % y 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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 PHB3HP oscila entre 7 % y 15 % en peso del PHB3HP.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 es 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.
- La mezcla de PHA es una mezcla de un copolímero PHB de tipo 1 seleccionado del grupo de PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX con un segundo copolímero PHB de tipo 1 que es distinto del primer copolímero 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 PHB de tipo 1 en la mezcla PHA oscila entre 10 % y 90 % en peso del PHA total en la mezcla.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 2 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 2 es 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 2 es una mezcla de PHB con PHB3HH en donde el contenido de PHB en la mezcla 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.
- La mezcla de PHA de PHB con un copolímero PHB de tipo 2 es 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.
- La mezcla de PHA es una mezcla de PHB con un copolímero PHB de tipo 1 y el copolímero 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 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 PHB de tipo 2 en la mezcla de PHA oscila entre 5 % y 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA.

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

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

La mezcla de PHA es una mezcla descrita en la solicitud de publicación de patente estadounidense núm. 2004/0220355, por Whitehouse, publicada el 4 de noviembre de 2004, que se incorpora a la presente memoria por referencia en su totalidad.

Los sistemas microbianos para producir el copolímero de PHB, PHBV, se describen en la patente de EE. UU. 4.477.654 para Holmes. La solicitud PCT publicada WO 02/08428, por Skraly y Sholl, describe sistemas útiles para producir el copolímero de PHB, PHB4HB. Se han descrito procesos útiles para producir el copolímero de PHB, PHB3HH (Lee et. al., 2000, *Biotechnology and Bioengineering* 67:240-244; Park et al., 2001, *Biomacromolecules* 2:248-254). Los procesos para producir copolímeros de PHB, PHB3HX, han sido descritos por Matsusaki et. al., (2000, *Biomacromolecules* 1:17-22).

Para determinar el peso molecular se pueden usar técnicas tales como cromatografía de permeación en gel (GPC). En la metodología, se utiliza un poliestireno estándar. El 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. En determinadas realizaciones, preferiblemente los PHA generalmente tienen un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100.000 a 700.000. Por ejemplo, el intervalo de peso molecular para copolímeros PHB y PHB de tipo 1 para uso en esta solicitud oscila entre 400.000 Daltons y 1,5 millones Daltons según lo determinado por el método GPC, y el intervalo de peso molecular para polímeros PHB de tipo 2 para uso en la solicitud es 100.000 a 1,5 millones Daltons.

En determinadas realizaciones, el PHA ramificado puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente lineal de aproximadamente 150.000 Daltons a aproximadamente 500.000 Daltons y un índice de polidispersidad de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 8,0. Tal como se emplea en este documento, el peso molecular promedio en peso y el peso molecular promedio en peso equivalente lineal se determinan por cromatografía de permeación en gel, usando por ejemplo cloroformo tal como el eluyente 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 'PM logarítmico frente a volumen de elución'.

Polihidroxialcanoatos ramificados

La expresión "PHA ramificado" se refiere a un 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 puede lograrse por varios métodos. El polímero de polihidroxialcanoato descrito anteriormente puede ramificarse ramificando agentes por reticulación inducida por radicales libres del polímero. En determinada realización, el PHA se ramifica antes de la combinación en el método. En otras realizaciones, el PHA se somete a reacción con peróxido en los métodos de la invención. La ramificación aumenta la fuerza de fusión del polímero. Los polímeros de polihidroxialcanoato se pueden ramificar en cualquiera de las formas descritas 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.

Los polímeros de la invención 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 en inglés el 21 de enero de 2010, y designadas en Estados Unidos.

Agentes de ramificación

Los agentes de ramificación, también llamados iniciadores de radicales libres, para uso en las composiciones y métodos descritos en este documento incluyen peróxidos orgánicos. Los peróxidos son moléculas reactivas y pueden reaccionar con moléculas de PHA lineales o PHA previamente ramificado eliminando un átomo de hidrógeno del esqueleto de polímero, dejando de lado un radical. Las moléculas de PHA que tienen dichos radicales en su esqueleto son libres de combinarse entre sí, creando moléculas de PHA ramificadas. Los agentes de ramificación se seleccionan a partir de cualquier iniciador adecuado conocido en la técnica, como peróxidos, derivados de azo (p. ej., azonitrilos), perésteres y peroxocarbonatos. Dichos peróxidos para uso en la presente invención incluyen, aunque sin limitarse a ello, peróxidos orgánicos, por ejemplo dialquil peróxidos orgánicos tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi) hexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (disponible de Akzo Nobel como TRIGANOX 101), 2,5-

5 dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, di-t-butil peróxido, dicumil peróxido, benzoil peróxido, di-t-amil peróxido, t-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (TAEC), t-butil cumil peróxido, 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-butildiperoxifitalato 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, 3ª Ed., J.Brandrup & E.H. Immergut, John Wiley and Sons, 1989, Ch. 2. También se puede emplear radiación (p. ej., radiación gama o e-haz) para generar la ramificación de PHA.

10 La eficiencia de la ramificación y reticulación del polímero(s) también se puede mejorar en gran medida por la dispersión de peróxidos orgánicos en un agente de reticulación, tal como un plastificante polimerizable (es decir, reactivo). El plastificante polimerizable debe contener una funcionalidad reactiva, como un doble enlace insaturado reactivo, que incrementa la eficiencia de ramificación y reticulación general.

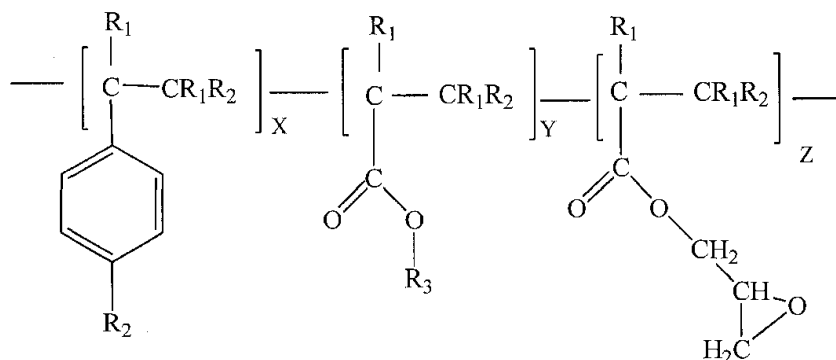
15 Como se analizó anteriormente, cuando los peróxidos se descomponen, forman radicales de gran energía que pueden extraer un átomo de hidrógeno del esqueleto del polímero. Estos radicales tienen semividas cortas, limitando de este modo la población de moléculas ramificadas que se produce durante el periodo de tiempo activo.

Compuestos epoxi funcionales

20 "Compuesto epoxi funcional", tal como se emplea en este documento, es un compuesto con dos o más grupos epóxido capaces de aumentar la fuerza de fusión de los polímeros de polihidroxicarbonato por ramificación, p. ej., ramificación de cadenas terminales.

25 Dichos compuestos epoxi funcionales pueden incluir polímeros de estireno-acrílico epoxi-funcionales (como, aunque sin limitarse a ello, 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 (como, aunque sin limitarse a ello, p. ej., LOTADER® (Arkema), poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato)) y aceites epoxidizados (como, aunque sin limitarse a ello, p. ej., aceites epoxidizados de soja, oliva, lino, palma, cacahuete, coco, alga, hígado de bacalao, o mezclas de estos, p. ej., Merminat ESBO (Hobum, Hamburgo, Alemania) y EDENOL® B 316 (Cognis, Dusseldorf, Alemania)).

30 Por ejemplo, se emplean acrílicos reactivos o agentes de reticulación de acrílicos funcionales para aumentar el peso molecular del polímero en las composiciones de polímero ramificadas descritas en este documento. Dichos agentes de reticulación se comercializan. BASF, por ejemplo, vende múltiples compuestos con el nombre comercial "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," incorporada a la presente memoria por referencia en su totalidad. Uno de dichos compuestos es JONCRYL® ADR-4368CS, que es estireno glicidil metacrilato y se analiza a continuación. Otro es MP-40 (Kaneka).
 35 E 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 usan en el reciclaje de plásticos (p. ej., en el reciclaje de polietilentereftalato) para aumentar el peso molecular (o para imitar el incremento del peso molecular) del polímero que se está reciclando. Dichos polímeros a menudo tienen la estructura general:



40 R₁ y R₂ son H o alquilo

R₃ es alquilo

x y y son 1-20

z es 2-20

E.I. du Pont de Nemours & Company comercializa múltiples compuestos reactivos con el nombre comercial Elvaloy®, que son copolímeros de etileno, 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 funcionales específicos con grupos epoxi funcionales reactivos son los copolímeros de estireno-acrílico y los oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Estos materiales se basan en oligómeros con bloques de construcción de estireno y acrilato que tienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Se usa un gran número de grupos epoxi por cadena de oligómero, por ejemplo 10, más de 15 o más de 20. Estos materiales poliméricos en general tienen un peso molecular de más de 3000, concretamente más de 4000 y más concretamente más de 6000. Son comercializados por Johnson Polymer, LLC (ahora propiedad de BASF) con el nombre comercial JONCRYL, ADR 4368. Otros tipos de materiales de polímero polifuncionales con múltiples grupos epoxi son los copolímeros y oligómeros de acrílico y/u olefina que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Otro ejemplo de dicho material carboxi-reactivo polifuncional es un co- o ter-polímero que incluye unidades de etileno y glicidil metacrilato (GMA), disponible con el nombre comercial resina LOTADER®, comercializada por Arkema. Estos materiales pueden además comprender unidades de metacrilato que no son glicidilo. Un ejemplo de este tipo es poli(etilen-glicidil metacrilato-co-metacrilato).

Los ésteres de ácido graso o los aceites naturales que contienen grupos epoxi (epoxidizados) también se pueden utilizar. 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 se pueden utilizar otros.

Otros ejemplos incluyen, copolímero de poli(etilen-co-metacrilato-coglicidil metacrilato), etilen-n-butil acrilato-glicidil metil acetato poli (etilen-co-glicidilmetacrilato), copolímeros de poli(etilen-co-metacrilato-coglicidil metacrilato), poli(etilen-glicidil metacrilato-co-metacrilato etilen/vinil acetato/monóxido de carbono, y etilen/n-butil acetato/monóxido de carbono o sus combinaciones.

Agentes nucleantes

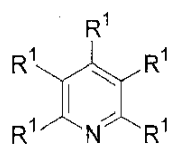
Si se desea, se añade un agente nucleante opcional al PHA (por ejemplo, PHA ramificado) para ayudar en su cristalización. Los agentes nucleantes para diversos polímeros son sustancias simples, compuestos metálicos que incluyen óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbón, carbonato de calcio, ácido 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 carboxilato de metal, por ejemplo, sales metálicas tales como ácido octílico, ácido toluico, ácido heptanoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido benzoico, ácido p-terc-butylbenzoico, ácido tereftálico, éster monometílico de ácido tereftálico, ácido isoftálico y éster monometílico de ácido isoftálico; compuestos orgánicos de alto peso molecular que tienen un grupo carboxilato de metal, por ejemplo, sales metálicas tales como: polietileno que contienen grupos carboxilo obtenidos por oxidación de polietileno; polipropileno que contiene grupos carboxilo obtenidos 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: alfaolefinas 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 polipropilenglicol; poli(ácido glicólico); ácido fosfórico o de fósforo y sus sales metálicas, como difenil fosfato, difenil fosfato, sales metálicas de bis(4-terc-butylfenil) fosfato, y metileno bis-(2,4-terc-butylfenil)fosfato; derivados de sorbitol tales como as bis(p-metilbencilideno) sorbitol y bis(p-etilbencilideno) sorbitol; y anhídrido tioglicólico, ácido p-toluenosulfónico y sus sales metálicas. Los agentes nucleantes anteriores se pueden utilizar o bien solos o combinados entre sí. En realizaciones particulares, el agente nucleante es ácido cianúrico. En determinadas realizaciones, el agente nucleante también puede 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, mica talco, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de organofosfatos, y caolina. En realizaciones particulares, el agente nucleante es ácido cianúrico.

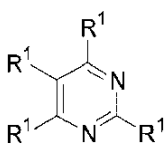
En diversas realizaciones, en donde el agente nucleante se dispersa en un vehículo líquido, el vehículo líquido es un plastificante, p. ej., un compuesto cítrico o un compuesto adípico, p. ej., acetilcitrato tributirato (CITROFLEX® A4, Vertellus, Inc., High Point, N.C.) o DBEEA (dibutoxi-etoxi-etil adipato), 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.

En otras realizaciones, el agente nucleante es difosfato de aluminio e hidroxilo o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno, como aquel descrito en la solicitud publicada de EE. UU. núm. 2005/0209377 A1.

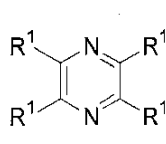
- 5 En realizaciones particulares, el agente nucleante puede incluir aluminio hidroxilo difosfato o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol. El nucleante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



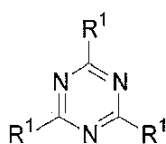
Fórmula 1



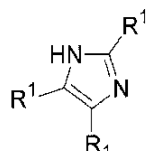
Fórmula 2.



Fórmula 3

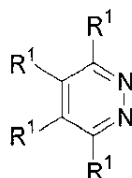


Fórmula 4



Fórmula 5

y



Fórmula 6,

- 10 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.

- 15 Otro agente nucleante para uso en las composiciones y métodos descritos en este documento se tritura como se describe en la publicación internacional núm. WO 2009/129499, publicada en inglés el 22 de octubre de 2009, y que designa los Estados Unidos. En síntesis, el agente nucleante se tritura en un vehículo líquido hasta que por lo menos 5 % del volumen sólido acumulativo del agente nucleante 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 vehículo líquido hasta que por lo menos 10 % del volumen sólido acumulativo, por lo menos 20 % del volumen 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. En realizaciones alternativas, los agentes nucleantes se trituran por otros métodos, como molino a chorro y similares. Asimismo, se utilizan otros métodos que reducen el tamaño de partícula.

- 25 El volumen sólido acumulativo de las partículas es el volumen combinado de las partículas en forma seca en ausencia de cualquier otra sustancia. El volumen 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 en un cilindro graduado u otro dispositivo adecuado para medir volumen. Alternativamente, el volumen sólido acumulativo se determina por dispersión de luz.

Aditivos

- 30 También se debe considerar si la composición incluye otros aditivos. Con cualquier compuesto a base de resina polimérico, los aditivos proporcionan un procesamiento más sencillo y un aspecto final y propiedades más deseables para el compuesto.

- 35 El aditivo puede ser cualquier compuesto conocido por el experto en la técnica como útil en la producción de artículos poliméricos. Los aditivos ilustrativos incluyen, p. ej., plastificantes (p. ej., para aumentar la flexibilidad de la composición polimérica), antioxidantes (p. ej., para proteger la composición polimérica contra degradación por ozono u oxígeno), estabilizantes de luz ultravioleta (p. ej., para proteger contra intemperie), lubricantes (p. ej., para reducir la fricción), pigmentos (p. ej., para añadir color a la composición polimérica), retardantes de llamas, cargas, agentes antiestática, reforzadores y/o agentes de liberación de moho. Las cantidades óptimas que se han de añadir dependerán de varios factores conocidos por los expertos, p. ej., coste, características físicas deseadas de la composición polimérica (p. ej., fuerza mecánica) y tipo de procesamiento a realizar (planteando, p. ej., consideraciones de velocidades de líneas, tiempos del ciclo y otros parámetros del procesamiento). Los expertos en la técnica tienen la capacidad de determinar si un aditivo debe incluirse en una composición polimérica y, de ser así, qué aditivo y en qué cantidad añadirlo a la composición.

Por ejemplo, las composiciones de la presente invención pueden además comprender otros aditivos tales como aproximadamente 1 a aproximadamente 10 por ciento en peso de plastificante monomérico o polimérico; aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5 por ciento en peso de lubricantes de procesamiento y estabilizantes térmicos; aproximadamente 3 a aproximadamente 40 por ciento en peso de cargas; aproximadamente 5 por ciento en peso a aproximadamente 40 por ciento en peso de reforzadores; aproximadamente 0,5 por ciento en peso a aproximadamente 10 por ciento en peso de reforzadores nanocompuestos; y/o aproximadamente 1 a aproximadamente 40 por ciento en peso de retardantes de llamas. Los ejemplos de cargas adecuadas incluyen fibras de vidrio y minerales tales como carbonato de calcio precipitado, carbonato de calcio molido, talco, wollastonita, trihidrato de alúmina, fibras de madera, cáscara de nuez molida, cáscara de coco, cascarilla de arroz y similares.

Se pueden usar agentes nucleantes para controlar la velocidad a la que se cristaliza el polímero. Se usan plastificantes para ayudar en el procesamiento, cambiar la temperatura de transición vítrea y el módulo de la composición. En general se emplean tensioactivos para desempolvar, lubricar, reducir la tensión superficial y/o densificar. Normalmente se utilizan lubricantes para reducir la adhesión a las superficies metálicas de procesamiento en caliente. Los aglutinantes pueden ser beneficiosos para unir los otros componentes dentro del polímero. Habitualmente se emplean cargas para reducir el coste y el brillo. Se pueden utilizar antioxidantes para prevenir el envejecimiento y el debilitamiento del polímero. Los modificadores de impacto son útiles en polímeros rígidos para aumentar la dureza. Los pigmentos y colorantes pueden ser orgánicos, o puede ser minerales tales como dióxido de titanio, y pueden ser pigmentos opacificantes o pigmentos de tinte.

Las arcillas son también útiles como aditivos, por ejemplo, se puede añadir nanoarcilla o arcilla orgánicamente modificada a una composición polimérica. Existen varios tipos de arcillas que se utilizan en composiciones poliméricas, incluida la capacidad de intercambio catiónico o de intercambio de cationes media o alta. La capacidad de intercambio catiónico en general se describe como el número de miliequivalentes de base intercambiable que se puede intercambiar por 100 gramos de arcilla. La capacidad de intercambio catiónico varía entre aproximadamente 50 y aproximadamente 150, dependiendo del tipo de arcilla. Los ejemplos de arcillas que se pueden modificar orgánicamente incluyen sepiolita, atapulgita, montmorilonitas, bentonitas, saponita y nentonita.

Las arcillas orgánicamente modificadas se conocen en la técnica y se describen en la patente de Estados Unidos núm. 2.531.440. Los ejemplos incluyen arcilla de montmorilonita modificada con sales de amonio ternario o cuaternario. Las nanoarcillas son comercializadas por Southern Clay Products, Inc. of Gonzales, Texas, EE. UU. (como, aunque sin limitarse a ello, Cloisite®NA⁺ (una montmorilonita natural), Cloisite® 93A & 30B (una montmorilonita natural modificada con sales de amonio ternario) y Cloisite® 10A, 15A, 20A y 25A (una montmorilonita natural modificada con sales de amonio cuaternario).

La arcilla de montmorilonita es el miembro más común de la familia de esmectitas de nanoarcillas. Las esmectitas tienen una morfología única, caracterizada por una dimensión en el rango de nanómetros. A la partícula de arcilla de montmorilonita a menudo se la llama plaqueta, dado que es una estructura de tipo lámina en donde las dimensiones en dos direcciones exceden en gran medida el espesor de la partícula. La longitud y el ancho de las partículas oscila entre 1,5 micrómetros a algunas décimas de micrómetro. No obstante, el espesor es solamente aproximadamente un nanómetro. Estas dimensiones producen relaciones de aspecto promedio extremadamente altas (en el orden de 200 - 500). Asimismo, el tamaño y espesor tan pequeños hacen que un solo gramo de arcilla pueda contener más de un millón de partículas individuales.

La arcilla inicialmente comprende aglomerados de capas de plaquetas. La nanoarcilla se torna comercialmente útil si se procesa en un intercalado, que separa (exfolia) las plaquetas en los aglomerados. En un intercalado, la arcilla se mezcla con un intercalado bajo condiciones que causan que las plaquetas se separen y el intercalado ingrese en los espacios entre las plaquetas. El elemento intercalador es a menudo un compuesto químico orgánico o semi-orgánico capaz de ingresar en la galería de arcilla de montmorilonita y enlazarse a la superficie de las plaquetas. Un intercalado es por lo tanto un complejo de arcilla-compuesto químico en donde se ha aumentado el espaciado de la galería de arcilla debido al proceso de modificación de la superficie por la sustancia (el elemento intercalador). Bajo condiciones correctas de temperatura y cizalladura, los aglomerados de plaquetas son capaces de exfoliar (separar), permitiendo que el elemento intercalador ingrese entre ellas, separándolas y exfoliándolas.

Las plaquetas se pueden exfoliar (separar) mediante una serie de procedimientos. En un procedimiento de exfoliación, descrito en la patente de EE. UU. núm. 6.699.320, el procedimiento utiliza un dispersante para ingresar entre las capas de plaquetas de arcilla y separarlas. En este procedimiento, la arcilla se mezcla con un dispersante (p. ej., cera de ricino), y luego se calienta en el recipiente de una extrusora hasta una temperatura por encima del punto de fusión del dispersante (p. ej., 82°C - 104°C en el caso de cera de ricino). La mezcla calentada luego se agita, p. ej., con un tornillo roscado. Este calentamiento y agitación dispersan las capas de plaquetas y deslaminan las plaquetas de las capas vecinas, permitiendo que las moléculas de dispersante ingresen entre las capas. Las capas se consideran "exfoliadas" cuando la separación entre las capas de plaquetas es lo suficientemente grande como para que ya no haya suficiente atracción entre las capas, lo cual causa el espaciado uniforme entre las capas.

En el procedimiento descrito en la patente de EE. UU. núm. 6.699.320, el tornillo dentro de la extrusora desplaza la mezcla de arcilla y cera hacia afuera de una abertura de la boquilla de extrusión en la forma de una lechada caliente.

Se utilizan luego dos rodillos cromados para calandrar la mezcla hasta un espesor predeterminado mediante el espaciado entre los rodillos. La mezcla se enfría para solidificar la cera. La mezcla de arcilla y cera luego se raspa y cae como escamas en una cinta transportadora. Las escamas se pueden girar para reducir más su tamaño, y usar inmediatamente o almacenar.

5 Debido al tamaño muy pequeño de las partículas de arcilla, las nanopartículas son difíciles de manipular, y pueden representar riesgos para la salud. Por lo tanto, algunas veces se procesan en "lotes maestros", en donde la arcilla se dispersa en una resina de polímero a una alta concentración. Las porciones del lote maestro se añaden luego en cantidades medidas al polímero que no contiene nanoarcilla, para producir un polímero que contiene una cantidad precisa de nanoarcilla.

10 Una arcilla de montmorilonita es Cloisite® 25A, que se puede obtener de Southern Clay Products of Gonzales, Texas, EE. UU. Una distribución del tamaño de partícula seca típica de Cloisite® 25A es 10 % menos de 2 micrómetros, 50 % menos de 6 micrómetros y 90 % menos de 13 micrómetros. Otras nanoarcillas se identifican en la patente de EE. UU. núm. 6.414.070 (Kausch et al.) y en las publicaciones de patentes PCT WO 00/66657 y WO 00/68312.

15 Aplicación de las composiciones

Para la fabricación de artículos útiles, la composición endurecida típicamente se procesa a una temperatura cercana al punto cristalino del PHA para minimizar la pérdida de peso molecular. Los aditivos se seleccionen para ser estables a estas temperaturas. Cuando se funde, la composición se procesa en una forma deseada, y posteriormente se enfría para fijar la forma e inducir la cristalización. Dichas formas pueden incluir, aunque sin limitarse a ello, una fibra, filamento, película, lámina, varilla, tubo, botella u otra forma. Dicho procesamiento se realiza usando cualquier técnica conocida en el campo, como, entre otros, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado o moldeo por soplado (p. ej., película soplada, soplado de espuma), calandrado, moldeo rotacional (rotomoldeo), fundición (p. ej., lámina fundida, película fundida) o termoformado.

25 La composición de PHA endurecido se utiliza para crear, sin limitación, una amplia variedad de productos útiles, p. ej., productos automotrices, de consumo durable, construcción, eléctricos, médicos y de embalaje. Por ejemplo, las composiciones poliméricas se usan para preparar, sin limitación, películas (p. ej., películas de embalaje, películas agrícolas, películas para lecho orgánico, control de erosión, rollos de heno, película cortada en tiras, envoltura para alimentos, envoltura para pallets, envoltura protectora para automóviles y artículos electrónicos, etc.), soportes de pelotas de golf, gorras y cierres, soportes y postes agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (p. ej., tazas, platos, cajas, etc.), productos termoformados (p. ej., bandejas, recipientes, tapas, potes de yogur, tapas de tazas, macetas, tazones de fideos, moldes, etc.), carcasas (p. ej., para artículos electrónicos, p. ej., teléfonos celulares, fundas de PDA, fundas de reproductores de música, fundas de ordenadores y similares), bolsas (p. ej., bolsas de residuos, bolsas de abarrotos, bolsas de alimentos, bolsas para compost, etc.), artículos de higiene (p. ej., pañales, productos de higiene femenina, productos para incontinencia, paños desechables, etc.), recubrimientos para productos en forma de bolitas (p. ej., fertilizante en forma de bolitas, herbicidas, pesticidas, semillas, etc.), moldeos por inyección (instrumentos de escritura, utensilios, fundas de discos, etc.), fibras de disolución y centrifugadas y telas sopladas y telas no tejidas (hebras, hilos, paños, guatas, artículos absorbentes desechables), moldes soplados (recipientes profundos, botellas, etc.) y artículos espumados (tazas, cuencos, platos, embalajes, etc.).

40 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 la forma deseada.

45 Durante el termoformado, cuando se alcanza el punto de ablandamiento de un polímero semi-cristalino, la lámina de polímero comienza a ceder. La ventana entre el ablandamiento y la caída usualmente es estrecha. Puede por lo tanto resultar difícil desplazar el polímero ablandado para moldear lo suficientemente rápido. La ramificación del polímero descrita en este documento aumenta la fuerza de fusión del polímero de modo tal que la lámina se procese más fácilmente y mantenga su integridad estructural. Medir el aflojamiento de una muestra de polímero cuando se calienta es por consiguiente una forma de medir el tamaño relativo de esta ventana de procesamiento para el termoformado.

50 Los productos moldeados incluyen una serie de tipos de productos diferentes y, por ejemplo, se incluyen productos como cucharas, tenedores y cuchillos desechables, tubos, cuencos, tapas, tapas de tazas, tazas de yogur y otros envases, botellas y recipientes de tipo botellas, etc.

El moldeo soplado es similar al termoformado y se usa para producir productos de perfil profundo como botellas y productos similares con interiores profundos.

55 Las composiciones de PHA endurecido descritas en este documento se dan a conocer en cualquier forma adecuada conveniente para una aplicación de destino. Por ejemplo, el PHA endurecido se da a conocer en forma de bolitas para posteriormente producir películas, recubrimientos, moldes u otros artículos o las películas, recubrimientos, moldes y otros artículos se realizan directamente a medida que se endurece el PHA.

Recocido

5 El tratamiento térmico post-fabricación (p. ej. recocido) de la película de polihidroxicanoato producida por los métodos y composiciones descritos en este documento produce una película que incrementa en resistencia a la perforación y al desgarre. Dichos incrementos no se observan en otras películas poliméricas, p. ej., polietileno. Dicho recocido se usa para aumentar la dureza de los moldeos por inyección.

Por ejemplo, las películas de PHA se tratan durante aproximadamente 10 a aproximadamente 120 minutos a temperaturas de aproximadamente 80°C a aproximadamente 120°C. Dicho tratamiento mejora la resistencia a la perforación de las películas hasta 16 veces, mientras que la resistencia al desgarre podría mejorar hasta 35 veces (dirección transversal) y hasta 65 veces (dirección de la máquina).

10 Si bien varios PHA son capaces de procesarse en equipos de procesamiento convencionales, se han encontrado muchos problemas con los polímeros que impiden su aceptación comercial. Estos incluyen fragilidad y fragilidad relacionada con el envejecimiento. Por ejemplo, se sabe que las propiedades mecánicas de los artículos hechos a partir de polímeros de polihidroxicanoato cambian con el tiempo, durante el almacenamiento a condiciones ambiente. Concretamente, se sabe que la dureza del impacto y el estiramiento a la tracción al quiebre (ϵ_b) se reducen sistemáticamente con el tiempo. Se desconocen los motivos exactos de esta reducción. Este incremento relacionado con el envejecimiento de la fragilidad limita las aplicaciones comerciales para uso del polímero. Además, la cinética de cristalización del polímero se entiende poco, y los tiempos del ciclo más largos (en relación al polietileno y el polipropileno) a menudo se requieren durante el procesamiento de estos polímeros, limitando más su aceptación comercial. El tratamiento térmico post-fabricación (p. ej., recocido) ofrece beneficios a las propiedades mecánicas de las composiciones del PHA. Estas propiedades mecánicas incluyen resistencia a la tracción y al desgarre.

25 Como se describe en este documento, "recocido" y "tratamiento térmico" significa un tratamiento en el que el polímero de polihidroxicanoato procesado a un producto en forma no líquida posteriormente (es decir, después de que se forma la película) se calienta por un periodo de tiempo. Se ha descubierto que esto proporciona propiedades sorprendentes e inesperadas de dureza de perforación y resistencia al desgarre en películas de PHA. Preferiblemente, la película plana se calienta de aproximadamente 80°C a aproximadamente 140°C durante aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 90 minutos, más preferiblemente de aproximadamente 90°C a aproximadamente 130°C durante aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 70 minutos, y lo más preferiblemente de aproximadamente 110°C a aproximadamente 125°C durante aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 60 minutos. Se ha descubierto que esto ofrece propiedades sorprendentes e inesperadas de tenacidad a la perforación y resistencia al desgarre en películas de PHA. El aumento de tenacidad también se observa en moldeos por inyección.

35 Por ejemplo, la película de polihidroxicanoato plana se recoce a 120°C durante 10 segundos. Esto se logra, por ejemplo, en línea formando la película en cualquier variedad de formas, y luego pasando la película por un horno que se mantiene a la temperatura apropiada. El horno es lo suficientemente largo como para que entre el ingreso y la salida del horno, la película se exponga al calor durante una cantidad de tiempo apropiada. Alternativamente, la película se "escabulle" por el horno, p. ej., de un lado al otro en una serie de rodillos dentro del horno, de modo tal que la película se exponga al calor durante la cantidad de tiempo apropiada antes de salir del horno.

40 En la práctica, el tiempo real de todo el tratamiento puede ser más extenso. Para película de polihidroxicanoato que se ha recogido en rodillos estándar antes del tratamiento, por ejemplo, la película en el interior del rodillo no se expondrá directamente a la temperatura necesaria para causar recocido, y la película en el interior del rodillo no exhibirá las propiedades beneficiosas descritas en este documento. Todo el rodillo debe entonces mantenerse a la temperatura necesaria por un tiempo suficiente para que el polímero en el interior del rodillo experimente las temperaturas de recocido. Alternativamente, la película podría exponerse a temperaturas apropiadas después de prepararse, pero antes de enrollarse en el rodillo. En tal situación, la película necesita solamente exponerse a la temperatura de recocido por el tiempo necesario para que el área a tratar llegue a la temperatura apropiada. La película se expone a temperaturas muy cercanas al punto de fusión del polímero(s) que compone la película. En la práctica, no obstante, esto se realiza de manera óptima con película plana, ya que un rodillo de película grande podría comenzar a adherirse a sí mismo.

50 Se pueden emplear métodos similares para modelos para recocer en moldeos por inyección.

55 Sin desear estar limitados por la teoría, puede ser que cuando se fabrique la película de polihidroxicanoato, la cristalización no esté totalmente completa, y continúe por algún tiempo más. La cristalización tardía puede causar esfuerzos de encogimiento internos, es decir, una forma de "cuello estrecho" a nivel molecular. Si es así, entonces dichos esfuerzos pueden reducir la dureza de perforación y la resistencia al desgarre de la película. El tratamiento térmico descrito en este documento puede aliviar algunos de estos esfuerzos internos.

Los siguientes ejemplos específicos se interpretarán exclusivamente como ilustrativos, y no como limitativos del resto de la descripción en modo alguno. Sin mayor elaboración, se cree que el experto en la técnica puede, en base a la presente descripción, utilizar la presente invención en su mayor medida.

Ejemplos

Materiales

Los materiales de acetato de polivinilo (PVAc) fueron provistos por Wacker Chemie AG y por Kuraray America Inc. A continuación se expone una breve descripción de cada uno de los materiales:

- 5 • VINNEX® LL2504 (Wacker Chemie AG): acetato de polivinilo-copolímero de etileno, $T_g = -7^\circ\text{C}$ y muy alto peso molecular.
- VINNEX® LL2510 (Wacker Chemie AG): acetato de polivinilo-terpolímero de etileno, $T_g = 42^\circ\text{C}$ y muy alto peso molecular.
- 10 • VINNAPAS® UW10F (Wacker Chemie AG): homopolímero de acetato de polivinilo, $T_g = 44^\circ\text{C}$, $P_m = 330\text{-}430,000\text{g/mol}$.
- VINNAPAS® B60 (Wacker Chemie AG): homopolímero de acetato de polivinilo, $T_g = 42^\circ\text{C}$, $P_m = 55\text{-}70,000\text{g/mol}$.

Los materiales de PHA utilizados fueron o bien un copolímero de 3-hidroxibutirato y 4-hidroxibutirato (P3HB-4HB) con 8-14 % 4HB o mezclas de PHA. La mezcla de PHA #1 estuvo compuesta por aproximadamente 58-62 % homopolímero de 3-hidroxibutirato, y aproximadamente 38-42 % copolímero de 3-hidroxibutirato y 4-hidroxibutirato, en donde 4-hidroxibutirato fue aproximadamente 8-14 % en peso. La mezcla PHA #2 estuvo compuesta por aproximadamente 34-38 % de homopolímero de 3-hidroxibutirato, 22-26 % copolímero de 3-hidroxibutirato y 4-hidroxibutirato, en donde 4-hidroxibutirato fue 8-14 % y 38-42 % copolímero de 3-hidroxibutirato y 4-hidroxibutirato en donde 4-hidroxibutirato fue 25-33 % en peso.

Métodos

- 20 Evaluación de ductilidad/dureza de las mezclas de la invención

La ductilidad es una propiedad mecánica definida como el grado al cual un material puede deformarse permanentemente bajo esfuerzo aplicado (curvatura, estiramiento o compresión) sin fracturarse. Se relaciona directamente con la dureza que es una medida de la cantidad de energía que un material puede absorber antes de fracturarse. La dureza usualmente se mide integrando el área debajo de la curva de esfuerzo-deformación durante las pruebas de tracción.

Para determinar la ductilidad o la dureza de las mezclas de película de PHA/PVAc, primero se combinaron en una extrusora Randcastle a 170°C para producir una película fundida de aproximadamente 0,2 a 0,5 mm de espesor y se acondicionaron a condiciones ambiente ($20\text{-}25^\circ\text{C}$, 50-60 % HR) por 7 días para desarrollar totalmente la cristalinidad.

30 Se prepararon también barras moldeadas a inyección usando una moldeadora a inyección Roboshot con temperaturas de parte frontal/parte media/parte trasera/tobera/molde reguladas a 165°C / 165°C / 160°C / 160°C / 60°C , presión de cierre 110.000 psi, contrapresión 850 psi, velocidad de tornillo 150 rpm. Después del moldeo por inyección, las barras se secaron a 50°C durante 48 horas antes de ensayar la tracción y el impacto Izod.

35 Prueba cualitativa de desgarre para películas: Se evaluó la dureza de las mezclas de películas PHA/PVAc usando una prueba de desgarre cualitativa. El lateral y el borde de una película a ensayar se cortaron primero con un bisturí hasta una profundidad de 2 mm, luego la película se torció manualmente 90 grados alrededor de la muesca cortada. Se observó la facilidad a la cual la película se desgarró. Ni el desgarre ni la fuerza requerida para propagar un desgarre se consideraron un indicio de un alto grado de ductilidad o dureza.

40 Pruebas de las propiedades de tracción, impacto Izod y resistencia al desgarre de las barras moldeadas a inyección: Se midieron el módulo de tracción, la resistencia y el estiramiento en las barras moldeadas siguiendo el método ASTM D638. Se midió el impacto Izod por péndulo, usando el método ASTM D256 mientras que la resistencia al desgarre por péndulo se midió usando el método ASTM D1922.

Medición de propiedades térmicas

45 La temperatura de transición vítrea (T_g) y la temperatura de cristalización del pico (T_c) se midieron usando un calorímetro de barrido diferencial modulado TA Instruments Q100 (MDSC) con automuestreador. Para cada medición, 8-12 mg de una muestra de mezcla se pesaron en un recipiente de aluminio y se sellaron con una tapa de aluminio. La muestra luego se dispuso en DSC bajo purga de nitrógeno y se analizó usando un ciclo de calor-frío modulado. El intervalo de calentamiento/enfriamiento fue -70°C a 200°C con una velocidad de calentamiento de 3°C/min y una velocidad de enfriamiento de 10°C/min . La modulación se llevó a cabo usando una oscilación de 1°C cada 60 segundos. Se calculó la T_g a partir del ciclo de calentamiento modulado seleccionando el punto medio del desplazamiento basal mientras se determinó la T_c a partir del ciclo de enfriamiento tomando la temperatura pico durante la cristalización de la muestra.

Ejemplo 1. Mezclas de película de PHA de alto módulo

5 En este ejemplo, se ensayaron tres polímeros de acetato de vinilo de Wacker Chemie AG (Alemania) por su capacidad de endurecer polihidroxialcanoato. Los polímeros de acetato de vinilo utilizados en la mezcla incluyeron VINNEX® LL2510, VINNIPAS® B60 y VINNEX® LL2504. Estos tres acetatos de vinilo variaron en T_g , peso molecular y composición. Su efecto sobre la dureza de la película de PHA se muestra en las Tablas 1a-c. Se debe observar que los componentes de la formulación se exponen en porcentaje en peso.

Tabla 1a. Formulaciones de polihidroxialcanoato de alto módulo que contienen acetato de vinilo-terpolímero de etileno VINNEX® LL2510.

Formulación	1	2	3	4
P3HB-4HB (8-14 % 4HB)	97	87,7	78,2	59
Lote maestro de agente nucleante	3	2,6	2,3	1,8
VINNEX® LL2510	0	19,5	19,5	39,2
Tenacidad al desgarre	frágil	tenaz	muy tenaz	muy tenaz
Punto medio de T_g (°C)	-11,8	-3,4	2,1	10,8
Pico de T_c (°C)	112,2	106,9	105,4	102,6

10 Tabla 1b. Formulaciones de polihidroxialcanoato de alto módulo que contienen homopolímero de acetato de vinilo VINNAPAS® B60.

Formulación	1	5	6	7
P3HB-4HB (8-14 % 4HB)	97	87,7	78,2	59
Lote maestro de agente nucleante	3	2,6	2,3	1,8
VINNAPAS® B60		9,7	19,5	39,2
Tenacidad al desgarre	frágil	tenaz	tenaz	muy tenaz
Punto medio de T_g (°C)	-11,8	-4,7	-11,7	-12,3
Pico de T_c (°C)	112,2	106,0	106,7	104,4

Tabla 1c. Formulaciones de polihidroxialcanoato de alto módulo que contienen acetato de vinilo-copolímero de etileno VINNEX® LL2504.

Formulación	1	8	9	10
P3HB-4HB (8-14 % 4HB)	97	87,7	78,2	59
Lote maestro de agente nucleante	3	2,6	2,3	1,8
VINNEX® LL2504		9,7	19,5	39,2
Tenacidad al desgarre	frágil	tenaz	muy tenaz	muy tenaz
Punto medio de T_g (°C)	-11,8	-3,5	1,2	11,2
Pico de T_c (°C)	112,2	107,0	105,7	103,2

15 El lote maestro de agente nucleante contenía ácido cianúrico que había sido previamente combinado a una velocidad de 33 % (en peso) en una resina base de 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato, y se peletizó.

20 Los resultados logrados con las formulaciones anteriores demostraron que cuando los homopolímeros y copolímeros de acetato de vinilo se añadieron a mezclas de PHA de alto módulo, la dureza de estas mezclas aumentó con el aumento del contenido de resina de acetato de polivinilo. Todas las composiciones exhibieron una sola temperatura de transición vítrea, lo que indica un alto grado de miscibilidad entre el polihidroxialcanoato y las fases de polímero

de acetato de vinilo. Las formulaciones que contienen VINNEX® LL2510 y VINNEX® LL2504 mostraron un incremento en la temperatura de transición vítrea con aumento del contenido de acetato de vinilo. La dureza también aumentó, contrariamente a lo que podría esperarse a partir del planteamiento de fase inmiscible para polímeros endurecedores.

- 5 En todos los casos, la velocidad de cristalización medida por enfriamiento DSC demostró una temperatura de cristalización del pico inferior y en consecuencia una cristalización más lenta, aunque la reducción no fue lo suficientemente significativa para impactar en la caracterización de las formulaciones.

Ejemplo 2. Películas de PHA de módulo inferior

- 10 En este ejemplo, se seleccionó un polihidroxialcanoato de módulo inferior para mezclar con los polímeros de acetato de vinilo. Las Tablas 2a-c exponen las formulaciones preparadas así como también las propiedades térmicas y de tenacidad al desgarre para las películas.

Tabla 2a. Formulaciones de polihidroxialcanoato de módulo inferior que contienen homopolímero de acetato de vinilo VINNEX® LL2510.

Formulación	11	12	13	14
Mezcla de PHA #2	97	87,7	78,2	59
Lote maestro del agente nucleante	3	2,6	2,3	1,8
VINNEX® LL2510	0	9,7	19,5	39,6
Tenacidad al desgarre	tenaz	muy tenaz	extremadamente tenaz	extremadamente tenaz
Punto medio de Tg (°C)	-19,9	-17,4	-11,6	0,5
Pico de Tc (°C)	104,4	105,8	100,7	97,5

- 15 Tabla 2b. Formulaciones de polihidroxialcanoato de módulo inferior que contienen homopolímero de acetato de vinilo VINNAPAS® B60.

Formulación	11	15	16	17
Mezcla de PHA #2	97	87,7	78,2	59
Lote maestro de agente nucleante	3	2,6	2,3	1,8
VINNAPAS® B60	0	9,7	19,5	39,6
Tenacidad al desgarre	tenaz	extremadamente tenaz	extremadamente tenaz	extremadamente tenaz
Punto medio de Tg (°C)	-19,9	-16,8	-17,1	-17,4
Pico de Tc (°C)	104,4	99,8	101,7	102,1

Tabla 2c. Formulaciones de polihidroxialcanoato de módulo inferior que contienen homopolímero de acetato de vinilo VINNEX® LL2504.

Formulación	11	18	19	20
Mezcla de PHA #2	97	87,7	78,2	59
Lote maestro de agente nucleante	3	2,6	2,3	1,8
VINNEX® LL2504	0	9,7	19,5	39,6
Tenacidad al desgarre	tenaz	muy tenaz	extremadamente tenaz	extremadamente tenaz
Punto medio de Tg (°C)	-19,9	-16,2	-15,9	-15,7
Pico de Tc (°C)	104,4	89,5	100,3	96,9

El lote maestro de agente nucleante fue ácido cianúrico que había sido previamente combinado a una velocidad de 33 % (en peso) en una resina base de 3-hidroxibutirato y 4-hidroxibutirato, y se peletizó.

- 5 En todos los casos, se observó una mejora en la tenacidad al desgarre con la adición de los polímeros de acetato de vinilo, incluso con un incremento en la temperatura de transición vítrea para las mezclas. La adición de VINNAPAS® LL2510 demostró el más grande impacto sobre la T_g para las mezclas mientras que VINNAPAS® B60 demostró el más grande impacto sobre la tenacidad al desgarre. Las velocidades de cristalización fueron ligeramente inferiores para las mezclas de PHA/PVAc pero no lo suficiente para afectar la conversión a los productos fabricados.

Ejemplo 3. Formulaciones de moldeo por inyección

Las siguientes formulaciones se desarrollaron para artículos moldeados por inyección.

- 10 Tabla 3. Formulaciones de moldeo por inyección.

Formulación	21	22	23	24
Mezcla de PHA #1	73	68	63	53
Lote maestro de agente nucleante	5	5	5	5
Talco	11	11	11	11
Carbonato de calcio	10	10	10	10
VINNAPAS® B60	0	5	10	20
Concentrado ACRAWAX® C	1	1	1	1

- 15 El agente nucleante fue ácido cianúrico dispersado a una velocidad de 33 % (en peso) en plastificante CITROFLEX® A4 (CP Hall) y triturado en el plastificante. El carbonato de calcio fue MULTIFLEX-MM® (Specialty Minerals); el talco fue FLEXTALC® 610D (Specialty Minerals); el concentrado ACRAWAX® C (Lonza) fue ACRAWAX® C peletizado en una mezcla 1:1 de PHA compuesto por aproximadamente 38-42 % homopolímero de 3-hidroxibutirato, y aproximadamente 58-62 % copolímero de 3-hidroxibutirato y 4-hidroxibutirato, en donde el 4-hidroxibutirato fue aproximadamente 10-12 %.

Ejemplo 4: Mezclas de PHA/PVAc con acoplamiento reactivo

- 20 En este ejemplo, se prepararon mezclas de PHA de alto módulo con PVAc en presencia de un agente de peróxido (TRIGANOX® 131, Akzo Nobel). El efecto total del peróxido fue facilitar el acoplamiento reactivo del PHA y los polímeros de PVAc, potenciando la dureza de la mezcla. La tabla que sigue muestra los resultados del injerto de PVA sobre el módulo de tracción, estiramiento, resistencia, además de la dureza de impacto Izod y la resistencia al desgarre.

Tabla 4. Efecto del injerto de peróxido sobre las propiedades mecánicas de las mezclas de PHA/PVAc.

Formulación	25	26	27	28	29	30
Mezcla de PHA #1	92	82	82	0	0	0
Mezcla de PHA #2	0	0	0	92	82	82
VINNEX® UW10FS	0	10	10	0	0	0
VINNEX® LL2510	0	0	0	0	10	10
Lote maestro nucleante	3	3	3	3	3	3
CITROFLEX® A4	5	5	4,8	5	5	4,8
TRIGANOX® 131	0	0	0,2	0	0	0,2
Módulo de tracción (MPa)	1108	1116	1241	460	473	494
Resistencia a la tracción al quiebre (MPa)	18,4	21,1	23,2	18,2	24,0	24,5
Estiramiento al quiebre (%)	23	211	257	285	517	557
Impacto Izod (pies libras /pulgadas)	0,4	0,6	0,8	-	-	-
Resistencia al desgarre (g/mil)	-	-	-	10	26	80

5 Las formulaciones 25-27 reflejaron las propiedades de desempeño de una formulación de grado de moldeo por inyección de alto módulo. La incorporación de VINNEX® UW10FS, un homopolímero de acetato de polivinilo con una mezcla de PHA #1 proporcionó una mejora de la ductilidad y la dureza, como se observa por el mayor estiramiento al quiebre y el desempeño del impacto Izod. La incorporación de una pequeña cantidad del peróxido orgánico TRIGANOX® 131, para proporcionar un acoplamiento de radicales libres durante la operación de compactación, exhibió una mejora en la ductilidad y la dureza de la mezcla de PHA/PVAc.

10 Las formulaciones 28-30 representaron composiciones de película basadas en una composición de PHA más elastomérica y las mejoras tanto en el estiramiento al quiebre como en las propiedades de desgarre a partir de la incorporación de VINNEX® LL2510, un terpolímero de acetato de vinilo-etileno, fueron significativas. La incorporación de peróxido como agente de acoplamiento reactivo demostró una mejora incluso mayor en el estiramiento y la dureza.

15 Si bien los intervalos numéricos y parámetros que exponen el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se indican lo más precisamente posible. Cualquier valor numérico, no obstante, contiene en forma inherente errores que necesariamente resultan de la desviación típica que se halla en sus respectivas mediciones de ensayos subyacentes. Asimismo, cuando se exponen en este documento intervalos numéricos, estos intervalos son inclusivos de los criterios de valoración (es decir, se pueden utilizar criterios de valoración). Cuando se usan en este documento porcentajes en peso, los valores numéricos indicados son relativos al peso total.

20 Además, se ha de entender que cualquier intervalo numérico mencionado en este documento está destinado a incluir todos los subintervalos integrados allí. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" incluye todos los subintervalos entre (e inclusive) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, 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 este documento incluyen "por lo menos uno/una" o "uno/a o más", a menos que se indique otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Un método para formar una composición polimérica biodegradable, que comprende combinar:
- a) un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) producido en forma biológica;
 - b) un elemento endurecedor que comprende un polímero de acetato de vinilo que comprende monómero de acetato de vinilo en una cantidad que oscila entre 60 por ciento y 100 por ciento en peso del polímero de acetato de vinilo y el resto de por lo menos uno de los siguientes:
 - (i) etileno hasta aproximadamente 14 por ciento en peso del polímero de acetato de vinilo;
 - (ii) ésteres (met)acrílicos;
 - (iii) ésteres de vinilo que tienen entre 1 y 12 átomos de carbono en el radical ácido carboxílico;
 - (iv) un monómero que contiene grupos carboxilo seleccionado del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotonico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y sales de estos;
 - (v) glicidil metacrilato, hidroxietil metacrilato, acrilamida y vinilpirrolidona; y
 - (vi) alcohol vinílico; y
 - c) un agente nucleante;
- 15 y mezclar por fusión los componentes individuales para producir una mezcla homogénea, en donde el método se pone en práctica en presencia de un peróxido que reacciona con el PHA.
2. El método según la reivindicación 1, en donde:
- el polímero de acetato de vinilo es un homopolímero de acetato de vinilo;
 - el copolímero de acetato de vinilo incluye un copolímero de acetato de vinilo que tiene acetato de vinilo en una cantidad que oscila entre 84 y 99 por ciento en peso del copolímero de acetato de polivinilo y comonómeros de etileno y acrilato en una cantidad que oscila entre aproximadamente 1 y 16 por ciento en peso del copolímero de acetato de polivinilo;
 - el polímero de acetato de polivinilo se produce por polimerización por emulsión;
 - el elemento endurecedor comprende además hasta 15 por ciento en peso de un alcohol polivinílico que tiene entre 60 y 99,8 por ciento en peso de grado de hidrólisis, opcionalmente en donde el alcohol polivinílico comprende entre 1 y 99 por ciento en peso de un homopolímero de acetato de polivinilo y entre 99 y 1 por ciento en peso de un copolímero de acetato de vinilo o mezcla de copolímero; o
 - el componente de polímero de polihidroxialcanoato está en la forma de un polvo de tamaño de partícula fina y el componente de acetato de polivinilo está en la forma de una emulsión, en donde los componentes se combinan en un proceso acuoso antes de eliminar el agua térmicamente.
3. El método según la reivindicación 1, en donde el elemento endurecedor comprende además un alcohol polivinílico de hasta 15 por ciento en peso del elemento endurecedor, en donde el alcohol polivinílico tiene entre 60 y 99,8 por ciento en peso de grado de hidrólisis.
4. El método según la reivindicación 3, en donde el alcohol polivinílico tiene un peso molecular de 10.000 Daltons a 1.000.000 Daltons y el componente de alcohol polivinílico es soluble en agua fría.
5. El método según la reivindicación 1, en donde:
- el polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica es 50 a 90 por ciento en peso de la composición total, y en donde el elemento endurecedor es 10 a 50 por ciento en peso de la composición total; o
 - el elemento endurecedor comprende además un alcohol polivinílico hasta aproximadamente 15 por ciento en peso del elemento endurecedor, en donde el alcohol polivinílico tiene entre 60 y 99,8 por ciento en peso de grado de hidrólisis.
6. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1, 2, 4 o 5, en donde entre 5 y 95 por ciento en peso de la composición es el polímero de polihidroxialcanoato producido en forma biológica.
7. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde:

el polímero de polihidroxiálcanoato producido en forma biológica es un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato), un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato), un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato), un poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-valerato) o un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato); o

5 el polímero de polihidroxiálcanoato producido en forma biológica es un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato), un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxi-butirato, un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi, un poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-valerato) con 5 % a 15 % contenido de 5-hidroxi valerato o un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxi-hexanoato.

8. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde:

10 el polihidroxiálcanoato producido en forma biológica es a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato); a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato); a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato); a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato); a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) o a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato); o

20 el polihidroxiálcanoato producido en forma biológica es a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxi-butirato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi valerato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) con a 3 % a 15 %) contenido de 3-hidroxi-hexanoato; a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxi-butirato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi-valerato; a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxi-butirato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxi-hexanoato o a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi-valerato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxi-hexanoato.

9. El método según la reivindicación 8, en donde:

30 el polihidroxiálcanoato producido en forma biológica es a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); o a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); y

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

10. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde:

45 el polihidroxiálcanoato producido en forma biológica es a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 20-50 %) contenido de 4-hidroxi-butirato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-valerato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxi-valerato; a) un homopolímero de poli(3-hidroxi-butirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxi-hexanoato; a) poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxi-butirato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 20-50 %) contenido de 4-hidroxi-butirato; a) poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 %) contenido de 4-hidroxi-butirato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-valerato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxi-valerato; a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxi-butirato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxi-hexanoato; a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 %) contenido de 3-hidroxi valerato mezclado con b) poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato) con 20-50 %) contenido de 4-hidroxi-butirato; a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi-valerato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-valerato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxi-valerato; a) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi-valerato mezclado con b) un poli(3-hidroxi-butirato-co-3-

hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato; a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxitirato; a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con 20 % a 50 % 5-hidroxitirato; o a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato; o

el polihidroxicanoato producido en forma biológica es a) un homopolímero de poli (3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3- hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un homopolímero de poli(3-hidroxitirato) mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3- hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxitirato mezclado con b) poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b);a) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxitirato mezclado con b) poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato- co-4-hidroxitirato) con 5 % a 15 % contenido de 4-hidroxitirato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxitirato mezclado con b) poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 20-50 %) contenido de 4-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi valerato mezclado con b) un poli(3- hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con 20 % a 50 % contenido de 5-hidroxi valerato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) con 5 % a 22 % contenido de 3-hidroxi valerato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 20-50 % contenido de 4-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con 20 % a 50 % 5-hidroxitirato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); o a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 3 % a 15 % contenido de 3-hidroxihexanoato mezclado con b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene 5 %-50 % contenido de 3-hidroxihexanoato y el peso del polímero a) es 5 % a 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b).

11. El método según la reivindicación 10, en donde el peso del polímero a) es 20 % a 60 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b) y el peso del polímero b es 40 % a 80 % del peso combinado del polímero a y del polímero b).

12. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11, en donde:

el polihidroxicanoato producido en forma biológica se mezcla además con el polímero c) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con 20 % a 50 % contenido de 4-hidroxitirato;

el polihidroxicanoato producido en forma biológica se mezcla con c) un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con 20 % a 50 %) contenido de 5-hidroxi valerato; o

el polihidroxicanoato producido en forma biológica se mezcla además con c) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con 5 % a 50 % contenido de 3-hidroxihexanoato.

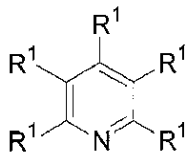
13. El método según la reivindicación 12, en donde el peso del polímero c) es 5 % a 95 % del peso del polímero combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c), opcionalmente en donde el peso del polímero c es 5 % a 40 % del peso del polímero combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c).

14. El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en donde:

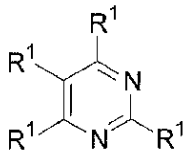
el agente nucleante se selecciona entre ácido cianúrico, negro de carbón, mica, talco, sílice, nitrato de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado o su sal, una sal de metal de organofosfatos y una caolina;

el agente nucleante comprende aluminio hidroxido difosfato o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno; opcionalmente en donde el núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol

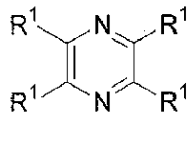
el agente nucleante tiene una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en:



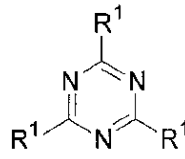
Fórmula 1



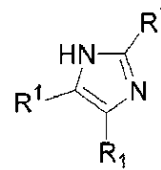
Fórmula 2



Fórmula 3

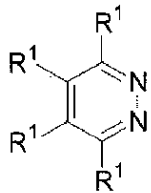


Fórmula 4



Fórmula 5

y



Fórmula 6,

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

el agente nucleante es ácido cianúrico.

15. Un artículo que comprende una composición obtenible por el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

- 10 16. El artículo según la reivindicación 15, en donde el artículo está en la forma de una película, lámina, molde, fibra, filamento, varilla, tubo, botella, bolita o espuma.

17. Un procedimiento que comprende formar un artículo a partir de una composición que se ha obtenido por el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.

- 15 18. Un procedimiento según la reivindicación 17, en donde el artículo se forma moldeando, extruyendo o soplando la composición.

19. Un artículo hecho mediante un procedimiento que comprende:

formar un artículo a partir de una composición moldeando, extruyendo o soplando la composición, en donde la composición se obtiene por el método definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16.