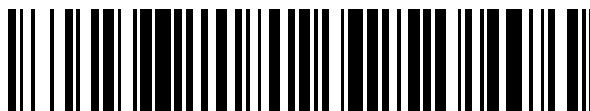


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 817 544**

51 Int. Cl.:

C08L 67/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **06.05.2009 PCT/US2009/002808**

87 Fecha y número de publicación internacional: **12.11.2009 WO09137058**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.05.2009 E 09743045 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.07.2020 EP 2285901**

54 Título: **Mezclas de poliéster biodegradables**

30 Prioridad:

06.05.2008 US 50896 P
25.06.2008 US 133023 P
20.11.2008 US 199817 P
02.12.2008 US 200619 P
23.12.2008 US 203542 P
06.04.2009 US 166950 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
07.04.2021

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 2 817 544 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

Mezclas de poliéster biodegradables

5 Solicitud relacionada

Esta solicitud reivindica el beneficio de la solicitud provisional de Estados Unidos n.º 61/050896, presentada el 6 de mayo de 2008.

10 La invención se refiere a composiciones termoplásticas que incluyen mezclas de poliésteres biodegradables con propiedades y características de procesamiento mejoradas, artículos producidos usando dichas mezclas (incluyendo películas, fibras, bienes moldeados tales como recipientes y frascos), y métodos de preparación de dichas composiciones. Dichas composiciones son particularmente adecuadas para moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por compresión de película fundida, película soplada, termoformado, espumado, extrusión de fibras
15 y aplicaciones de recubrimiento.

Antecedentes de la invención

20 Los plásticos biodegradables son cada vez de mayor interés industrial como sustitutos de plásticos no biodegradables en una amplia serie de aplicaciones y, en particular, para aplicaciones de envasado. Mezclando poliésteres degradables sintéticos con poliésteres producidos biológicamente, se obtienen materiales con propiedades y procesamiento mejorados. Son de particular interés mezclas con tasas de cristalización más rápidas, tasas aumentadas en que el termoplástico pierde adhesividad, así como la resistencia mecánica aumentada de la resina durante el procesamiento y la resistencia aumentada del producto termoplástico acabado. El documento WO
25 2005/066256 A1, titulado "Nucleating agents", se publicó el 21 de julio de 2005, el documento WO 99/23161 A2, titulado "Polymer blends containing polyhydroxyalkanoates and compositions with good retention of elongation", se publicó el 14 de mayo de 1999, el documento US 5693389, titulado "Polyester Composition", se publicó el 2 de diciembre de 1997.

30 Sumario de la invención

Esta invención se refiere a composiciones, artículos y métodos como se definen en las reivindicaciones adjuntas. También se divulgan en este documento mezclas de polihidroxialcanoatos (PHA) lineales producidos biológicamente y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, métodos de preparación de dichas composiciones, y artículos y
35 gránulos formados a partir de dichas mezclas. En dichas divulgaciones, el poliéster aromático/alifático biodegradable es un copolímero de: i) al menos un ácido dicarboxílico alifático; y/o ii) al menos un ácido dicarboxílico aromático; y iii) un compuesto dihidroxí. En otras divulgaciones, el ácido dicarboxílico alifático es un ácido dicarboxílico alifático C₂ a C₁₂ tal como ácido succínico, ácido glutárico, ácido dimetil glutárico, ácido adípico, ácido sebácico o ácido azelaico. En más divulgaciones adicionales, el ácido dicarboxílico aromático es ácido tereftálico o ácido naftalenodicarboxílico.

40 Las mezclas divulgadas en este documento pueden tener una o más de las siguientes ventajas.

En algunas divulgaciones, se proporcionan composiciones de poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables y PHA, que pueden modificar las propiedades físicas tanto de los poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables como de los PHA.
45

En otras divulgaciones, se proporciona una composición de PHA y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, que tiene un comportamiento de cristalización modificado y/u otras propiedades físicas mejoradas, por ejemplo, resistencia mecánica aumentada.
50

En otras divulgaciones más, se proporciona un método mejorado de fabricación de una composición, por ejemplo, una composición que comprende un PHA y al menos un poliéster aromático/alifático biodegradable.

En otras divulgaciones más, se proporcionan artículos que incluyen una composición de PHA y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, que tienen características físicas y/o económicas mejoradas.
55

En este documento se divulga una composición que incluye un PHA lineal producido biológicamente, un poliéster aromático/alifático biodegradable, y un agente de nucleación.

60 También se divulgan en este documento métodos de formación de composiciones poliméricas biodegradables, donde el método incluye combinar un PHA lineal producido biológicamente, un poliéster aromático/alifático biodegradable, y un agente de nucleación, en condiciones suficientes para formar una composición en gran medida homogénea que forma una composición polimérica biodegradable.

65 Además, en este documento se divulga una composición de un gránulo de resina polimérica que incluye un PHA lineal producido biológicamente, un poliéster aromático/alifático biodegradable y un agente de nucleación.

En cualquiera de las composiciones o métodos divulgados en este documento, el poliéster aromático/alifático biodegradable puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 0 °C o menos, de aproximadamente -10 °C o menos, o de aproximadamente -20 °C o menos. La temperatura de transición vítrea es la temperatura a la que un sólido amorfo, tal como un vidrio o un polímero, se vuelve quebradizo en enfriamiento, o blando en calentamiento. Según cae la temperatura de un polímero por debajo de su T_g , se comporta de una manera cada vez más quebradiza. Según sube la temperatura por encima de la T_g , el polímero se vuelve más como un caucho. En divulgaciones particulares, el poliéster aromático/alifático biodegradable es un poli(adipato-tereftalato de butileno). Como alternativa, el poliéster aromático/alifático biodegradable es poli(succinato de butileno). Como alternativa, el poliéster aromático/alifático biodegradable es un poli(succinato adipato de butileno). Como alternativa, el poliéster aromático/alifático biodegradable es un poli(tereftalato de etileno). En otras divulgaciones, el poli(tereftalato de etileno) es un comonomero. El comonomero puede ser un monómero éter o amida o alifático. En divulgaciones particulares, el poliéster aromático/alifático biodegradable es un poli(adipato/tereftalato de butileno) o un poli(adipato/tereftalato de metileno).

En cualquiera de las composiciones, los gránulos o métodos divulgados en este documento, el PHA puede incluir uno o más de los siguientes: poli-3-hidroxi-butirato (PHB), poli-3-hidroxi-valerato (PHV), poli-3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato (PHB4HB) que tiene de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 40 % de contenido de 4HB, una mezcla de PHB y PHB4HB, una mezcla de poli-3-hidroxi-butirato y poli(3-hidroxi-butirato)-co-10-13 %-poli(4-hidroxi-butirato) y poli(3-hidroxi-butirato)-co-26-35 %-poli(4-hidroxi-butirato), poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (PHBV), una mezcla de PHB y PHBV, poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato (PHBH) que tiene de aproximadamente un 3 % a un 15 % de contenido de H, una mezcla de PHB y PHBH, o una mezcla de PHB y poli-3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-X, donde X es alquilo C7-C18 o una mezcla de los mismos. El PHA también puede incluir mezclas de cualquiera de estos PHA. El PHA puede tener una temperatura de transición vítrea (T_g) de aproximadamente 10 °C o menos, de aproximadamente 0 °C o menos, o de aproximadamente -10 °C o menos. El PHA puede incluir una mezcla que contiene un primer PHA que tiene una temperatura de transición vítrea mayor de aproximadamente 0 °C y un segundo PHA que tiene una temperatura de transición vítrea menor de o igual a aproximadamente -15 °C, donde el primer PHA y el segundo PHA no son miscibles entre sí. El PHA puede ser un polímero que comprenda al menos un primer comonomero y un segundo comonomero y opcionalmente un tercer comonomero, y donde los comonomeros son diferentes entre sí. El primer comonomero es 3-hidroxi-butirato. El PHA puede incluir de aproximadamente un 70 a aproximadamente un 98 por ciento en peso de 3-hidroxi-butirato. El segundo comonomero puede seleccionarse del grupo que consiste en 3-hidroxi-valerato y 4-hidroxi-butirato. El PHA puede incluir de aproximadamente un 2 a aproximadamente un 12 por ciento en peso de 3-hidroxi-valerato o 4-hidroxi-butirato. El PHA puede incluir poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato o poli 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato. El PHA puede tener un peso molecular que varía de aproximadamente 200 000 dalton a aproximadamente 850 000 dalton. El polihidroxi-alcanoato puede seleccionarse del grupo que consiste en polihidroxi-butirato, polihidroxi-valerato, polihidroxi-hexanoato, polihidroxi-butirato-co-polihidroxi-valerato y polihidroxi-butirato-co-polihidroxi-hexanoato y combinaciones de los mismos. El polihidroxi-butirato puede ser poli(3-hidroxi-butirato). El polihidroxi-butirato puede ser poli(4-hidroxi-butirato). El polihidroxi-alcanoato puede ser poli 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato. El 4-hidroxi-butirato puede estar presente en el poli 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato en un intervalo de aproximadamente un 2 % a aproximadamente un 40 %. El PHA puede tener un contenido de valerato suficiente para proporcionar una temperatura de fusión mayor de aproximadamente 100 °C y menos de aproximadamente 175 °C, medida por calorimetría diferencial de barrido. El PHA puede proporcionarse en forma prima, o como una resina procesada.

En cualquiera de las composiciones, los gránulos o métodos divulgados en este documento, la composición puede tener una temperatura de fusión de aproximadamente 175 °C o menos, medida por calorimetría diferencial de barrido. En determinadas divulgaciones, de un 5 a un 95 por ciento en peso de la composición es poliéster aromático/alifático biodegradable. En otras divulgaciones, de un 10 a un 50 por ciento en peso de la composición es poliéster aromático/alifático biodegradable. En otras divulgaciones, la composición puede incluir de aproximadamente un 10 a aproximadamente un 40 por ciento en peso del poliéster aromático/alifático biodegradable (por ejemplo, poli(adipato/tereftalato de butileno)). En determinadas divulgaciones, de un 5 a un 95 por ciento en peso de la composición es PHA lineal. En otras divulgaciones, de un 50 a un 90 por ciento en peso de la composición es PHA lineal.

También se divulga en este documento un artículo que comprende la composición o gránulo que se divulga en este documento, o una composición o gránulo fabricado por cualquiera de los métodos divulgados en este documento. El artículo puede estar en forma de una película, lámina, moldura, fibra, filamento, varilla, tubo, frasco o espuma.

También se divulga un proceso que incluye formar un artículo a partir de una composición o gránulo como se divulga en este documento. Dicha formación es, por ejemplo, moldeo, extrusión o soplado de la composición o gránulos. También se divulgan artículos fabricados por dichos procesos.

Otros rasgos y ventajas de la invención descrita en las reivindicaciones adjuntas serán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, y a partir de las reivindicaciones.

Descripción detallada

En este documento se divulgan mezclas de poliésteres de polihidroxialcanoato lineal producido biológicamente (PHA) y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, donde las mezclas tienen propiedades mejoradas para procesamiento y aplicaciones de termoplásticos. En dichas divulgaciones, los poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables pueden ser cualquier poliéster biodegradable, y se producen biológicamente o se sintetizan químicamente. Por ejemplo, en dichas divulgaciones, el poliéster aromático/alifático puede ser un copolímero de: i) al menos un ácido dicarboxílico alifático; y/o ii) al menos un ácido dicarboxílico aromático; y iii) un compuesto dihidroxilo.

Los poliésteres pueden fabricarse a partir de carbono fósil (es decir, un polímero basado en el petróleo, por ejemplo, poliésteres sintéticos tales como, aunque sin limitación, poliésteres sintéticos, por ejemplo, BIOMAX® (du Pont), ECOFLEX® (BASF), BIONELLE® (Showa Denko), TONE® (Dow Chemicals) CAPA® (Perstorp Ltd) u otros), o fabricarse a partir de biomasa o fuentes renovables de carbono.

También se divulgan métodos para usar las mezclas de PHA y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, ya que son composiciones termoplásticas que incluyen los poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, que pueden usarse para crear una amplia serie de artículos útiles.

Las composiciones y mezclas poliméricas descritas en este documento pueden procesarse para fabricar productos usando métodos conocidos para procesar composiciones poliméricas, incluyendo moldeo por inyección, moldeo por compresión, termoformado, extrusión, colada y soplado. En la fabricación de productos útiles a partir de estos polímeros, típicamente se usa un proceso de tres etapas que comprende fusión, conformación y enfriamiento. También se usan variaciones en estas etapas para generar productos deseados. La fusión del polímero o resinas se produce a la temperatura a la que la resina polimérica cambia de sólido a líquido. Por ejemplo, una mezcla polimérica puede mezclarse y fundirse en una extrusora y después moldearse y enfriarse para fabricar un producto deseado.

Polihidroxialcanoatos (PHA)

Las composiciones de polihidroxialcanoatos usadas en las composiciones y métodos divulgados en este documento son polímeros lineales. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, los PHA pueden ser un solo polímero o una mezcla polimérica. Los PHA son poliésteres biológicos sintetizados por una amplia gama de bacterias naturales y genomanipuladas, así como cultivos vegetales genomanipulados (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 potencial para su uso en una amplia gama de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, 1996, *CHEMTECH* 26:38-44). Las cepas microbianas útiles para producir PHA incluyen *Alcaligenes eutrophus* (renombrada como *Ralstonia eutropha*), *Alcaligenes latus*, *Azotobacter*, *Aeromonas*, *Comamonas*, *Pseudomonads*, y organismos genomanipulados incluyendo microbios genomanipulados tales como *Pseudomonas*, *Ralstonia* y *Escherichia coli*.

En general, un PHA se forma por polimerización enzimática de una o más unidades monoméricas dentro de una célula viva. Se han incorporado más de 100 tipos diferentes de monómeros en los polímeros de PHA (Steinbüchel y Valentin, 1995, *FEMS Microbiol. Lett.* 128: 219-228). Ejemplos de unidades monoméricas incorporadas en PHA incluyen 2-hidroxiбутирато, ácido láctico, ácido glicólico, 3-hidroxiбутирато (a partir de ahora en este documento denominado HB), 3-hidroxiпропионато (a partir de ahora en este documento denominado 3HP), 3-hidroxiуалерато (a partir de ahora en este documento denominado 3HV), 3-hidroxihexanoato (a partir de ahora en este documento denominado 3HH), 3-hidroxiheptanoato (a partir de ahora en este documento denominado 3HHep), 3-hidroxiоктаноато (a partir de ahora en este documento denominado 3HO), 3-hidroxiнонаноато (a partir de ahora en este documento denominado 3HN), 3-hidroxiдесаноато (a partir de ahora en este documento denominado 3HD), 3-hidroxiдесандесаноато (a partir de ahora en este documento denominado 3HDd), 4-hidroxiбутирато (a partir de ahora en este documento denominado 4HB), 4-hidroxiуалерато (a partir de ahora en este documento denominado 4HV), 5-hidroxiуалерато (a partir de ahora en este documento denominado 5HV) y 6-hidroxihexanoato (a partir de ahora en este documento denominado 6HH), los monómeros de 3-hidroxiácido incorporados en los PHA son el isómero (D) o (R) 3-hidroxiácido con la excepción de 3HP que no tiene un centro quiral.

Un monómero, comonómero o polímero fabricado por estos procesos puede contener pequeñas cantidades de otros monómeros, comonómeros o polímeros, en general menos de un 1 % en peso, debido a que se fabrica en un sistema biológico.

Un PHA puede ser un homopolímero (todas las unidades monoméricas son iguales). Ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiалcanoatos (por ejemplo, poli 3-hidroxiпропионато (a partir de ahora en este documento denominado P3HP), poli 3-hidroxiбутирато (a partir de ahora en este documento denominado PHB) y poli 3-hidroxiуалерато), poli 4-hidroxiалcanoatos (por ejemplo, poli 4-hidroxiбутирато (a partir de ahora en este documento denominado P4HB) o poli 4-hidroxiуалерато (a partir de ahora en este documento denominado P4HV)) y poli 5-hidroxiалcanoatos (por ejemplo, poli 5-hidroxiуалерато (a partir de ahora en este documento denominado P5HV)). En

las composiciones y métodos divulgados en este documento, los PHA descritos anteriormente pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los PHA descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Un PHA puede ser un copolímero (contener dos o más unidades monoméricas diferentes) en que los diferentes monómeros se distribuyen aleatoriamente en la cadena polimérica. Ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-propionato (a partir de ahora en este documento denominado PHB3HP), poli 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato (a partir de ahora en este documento denominado PHB4HB), poli 3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-valerato (a partir de ahora en este documento denominado PHB4HV), poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-valerato (a partir de ahora en este documento denominado PHB3HV), poli 3-hidroxi-butirato-co-3-hidroxi-hexanoato (a partir de ahora en este documento denominado PHB3HH) y poli 3-hidroxi-butirato-co-5-hidroxi-valerato (a partir de ahora en este documento denominado PHB5HV). Seleccionado los tipos de monómeros y controlando las relaciones de las unidades monoméricas en un copolímero de PHA dado, puede conseguirse una amplia gama de propiedades del material. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, los copolímeros de PHA descritos anteriormente pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los copolímeros de PHA descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Aunque se han proporcionado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades monoméricas diferentes, un PHA puede tener más de dos unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, tres unidades monoméricas diferentes, cuatro unidades monoméricas diferentes, cinco unidades monoméricas diferentes, seis unidades monoméricas diferentes) Un ejemplo de un PHA que tiene 4 unidades monoméricas diferentes sería PHB-co-3HH-co-3HO-co-3HD o PHB-co-3-HO-co-3HD-co-3HDd (estos tipos de copolímeros de PHA se denominan a partir de ahora en este documento PHB3HX). Típicamente cuando el PHB3HX tiene 3 o más unidades monoméricas, el monómero 3HB es al menos un 70 % en peso de los monómeros totales, tal como un 85 % en peso de los monómeros totales, o más de un 90 % en peso de los monómeros totales. Por ejemplo, un 92 %, 93 %, 94 %, 95 %, 96 % en peso del copolímero y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD, 3HDd. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, los copolímeros de PHA descritos anteriormente pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los copolímeros de PHA descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

El homopolímero (todas las unidades monoméricas son idénticas) de PHB y los copolímeros de 3-hidroxi-butirato (PHB3HP, PHB4HB, PHB3HV, PHB4HV, PHB5HV, PHB3HHP, a partir de ahora en este documento denominados copolímeros de PHB) que contienen 3-hidroxi-butirato y al menos otros monómero son de particular interés para producción comercial y aplicaciones. Es útil describir estos copolímeros por referencia a sus propiedades materiales de la siguiente manera. Los copolímeros de PHB de tipo 1 típicamente tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 6 °C a -10 °C, y una temperatura de fusión T_m entre 80 °C y 180 °C. Los copolímeros de PHB de tipo 2 típicamente tienen una T_g de -20 °C a -50 °C y una T_m de 55 °C a 90 °C. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, los copolímeros de PHA descritos anteriormente en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los copolímeros de PHA descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Los copolímeros de PHB de tipo 1 pueden tener dos unidades monoméricas siendo una mayoría de sus unidades monoméricas monómero 3-hidroxi-butirato en peso en el copolímero, por ejemplo, mayor de un 78 % de monómero 3-hidroxi-butirato. Los copolímeros de PHB pueden producirse biológicamente a partir de recursos renovables y pueden seleccionarse del siguiente grupo de copolímeros de PHB:

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

PHB3HP es un copolímero de PHB de tipo 1 donde el contenido de 3-HP está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del copolímero, tal como en el intervalo de un 4 % a un 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: un 4 % de 3HP; un 5 % de 3HP; un 6 % de 3HP; un 7 % de 3HP; un 8 % de 3HP; un 9 % de 3HP; un 10 % de 3HP; un 11 % de 3HP; un 12 % de 3HP;

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

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

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

PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 1 donde el contenido de 3HH está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del copolímero, tal como en el intervalo de un 4 % a un 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: un 4 % de 3HH; un 5 % de 3HH; un 6 % de 3HH; un 7 % de 3HH; un 8 % de 3HH; un 9 % de 3HH; un 10 % de 3HH; un 11 % de 3HH; un 12 % de 3HH; un 13 % de 3HH; un 14 % de 3HH; un 15 % de 3HH;

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

los copolímeros de PHB de tipo 2 tienen un contenido de 3HB entre un 80 % y un 5 % en peso del copolímero, por ejemplo, un 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 %, 30 %, 10 % en peso del copolímero;

PHB4HB es un copolímero de PHB de tipo 2 donde el contenido de 4HB está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del copolímero, tal como en el intervalo de un 25 % a un 50 % en peso del copolímero, por ejemplo: un 25 % de 4HB; un 30 % de 4HB; un 35 % de 4HB; un 40 % de 4HB; un 45 % de 4HB; un 50 % de 4HB en peso del copolímero;

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

PHB3HH es un copolímero de PHB de tipo 2 donde el 3HH está en el intervalo de un 35 % a un 95 % en peso del copolímero, tal como en el intervalo de un 40 % a un 80 % en peso del copolímero, por ejemplo: un 40 % de 3HH; un 50 % de 3HH; un 60 % de 3HH; un 70 % de 3HH; un 80 % de 3HH en peso del copolímero;

PHB3HX es un copolímero de PHB de tipo 2 donde el contenido de 3HX está compuesto de 2 o más monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido de 3HX está en el intervalo de un 30 % a un 95 % en peso del copolímero, tal como en el intervalo de un 35 % a un 90 % en peso del copolímero, por ejemplo: un 35 % de 3HX; un 40 % de 3HX; un 50 % de 3HX; un 60 % de 3HX; un 70 % de 3HX; un 80 % de 3HX; un 90 % de 3HX en peso del copolímero.

En las composiciones y métodos divulgados en este documento, los copolímeros de PHB de tipo 1 y tipo 2 descritos anteriormente pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los copolímeros de PHA de tipo 1 y tipo 2 descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Los PHA para su uso en los métodos, composiciones y gránulos divulgados en este documento pueden seleccionarse de: PHB o un copolímero de PHB de tipo 1; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 donde el contenido de PHB en peso de PHA en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 donde el contenido de PHB en peso del PHA en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHB de tipo 1 diferente y donde el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo de un 5 % a un 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de un copolímero de PHB de tipo 1 con un copolímero de PHA de tipo 2 donde el contenido del copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo de un 30 % a un 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 donde el contenido de PHB está en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y donde el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con

poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

5 Como se indica anteriormente, el PHA en las composiciones y métodos divulgados en este documento puede ser una mezcla de PHA. La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHBP donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HP en el PHBP está en el intervalo de un 7 % a un 15 % en peso del PHBP.

10 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HV donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo de un 4 % a un 22 % en peso del PHBV.

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

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

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

25 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HH donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo de un 4 % a un 15 % en peso del PHB3HH.

30 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HX donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de un 4 % a un 15 % en peso del PHB3HX.

35 La mezcla de PHA puede ser una mezcla de un copolímero de PHB de tipo 1 seleccionado del grupo de PHBP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX con un segundo copolímero de PHB de tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de tipo 1 y se selecciona del grupo de PHBP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX donde el contenido del primer copolímero de PHB de tipo 1 en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA total en la mezcla.

40 En las composiciones y métodos divulgados en este documento, la mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 descrita en los párrafos anteriores puede mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, estas mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

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

50 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB5HV donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 30 % a un 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del PHB5HV.

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

60 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 puede ser una mezcla de PHB con PHB3HX donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 30 % a un 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de un 35 % a un 90 % en peso del PHB3HX. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, la mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 descrita anteriormente puede mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, la mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de tipo 2 descrita en los párrafos anteriormente puede combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

La mezcla de PHA puede ser una mezcla de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 de la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, la mezcla de PHB con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 descrita puede mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los copolímeros de PHA descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HV en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo de un 3 % a un 22 % en peso del PHB3HV, y un contenido de PHBHX en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 3HX en el PHBHX está en el intervalo de un 35 % a un 90 % en peso del PHBHX. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, estas mezclas de copolímeros de PHA pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HV en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo de un 3 % a un 22 % en peso del PHB3HV, y un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del PHB4HB. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HV en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo de un 3 % a un 22 % en peso del PHB3HV, y un contenido de PHB5HV en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del PHB5HV. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de un 4 % a un 15 % en peso del PHB4HB, y un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del PHB4HB. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o con poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de un 4 % a un 15 % en peso del PHB4HB, y un contenido de PHB5HV en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y donde el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo de un 30 % a un 90 % en peso del PHB5HV. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de un 3 % a un 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del PHB4HB. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo de un 3 % a un 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB5HV en la mezcla de PHA en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del PHB5HV. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

La mezcla de PHA puede ser una mezcla como se divulga en la solicitud de publicación de Estados Unidos n.º 2004/0220355, de Whitehouse, publicada el 4 de noviembre de 2004. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, esta mezcla de PHA puede mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Se divulgan sistemas microbianos para producir el copolímero de PHB PHBV en la patente de Estados Unidos 4477654 de Holmes. El documento PCT WO 02/08428, de Skraly y Sholl describe sistemas útiles para producir el copolímero de PHB PHB4HB. Se han descrito procesos útiles para producir el copolímero de PHB PHB3HH (Lee *et al.*, 2000, *Biotechnology and Bioengineering*, 67: 240-244; Park *et al.*, 2001, *Biomacromolecules*, 2: 248-254). Se han descrito procesos para producir los copolímeros de PHB PHB3HX por Matsusaki *et al.*, (*Biomacromolecules*, 2000, 1: 17-22).

En la determinación del peso molecular, pueden usarse técnicas tales como cromatografía de filtración en gel (GPC). En la metodología, se utiliza un patrón de poliestireno. El PHA puede tener un peso molecular promedio en peso equivalente de poliestireno (en dalton) de al menos 500, al menos 10 000 o al menos 50 000 y/o de menos de 2 000 000, menos de 1 000 000, menos de 1 500 000 y menos de 800 000. Por ejemplo, los PHA pueden tener un peso molecular promedio en peso en el intervalo de 100 000 a 700 000. Por ejemplo, el intervalo de peso molecular para PHB y copolímeros de PHB de tipo 1 para su uso en esta solicitud está en el intervalo de 400 000 dalton a 1,5 millones de dalton, determinado por el método de GPC y el intervalo de peso molecular para copolímeros de PHB de tipo 2 para su uso en la solicitud es de 100 000 a 1,5 millones de dalton.

En determinadas divulgaciones, el PHA es PHB o un copolímero de PHB de tipo 1, tal como PHBP, PHB4HB, PHB3HV, PHB4HV, PHB5HV, PHB3HH o PHB3HX y se mezcla con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En otras divulgaciones, el PHA es PHB, PHB3HV donde el contenido de 3HV está en el intervalo de un 2 % a un 22 % en peso del polímero, PHB3HP donde el contenido de 3HP está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero, PHB4HB donde el contenido de 4HB está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero, PHB4HV donde el contenido de 4HV está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero, PHB3HH donde el contenido de 3HH está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero o PHB3HX donde el contenido de 3HX está en el intervalo de un 3 % a un 12 % en peso del polímero. El intervalo porcentual indicado es el porcentaje de peso de monómero con respecto al peso total del polímero. Por ejemplo, en PHB4HB con un 3 % a un 15 % de contenido de 4HB, de un 3 % a un 15 % del peso total del polímero PHB4HB es 4-hidroxibutirato. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, el PHA puede mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, los PHA descritos anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En determinadas divulgaciones, el PHA es PHB mezclado con un copolímero de PHB de tipo 1 seleccionado del grupo: PHB3HV donde el contenido de 3HV está en el intervalo de un 2 % a un 22 % en peso del polímero, PHB3HP donde

5 el contenido de 3HP está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero, PHB4HB donde el contenido de 4HB está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero, PHB4HV donde el contenido de 4HV está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero, PHB3HH donde el contenido de 3HH está en el intervalo de un 3 % a un 15 % en peso del polímero o PHB3HX donde el contenido de 3HX está en el intervalo de un 3 % a un 12 % en peso del polímero. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, estos PHA descritos en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

10 En determinadas divulgaciones, la mezcla de PHA es PHB mezclado con un copolímero de PHB de tipo 2 seleccionado del grupo: PHB4HB donde el contenido de 4HB está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del polímero, PHB3HH donde el contenido de 3HH está en el intervalo de un 35 % a un 90 % en peso del polímero, PHB5HV donde el contenido de 5HV está en el intervalo de un 20 % a un 60 % en peso del copolímero o PHB3HX donde el contenido de 3HX está en el intervalo de un 30 % a un 90 % en peso del copolímero. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, estos PHA descritos en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

20 En otras divulgaciones, la mezcla de PHA es: a) PHB mezclado con b) un PHB4HB con un 5 % a un 15 % de contenido de 4HB; a) PHB mezclado con b) un PHB3HV con un 5 % a un 22 % de contenido de 3HV; a) PHB mezclado con b) un PHB3HH con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH; a) PHB mezclado con b) un PHB3HX con un 3 % a un 12 % de contenido de 3H; a) PHB mezclado con b) un PHB5HV con un 3 % a un 15 % de contenido de 5HV; a) un PHB4HB con un 5 % a un 15 % de contenido de 4HB mezclado con b) un PHB3HV con un 5 % a un 22 % de contenido de 3HV; a) un PHB4HB con un 5 % a un 15 % de contenido de 4HB mezclado con b) un PHB3HH con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH o a) un PHB3HV con un 5 % a un 22 % de contenido de 3-hidroxivalerato mezclado con b) un poliPHB3HV con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, estos PHA descritos en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

35 En otras divulgaciones, la mezcla de PHA es: a) PHB mezclado con b) un PHB4HB y el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) PHB mezclado con b) un PHB3HV y el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) PHB mezclado con b) PHB3HH y el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) PHB4HB mezclado con b) un PHB3HV y el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); a) un PHB4HB mezclado con b) un PHB3HH y el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b); o a) un PHB3HV mezclado con b) un PHB3HH y el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b). En las composiciones y métodos divulgados en este documento, estos PHA descritos en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

45 En otras divulgaciones más, la mezcla de PHA es: a) PHB mezclado con b) un PHB4HB con un 20-60 % de contenido de 4HB; a) PHB mezclado con b) un PHB5HV con un 20 % a un 60 % de contenido de 5HV; a) PHB mezclado con b) un PHB3HH que tiene un 35 %-95 % de contenido de 3HH; a) PHB4HB con un 3 % a un 15 % de contenido de 4HB mezclado con b) un PHB4HB con un 20-60 % de 4HB; a) PHB4HB con un 3 % a un 15 % de contenido de 4-hidroxiobutirato mezclado con b) un PHB5HV con un 20 % a un 60 % de contenido de 5HV; a) un PHB4HB con un 3 % a un 15 % de contenido de 4HB mezclado con b) un PHB3HX que tiene un 30 %-90 % de contenido de 3HX; a) un PHB3HV con un 3 % a un 22 % de contenido de 3HV mezclado con b) PHB4HB con un 20-60 % de contenido de 4HB; a) un PHB3HV con un 3 % a un 22 % de contenido de 3HV mezclado con b) PHB5HV con un 20 % a un 60 % de contenido de 5HV; a) un PHB3HV con un 3 % a un 22 % de contenido de 3HV mezclado con b) un PHB3HH que tiene un 35 %-90 % de contenido de 3HH; a) un PHB3HH con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH mezclado con b) un PHB4HB con un 20-60 % de contenido de 4HB; a) un PHB3HX con un 3 % a un 12 % de contenido de 3HX mezclado con b) un PHB4HB con un 20-60 % de contenido de 4HB; a) un PHB3HX con un 3 % a un 12 % de contenido de 3H mezclado con b) un PHB5HV con un 20-60 % de contenido de 5HV; a) un PHB3HH con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH mezclado con b) un PHB5HV con un 20 % a un 60 % de 5HV; a) un PHB3HH con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH mezclado con b) un PHB3HX con un 30 % a un 90 % de contenido de 3HX o a) un PHB3HH con un 3 % a un 15 % de contenido de 3HH mezclado con b) un PHB3HH que tiene un contenido de 3HH de un 35 %-90 %. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En otras divulgaciones, la mezcla de PHA es: PHB mezclado con un copolímero de PHB de tipo 1 y un copolímero de PHB de tipo 2 donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 10 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, el contenido de copolímero de PHB de tipo 1 de la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de copolímero de PHB de tipo 2 en la mezcla de PHA está en el intervalo de un 5 % a un 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En las divulgaciones descritas en los párrafos inmediatamente precedentes que describen mezclas de PHA de polímero a) y b) o dos componentes poliméricos, la mezcla copolimérica comprende polímero a) y polímero b), en la que el peso del polímero a) es de un 20 % a un 60 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b) y el peso del polímero b) es de un 40 % a un 80 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b). En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En otras divulgaciones, las mezclas de PHA descritas en este documento (por ejemplo, mezclas que comprenden polímero a) y polímero b) o que describen de otro modo dos componentes poliméricos) comprenden un tercer polímero, polímero c) que es un PHB4HB con un 20 % a un 60 % de contenido de 4HB. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En otras divulgaciones, las mezclas de PHA descritas en este documento (por ejemplo, mezclas que comprenden polímero a) y polímero b) o que describen de otro modo dos componentes poliméricos) comprenden un tercer polímero, polímero c) que es un PHB5HV con un 20 % a un 60 % de contenido de 5HV. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En otras divulgaciones, las mezclas de PHA descritas en este documento (por ejemplo, mezclas que comprenden polímero a) y polímero b) o que describen de otro modo dos componentes poliméricos) comprenden un tercer polímero, polímero c) que es un PHB3HH con un 5 % a un 50 % de contenido de 3HH. En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

En otras divulgaciones, la mezcla de copolímeros de PHA comprende polímero a), polímero b) y polímero c). En divulgaciones particulares, el peso del polímero c) es de un 5 % a un 95 % del peso polimérico combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c). En otras divulgaciones más, el peso del polímero c) es de un 5 % a un 40 % del peso polimérico combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c). En las composiciones y métodos divulgados en este documento, las mezclas de PHA descritas en este párrafo pueden mezclarse con poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables descritos a continuación. Por ejemplo, las mezclas de copolímeros de PHA descritas anteriormente pueden combinarse con poli(adipato tereftalato de butileno), poli(adipato tereftalato de etileno), poli(succinato tereftalato de butileno) o poli(succinato tereftalato de etileno).

Por ejemplo, el PHA puede ser poli(3-hidroxitirato) o poli(4-hidroxitirato). El PHA puede ser poli(3-hidroxitirato), mezclado con poli(4-hidroxitirato), o poli(3-hidroxitirato) mezclado con poli(3-hidroxitirato)-co-poli(4-hidroxitirato), por ejemplo, de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 80 % de poli(3-hidroxitirato) mezclado con de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 90 % de poli(3-hidroxitirato)-co-poli(4-hidroxitirato). El componente poli(4-hidroxitirato) en el copolímero poli(3-hidroxitirato)-co-poli(4-hidroxitirato) puede ser de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 50 %. Por ejemplo, puede ser de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 15 %, o puede ser de aproximadamente un 25 % a aproximadamente un 35 %.

Por ejemplo, el PHA puede ser aproximadamente un 20 % de poli(3-hidroxitirato) mezclado con aproximadamente un 80 % de poli(3-hidroxitirato)-co-11 %-poli(4-hidroxitirato). El PHA puede ser también aproximadamente un 60 % de poli(3-hidroxitirato) mezclado con aproximadamente un 40 % de poli(3-hidroxitirato)-co-11 %-poli(4-hidroxitirato). El PHA puede ser también aproximadamente un 12 % de poli(3-hidroxitirato) mezclado con aproximadamente un 48 % de poli(3-hidroxitirato)-co-11 %-poli(4-hidroxitirato) y aproximadamente un 40 % de poli(3-hidroxitirato)-co-28 %-poli(4-hidroxitirato). El PHA puede ser también aproximadamente un 36 % de poli(3-

hidroxibutirato) mezclado con aproximadamente un 24 % de poli(3-hidroxibutirato)-co-11 %-poli(4-hidroxibutirato) y aproximadamente un 40 % de poli(3-hidroxibutirato)-co-28 %-poli(4-hidroxibutirato).

5 El PHA puede ser también un poli(3-hidroxibutirato) mezclado con aproximadamente un 3 % a aproximadamente un 22 % de poli(3-hidroxivalerato).

Poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables

10 Los poliésteres aromáticos, que no son biodegradables, se sintetizan mediante la policondensación de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos. El anillo aromático es resistente a hidrólisis, evitando la biodegradabilidad. El poli(tereftalato de etileno) (PET) y el poli(tereftalato de butileno) (PBT) se forman mediante la policondensación de glicoles alifáticos y ácido tereftálico. La biodegradabilidad de los poliésteres aromáticos puede modificarse mediante la adición de monómeros que no son resistentes a hidrólisis, diol alifático o grupos diácido. La adición de dichos monómeros sensibles a hidrólisis crea puntos débiles para que se produzca la hidrólisis.

15 Los poliésteres aromáticos/alifáticos también se preparan mediante la policondensación de dioles alifáticos, pero con una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. Por ejemplo, la modificación de PBT mediante la adición de ácidos dicarboxílicos alifáticos puede producir poli(succinato tereftalato de butileno) (PBST) (butanodiol como diol alifático y ácido succínico y tereftálico). Otro ejemplo es la familia de poliésteres vendida con la marca registrada Biomax™ (du Pont), cuyos miembros se polimerizan a partir de PET y una diversidad de monómeros de ácido alifático tales como dimetilglutarato y dietilenglicol. En la síntesis de poli(adipato tereftalato de butileno) (PBAT), el butanodiol es el diol, y los ácidos son ácido adípico y tereftálico. Ejemplos comerciales incluyen Ecoflex (BASF) y Eastar Bio (Novamont). Ecoflex tiene una temperatura de fusión (T_m) de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 120 °C, medida por calorimetría diferencial de barrido (DSC). En determinadas divulgaciones, los polímeros biodegradables descritos en las patentes de Estados Unidos n.º 6018004; 6114042; 6201034; y 6303677 pueden usarse en las composiciones y métodos descritos en este documento.

20 Por lo tanto, los polímeros biodegradables incluyen poliésteres que contienen componentes alifáticos. Entre los poliésteres están policondensados de éster que contienen constituyentes alifáticos o poli(ácidos hidroxicarboxílicos). En determinadas divulgaciones, los policondensados de éster incluyen diácidos/poliésteres alifáticos de diol tales como poli(succinato de butileno), poli(succinato co-adipato de butileno), poliésteres alifáticos/aromáticos tales como terpolímeros hechos de butilenodiol, ácido adípico y ácido tereftálico.

25 Por lo tanto, ejemplos de poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables incluyen, aunque sin limitación, diversos copoliésteres de PET y PBT con diácidos alifáticos o dioles incorporados en la cadena principal polimérica para hacer que los copoliésteres sean biodegradables o compostables; y diversos poliésteres alifáticos y copoliésteres derivados de ácidos dibásicos, por ejemplo, ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico o sus derivados (por ejemplo, ésteres de alquilo, cloruros de ácido o sus anhídridos) y compuestos dihidroxi (dioles) tales como alcanodiolos C₂-C₆ y cicloalcanodiolos C₅-C₁₀, tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol. En otras divulgaciones, el diol es 1,4 ciclohexanodimetanol. En determinadas divulgaciones, el compuesto dihidroxi es etilenglicol o 1,4-butanodiol. Se prefieren dioles biodegradables en determinadas divulgaciones.

30 Ejemplos de diácido/poliésteres alifáticos de diol disponibles en el mercado adecuados son los copolímeros de poli(succinato de butileno) (PBS) y poli(succinato de butileno)/adipato (PBSA) BIONOLLE 1000 y BIONOLLE 3000 de Showa High Polymer Company, Ltd. (Tokio, Japón). Un ejemplo de un copoliéster aromático/alifático disponibles en el mercado adecuado es el poli(adipato-co-tereftalato de tetrabutileno) vendido como EASTAR BIO Copolyester de Novamont, antiguamente Eastman Chemical o ECOFLEX de BASF.

35 Además, los poliésteres de caprolactona (por ejemplo, poliésteres CAPA® (producidos por Perstorp, antiguamente Solvay o poliésteres TONE producidos por Dow Chemical)), pueden ser útiles en las composiciones y métodos divulgados en este documento. Estos polímeros se producen mediante una reacción de polimerización por adición con apertura de anillo en lugar de la reacción de polimerización por condensación usada para otros poliésteres. Los poli(ácidos hidroxicarboxílicos) para su uso en los métodos y composiciones divulgados en este documento incluyen homopolímeros y copolímeros basados en ácido láctico, polihidroxibutirato (PHB), u otros homopolímeros y copolímeros de polihidroxialcanoato. Dichos polihidroxialcanoatos incluyen copolímeros de PHB con monómeros de mayor longitud de cadena, tales como C₆-C₁₂, y mayores.

40 El poliéster aromático/alifático biodegradable puede ser un copoliéster. También puede ser en sí mismo una mezcla de dichos poliésteres o copoliésteres.

45 Puede introducirse ramificación en los poliésteres aromáticos/alifáticos para producir "alta resistencia a fusión" que tiene propiedades deseadas de procesabilidad. La ramificación introduce cadenas laterales fijadas a las cadenas principales moleculares. Las ramificaciones pueden variar en longitud y número. La ramificación puede realizarse por diversos métodos conocidos en la técnica. Por ejemplo, puede introducirse ramificación mediante el uso de compuesto isocianato, como se describe en la patente de Estados Unidos n.º 6114042 cedida a BASF.

La resistencia a fusión es una medida de la viscosidad de alargamiento del polímero fundido. Representa la tensión máxima que puede aplicarse al fundido sin rotura o desgarros. Habitualmente se usa un viscosímetro capilar para extruir una hebra de polímero y se tira de la hebra hasta rotura mediante un par de rodillos.

5 Mezclas de PHA y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables

Los PHA y poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables pueden combinarse para preparar mezclas de los polímeros. En la divulgación, la mezcla es homogénea.

10 La cantidad de PHA en la mezcla global es de un 5 a un 95 % en peso de la mezcla polimérica total. La selección y cantidad de cada polímero afectará a la suavidad, rigidez, textura, resistencia y otras propiedades del producto final, como entenderán los expertos en la materia. Típicamente, el componente de PHA está presente en la mezcla en una cantidad de un 5 % a un 95 %, tal como de aproximadamente un 10 % a aproximadamente un 50 %, en peso total de los componentes poliméricos totales de la composición.

15 En determinadas divulgaciones, la cantidad de PHA en la mezcla global puede ser de aproximadamente un 1 % en peso, aproximadamente un 5 %, aproximadamente un 10 %, aproximadamente un 15 %, aproximadamente un 20 %, aproximadamente un 25 %, aproximadamente un 30 %, aproximadamente un 35 %, aproximadamente un 40 %, aproximadamente un 45 %, aproximadamente un 50 %, aproximadamente un 55 %, aproximadamente un 60 %, aproximadamente un 65 %, aproximadamente un 70 %, aproximadamente un 75 %, aproximadamente un 80 %, aproximadamente un 85 %, aproximadamente un 90 %, aproximadamente un 95 % o aproximadamente un 99 % en peso. La selección y cantidad de cada polímero afectará a la suavidad, rigidez, textura, resistencia y otras propiedades del producto final, como entenderán los expertos en la materia. Típicamente, el componente de PHA está presente en la mezcla en una cantidad de aproximadamente un 10 % a un 95 %, tal como de aproximadamente un 15 % a aproximadamente un 85 % o de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 80 % en peso total de los componentes poliméricos totales.

30 Cada componente polimérico puede contener una sola especie polimérica o una mezcla de dos o más especies. Por ejemplo, un componente de PHA puede ser, a su vez, una mezcla de especies de PHA como se describe anteriormente. Asimismo, el componente de poliéster aromático/alifático biodegradable puede ser una mezcla o combinación de más de un poliéster aromático/alifático biodegradable.

35 En cualquiera de las composiciones, gránulos o métodos divulgados en este documento, el poliéster aromático/alifático biodegradable puede incluir hidroxí difosfato de aluminio y una sal carboxilato.

40 Los poliésteres de PHA con mayores niveles de cristalinidad pueden ser útiles en relación con la presente divulgación, por ejemplo, el homopolímero de PHB, el copolímero de PHBV con niveles de 3HV de un 3 % a un 25 %, copolímeros de PHB3HP con niveles de 3HP de un 3 a un 10 %, PHBH con niveles de 3HH de un 3 a un 20 %. El homopolímero de PHB o copolímeros de 3HB con niveles bajos de copolímeros tales como 3HP, 3HH, 4HB, 4HV entre un 3 y un 10 % también pueden ser útiles. Cuando el copolímero de PHA es isodimórfico, como es el caso con el comonomero 3HV, entonces se prefiere un contenido de 3HV entre un 3 y un 25 %.

45 Los métodos para fabricar y usar composiciones termoplásticas son bien conocidos por los expertos en la materia, y los profesionales expertos apreciarán que las mezclas biodegradables de la presente divulgación pueden usarse en una amplia gama de aplicaciones y, además, como saben los profesionales expertos, pueden contener uno o más aditivos, por ejemplo, un plastificante, agente de nucleación, relleno, antioxidante, estabilizante de ultravioleta, lubricante, deslizante/antibloqueo, pigmento, ignirretardante, reforzador, desmoldante y/o antiestático.

50 Producción y procesamiento de composiciones de mezcla biodegradable

55 Las composiciones de mezcla biodegradable descritas en la presente divulgación pueden producirse usando cualquier método conocido en la técnica que incluya añadir poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables a un termoplástico. Los poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables puede añadirse a un termoplástico como una composición seca de poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables y/o como una formulación de poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables.

60 Las cantidades óptimas a añadir dependerán de diversos factores conocidos por los expertos en la materia, por ejemplo, coste, características físicas deseadas del termoplástico (por ejemplo, resistencia mecánica) y el tipo de procesamiento a realizar (que genera, por ejemplo, consideraciones de velocidades lineales, tiempos de ciclo y otros parámetros de procesamiento). También debe considerarse si la composición termoplástica incluye otros aditivos, por ejemplo, un plastificante, agente de nucleación, relleno, antioxidante, estabilizante de ultravioleta, lubricante, deslizante/antibloqueo, pigmento, ignirretardante, reforzador, desmoldante y/o antiestático. En general, sin embargo, un poliéster aromático/alifático biodegradable puede incluirse en una composición termoplástica de modo que la parte polimérica de la composición contenga de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 95 %, por ejemplo, de aproximadamente un 5 % a aproximadamente un 90 %, de aproximadamente un 20 % a aproximadamente un 80 % de poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables, basado en el peso total de la composición. En determinadas

divulgaciones, la parte polimérica de la composición contiene de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 10 %, por ejemplo, de aproximadamente un 1 % a aproximadamente un 5 % de poliésteres aromáticos/alifáticos biodegradables.

5 Agente de nucleación

El agente de nucleación para su uso en las composiciones y métodos divulgados en este documento puede ser un agente de nucleación molido como se describe en el documento PCT/US2009/041023, presentado el 17 de abril de 2009. En resumen, el agente de nucleación se muele en un vehículo líquido hasta al menos un 5 % del volumen de sólidos acumulado del agente de nucleación que sale como partículas con un tamaño de partícula de 5 micrómetros o menos. El vehículo líquido permite que el agente de nucleación se muele en húmedo. En otras divulgaciones, el agente de nucleación se muele en un vehículo líquido hasta al menos un 10 % del volumen de sólidos acumulado, al menos un 20 % del volumen de sólidos acumulado, al menos un 30 % o al menos un 40 %-50 % del agente de nucleación que puede existir según sale como partículas con un tamaño de partícula de 5 micrómetros o menos, 2 micrómetros o menos o 1 micrómetro o menos. En divulgaciones alternativas, los agentes de nucleación pueden molerse por otros métodos, tales como molienda a chorro. Además, pueden utilizarse otros métodos que reduzcan el tamaño de partícula.

El volumen de sólidos acumulado de las partículas es el volumen combinado de las partículas en forma seca en ausencia de cualquier otra sustancia. El volumen de sólidos acumulado de las partículas puede determinarse determinando el volumen de las partículas antes de dispersarlas en un polímero o vehículo líquido, por ejemplo, vertiéndolos secos en un cilindro graduado u otro dispositivo adecuado para medir el volumen. Como alternativa, el volumen de sólidos acumulado se determina por dispersión de luz.

La cantidad de agente de nucleación en vehículo líquido es de un 5 % a un 50 % en peso de la composición de agente de nucleación-vehículo líquido, tal como de un 20 % a un 45 % en peso, de un 30 % a un 40 % en peso o un 40 % en peso del peso combinado del agente de nucleación y el vehículo líquido.

Una vez que el agente de nucleación se ha molido en húmedo en el vehículo líquido, se añade entonces una cantidad apropiada del vehículo líquido más el agente de nucleación al polímero a procesar. Un experto en la materia de formulación de polímeros, por lo tanto, puede planear la relación de nucleante y vehículo líquido para adecuarse a sus necesidades específicas, conociendo, por experiencia, la cantidad de nucleante y vehículo líquido (es decir, plastificante, tensioactivo, lubricante) que es apropiada para su uso.

En determinadas divulgaciones, el agente de nucleación puede seleccionarse de: ácido cianúrico, negro de carbono, mica, talco, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de organofosfatos y caolín. En divulgaciones particulares, el agente de nucleación es ácido cianúrico.

En diversas divulgaciones, cuando el agente de nucleación se dispersa en un vehículo líquido, el vehículo líquido puede ser un plastificante, por ejemplo, un compuesto cítrico o un compuesto adípico, por ejemplo, tributirato de acetilcitrato (Citroflex A4, Vertellus, Inc., High Point, N.C.) o DBEEA (adipato de dibutoxi-tioxietilo), un tensioactivo, por ejemplo, Triton X-100, TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 o Span 85, un lubricante, un líquido volátil, por ejemplo, cloroformo, heptano o pentano, un líquido orgánico o agua.

En otras divulgaciones, el agente de nucleación es hidroxidi fosfato de aluminio 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.

Los agentes de nucleación para diversos polímeros son sustancias simples, compuestos metálicos que incluyen óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbono, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado y sales, sílice, blanco de cinc, arcilla, caolín, carbonato de magnesio básico, mica, talco, cuarzo en polvo, diatomita, dolomita en polvo, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio, sulfato de bario, sulfato de calcio, alúmina, silicato de calcio, sales metálicas de organofosfatos y nitruro de boro; compuestos orgánicos de bajo peso molecular que tienen un grupo carboxilato metálico, por ejemplo, sales metálicas de 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*-butilbenzoico, ácido tereftálico, éster monometílico del ácido tereftálico, ácido isoftálico y éster monometílico del ácido isoftálico; compuestos orgánicos de alto peso molecular que tienen un grupo carboxilato metálico, por ejemplo, sales metálicas de tales como: polietileno que contiene grupo carboxilo obtenido por oxidación de polietileno; polipropileno que contiene grupo carboxilo obtenido por oxidación de polipropileno; copolímeros de olefinas, tales como etileno, propileno y buteno-1, con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de estireno con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de olefinas con anhídrido maleico; y copolímeros de estireno con anhídrido maleico; compuestos orgánicos de alto peso molecular, por ejemplo: alfa-olefinas ramificadas en su átomo de carbono en la posición 3 y que tienen menos de 5 átomos de carbono, tal como 3,3 dimetilbuteno-1,3-metilbuteno-1,3-metilpenteno-1,3-metilhexeno-1, y 3,5,5-trimetilhexeno-1; polímeros de vinilcicloalcanos tales como vinilciclopentano, vinilciclohexano y vinilnorbornano; polialquilenglicoles tales como polietilenglicol y polipropilenglicol; poli(ácido glicólico); celulosa; ésteres de celulosa; y éteres de celulosa; ácido

fosfórico o ácido fosforoso y sus sales metálicas, tales como fosfato de difenilo, fosfito de difenilo, sales metálicas de fosfato de bis(4-*terc*-butilfenilo) y bis-(2,4-*terc*-butilfenil)fosfato de metileno; derivados de sorbitol tales como bis(*p*-metilbenciliden)sorbitol y bis(*p*-etilbenciliden)sorbitol; y anhídrido tioglicólico, ácido *p*-toluenosulfónico y sus sales metálicas. Los agentes de nucleación anteriores pueden usarse en solitario o en combinaciones entre sí. En divulgaciones particulares, el agente de nucleación es ácido cianúrico. En determinadas divulgaciones, el agente de nucleación también puede ser otro polímero (por ejemplo, agentes de nucleación poliméricos tales como PHB).

La elección del vehículo líquido es importante, ya que el vehículo se convierte en un componente integrante de la formulación polimérica cuando se añade el agente de nucleación. En composiciones de poli-3-hidroxibutirato, por ejemplo, a menudo se usan plastificantes para cambiar la temperatura de transición vítrea y el coeficiente de la composición, pero también pueden usarse tensioactivos. También pueden usarse lubricantes, por ejemplo, en aplicaciones de moldeo por inyección. Por lo tanto, los plastificantes, tensioactivos y lubricantes pueden usarse como vehículo líquido para la molienda del agente de nucleación.

El vehículo líquido para molienda en húmedo del nucleante puede ser un plastificante. Ejemplos de plastificantes incluyen, aunque sin limitación, compuestos ftálicos (incluyendo, aunque sin limitación, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-*n*-octilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dicaprilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de didecilo, ftalato de diundecilo, ftalato de dilaurilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de dibencilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de butil bencilo, ftalato de octil decilo, ftalato de butil octilo, ftalato de octil bencilo, ftalato de *n*-hexil *n*-decilo, ftalato de *n*-octilo y ftalato de *n*-decilo), compuestos fosfóricos (incluyendo, aunque sin limitación, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de octil difenilo, fosfato de cresil difenilo y fosfato de tricloroetilo), compuestos adípicos (incluyendo, aunque sin limitación, adipato de dibutoxi-etoxietilo (DBEEA), adipato de dioctilo, adipato de diisooctilo, adipato de di-*n*-octilo, adipato de didecilo, adipato de diisododecilo, adipato de *n*-octil *n*-decilo, adipato de *n*-heptilo y adipato de *n*-nonilo), compuestos sebácicos (incluyendo, aunque sin limitación, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, sebacato de diisooctilo y sebacato de butil bencilo), compuestos azelaicos, compuestos cítricos (incluyendo, aunque sin limitación, citrato de trietilo, citrato de acetil trietilo, citrato de tributilo, citrato de acetil tributilo y citrato de acetil trioctilo), compuestos glicólicos (incluyendo, aunque sin limitación, glicolato de metil ftalil etilo, glicolato de etil ftalil etilo y glicolato de butil ftalil etilo), compuestos trimelíticos (incluyendo, aunque sin limitación, trimelitato de trioctilo y trimelitato de tri-*n*-octil *n*-decilo), compuestos isoméricos ftálicos (incluyendo, aunque sin limitación, isoftalato de dioctilo y tereftalato de dioctilo), compuestos ricinoleicos (incluyendo, aunque sin limitación, ricinoleato de metil acetilo y ricinoleato de butil acetilo), compuestos de poliéster (incluyendo, aunque sin limitación, adipato de polipropileno y sebacato de polipropileno), aceite de semilla de soja epoxidado, estearato de butilo epoxidado, estearato de octilo epoxidado, parafinas cloradas, ésteres de ácido graso clorados, compuestos de ácido graso, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes pueden usarse en solitario respectivamente o en combinaciones entre sí.

En determinadas divulgaciones, el vehículo líquido para molienda en húmedo del agente de nucleación puede ser un tensioactivo. Los tensioactivos se usan en general para desempolvar, lubricar, reducir la tensión superficial y/o densidad. Ejemplos de tensioactivos incluyen, aunque sin limitación, aceite de vaselina, aceite de ricino y aceite de soja. Un tensioactivo de aceite de vaselina es Drakeol 34, disponible de Penreco (Dickinson, Texas, EE. UU.). Los tensioactivos sólidos Maxperse W-6000 y W-3000 están disponibles de Chemax Polymer Additives (Piedmont, Carolina del Sur, EE. UU.). Los tensioactivos también pueden incluir detergentes tales como Triton X-100, TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 y Span 85.

Los tensioactivos aniónicos incluyen: ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico; jabones de ácido graso tales como sales sódicas o sales potásicas de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriores; sales de *N*-acil-*N*-metilglicina, sales de *N*-acil-*N*-metil-beta-alanina, sales de ácido *N*-acilglutámico, sales de ácido carboxílico de éter alquílico de polioxi-etileno, péptidos acilados, sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido alquilnaftalenosulfónico, productos de policondensación de sal de ácido naftalenosulfónico-formalina, productos de policondensación de sal de ácido melaminasulfónico-formalina, sales de éster de ácido dialquilsulfosuccínico, disales de sulfosuccinato de alquilo, disales de ácido alquilsulfosuccínico de polioxi-etileno, sales de ácido alquilsulfoacético, sales de ácido alfa-olefinsulfónico, sales de *N*-acilmetiltaurina, dimetil 5-sulfoisofalato de sodio, aceite sulfatado, sales de éster de ácido sulfúrico de alcohol superior, sales de ácido sulfúrico de éter alquílico de polioxi-etileno, etoxisulfatos de alcohol superior secundario, sales de ácido sulfúrico de éter alquil fenílico de polioxi-etileno, monoglisulfato, sales de éster de ácido sulfúrico de alquilolamidas de ácido graso, sales de ácido fosfórico de éter alquílico de polioxi-etileno, sales de ácido fosfórico de éter alquil fenílico de polioxi-etileno, sales de ácido alquil fosfórico, bistrídecilsulfosuccinatos de óxido de alquilamina de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio, dihexilsulfosuccinato de sodio, dicitclohexilsulfosuccinato de sodio, diamilsulfosuccinato de sodio, diisobutilsulfosuccinato de sodio, alquilamina guanidina polioxi-etanol, semiésteres de alcohol etoxilado de sulfosuccinato de disodio, semiésteres de nonilfenol etoxilado de sulfosuccinato de disodio, isodecilsulfosuccinato de disodio, *N*-octadecilsulfosuccinamida de disodio, *N*-(1,2-dicarboxietil)-*N*-octadecilsulfosuccinamida de tetrasodio, disulfonatos de óxido de mono- o didodecildifenilo de disodio, diisopropilnaftalenosulfonato de sodio y productos condensados neutralizados de naftalenosulfonato de sodio.

En otras divulgaciones, el vehículo líquido es un lubricante. Por ejemplo, un lubricante usado normalmente en procesamiento de polímeros también puede usarse como vehículo líquido para molienda en húmedo del nucleante.

Los lubricantes se usan normalmente para reducir la adherencia a superficies de procesamiento calientes y pueden incluir polietileno, aceites de parafina y ceras de parafina en combinación con estearatos metálicos. Otros lubricantes incluyen ácido esteárico, ceras de amida, ceras de éster, carboxilatos metálicos y ácidos carboxílicos. Los lubricantes se añaden normalmente a polímeros en el intervalo de aproximadamente un 0,1 por ciento a aproximadamente un 1 por ciento en peso, en general de aproximadamente un 0,7 por ciento a aproximadamente un 0,8 por ciento en peso del compuesto. Los lubricantes sólidos pueden calentarse y fundirse durante la molienda en húmedo.

En otras divulgaciones más, el vehículo líquido es un disolvente volátil u orgánico. En estas divulgaciones, un disolvente volátil se eliminará por desvolatilización asistida por vacío durante la posterior formulación del polímero, dejando detrás el agente de nucleación. Los vehículos líquidos volátiles que pueden usarse incluyen alcoholes (por ejemplo, etanol, propanol, isopropanol).

Ejemplos de disolventes orgánicos para su uso en los métodos y composiciones divulgados en este documento incluyen, aunque sin limitación: n-pentano, n-hexano, isohexano, n-heptano, n-octano, isooctano, n-decano, 2,2-dimetilbutano, éter de petróleo, benceno de petróleo, lignoína, gasolina, querosina, alcohol de petróleo, nafta de petróleo, 2-penteno, penteno mixto, ciclohexano, metilciclohexano, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno, dietilbenceno, isopropilbenceno, amilbenceno, diamilbenceno, triamilbenceno, tetraamilbenceno, dodecilbenceno, didodecilbenceno, amiltolueno, nafta de alquitrán mineral, nafta disolvente, p-cimeno, naftaleno, tetralina, decalina, bifenilo, dipenteno, aceite de turpentina, pineno, p-mentano, aceite de pino, aceite de alcanfor, cloruro de metilo, cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, cloruro de etilo, cloruro de etileno, cloruro de etilideno, 1,1,1-tricloroetano, 1,1,2-tricloroetano, 1,1,1,2-tetracloroetano, 1,1,2,2-tetracloroetano, pentacloroetano, hexacloroetano, cloruro de vinilideno, 1,2-dicloropropano, cloruro de butilo, cloruro de amilo, cloruro de amilo mixto, dicloropentano, cloruro de hexilo, cloruro de 2-etilhexilo, bromuro de metilo, bromuro de etilo, bromuro de etileno, tetrabromoetano, clorobromometano, clorobromuro de etileno, clorobenceno, o-diclorobenceno, 1,2,4-triclorobenceno, bromobenceno, o-dibromobenceno, o-clorotolueno, p-clorotolueno, alfa-cloronaftaleno, naftaleno clorado, fluorodichlorometano, diclorodifluorometano, fluorotriclorometano, trifluoromonobromometano, difluorocloroetano, 1,1,2-tricloro-1,2,2-trifluoroetano, éter etílico, éter dicloroetílico, éter isopropílico, éter n-butílico, éter diisoamílico, éter n-hexílico, éter metil fenílico, éter etil fenílico, éter n-butil fenílico, éter amil fenílico, éter o, m, p-cresil metílico, éter p-t-amilfenil n-amílico, éter etil bencílico, 1,4-dioxano, trioxano, furano, furfural, dioxolano, 2-metilfurano, tetrahidrofurano, cineol, metilal, dietil acetal, acetona, metilacetona, metil etil cetona, metil n-propil cetona, metil n-butil cetona, metil isobutil cetona, metil n-amil cetona, metil n-hexil cetona, dietil cetona, etil n-butil cetona, di-n-propil cetona, diisobutil cetona, 2,6,8-trimetilnonanona-4, aceite de acetona, acetonilacetona, óxido de mesitilo, forona, isoforona, ciclohexanona, metilciclohexanona, acetofenona, dipnona, alcanfor, formiato de metilo, formiato de etilo, formiato de propilo, formiato de n-butilo, formiato de isobutilo, acetato de metilo, acetato de etilo, acetato de n-propilo, acetato de isopropilo, acetato de n-butilo, acetato de isobutilo, acetato de sec-butilo, acetato de n-amilo, acetato de isoamilo, acetato de metilisoamilo, acetato metoxibutilo, acetato de sec-hexilo, acetato de 2-etilbutilo, acetato de metilisobutilcarbinol, acetato de 2-etilhexilo, acetato de ciclohexilo, acetato de metilciclohexilo, acetato de bencilo, propionato de metilo, propionato de etilo, propionato de n-butilo, propionato de isoamilo, butirato de metilo, butirato de etilo, butirato de n-butilo, butirato de isoamilo, oxisobutirato de etilo, estearato de butilo, estearato de amilo, acetoacetato de metilo, acetoacetato de etilo, isovalerato de isoamilo, lactato de metilo, lactato de etilo, lactato de butilo, lactato de amilo, benzoato de metilo, benzoato de etilo, benzoato de propilo, benzoato de butilo, benzoato de isoamilo, benzoato de bencilo, cinamato de etilo, salicilato de metilo, adipato de octilo, oxalato de dietilo, oxalato de dibutilo, oxalato de diamilo, malonato de dietilo, tartrato de dibutilo, citrato de tributilo, sebacato de dioctilo, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de dioctilo, nitrometano, nitroetano, nitropropano, nitrobenceno, nitroanisol, monometilamina, dimetilamina, trimetilamina, monoetilamina, dietilamina, trietilamina, anilina, toluidina, acetoamida, acetonitrilo, benzonitrilo, piridina, picolina, lutidina, quinolina, morfolina, disulfuro de carbono, dimetilsulfóxido, propanosulfona, fosfato de trietilo, polietilenglicol, polipropilenglicol, politetrametilenglicol y poliepiclorohidrina. Estos disolventes orgánicos pueden usarse en solitario respectivamente o en combinaciones entre sí.

Una ventaja de usar un líquido volátil es que el líquido se eliminará durante el procesamiento en la extrusora, y puede eliminarse. Esto puede ser ventajoso para aplicaciones donde se desea poco del aditivo líquido en el producto polimérico acabado.

En otra divulgación más, el vehículo líquido para molienda en húmedo del agente de nucleación es agua. Una ventaja de usar agua es que, como los disolventes volátiles, también se eliminará durante el procesamiento. Además, no dejará atrás ningún residuo, y encuentra efecto mínimo o ninguno sobre la química del propio polímero.

En otras divulgaciones más, el vehículo líquido para molienda en húmedo del agente de nucleación puede ser una mezcla de cualquiera de los anteriores. Por ejemplo, el vehículo líquido puede ser una mezcla de uno o más plastificantes, uno o más tensioactivos, uno o más vehículos líquidos volátiles o agua. El vehículo líquido puede ser también una mezcla de uno o más plastificantes, tensioactivos, vehículos líquidos volátiles o agua.

Por lo tanto, un experto en las técnicas de procesamiento de polímeros puede componer el vehículo líquido global teniendo en consideración el procesamiento posterior del polímero. Por ejemplo, si la aplicación del polímero requiere solamente una pequeña cantidad de plastificante o tensioactivo, entonces se puede componer un vehículo líquido con

una pequeña cantidad de plastificante o tensioactivo, equilibrando el vehículo con un líquido volátil que se eliminará durante el procesamiento.

Opcionalmente, puede incluirse un aditivo en la composición termoplástica. El aditivo puede ser cualquier compuesto conocido por los expertos en la materia como útil en la producción de termoplásticos. Aditivos ejemplares incluyen, por ejemplo, plastificantes (por ejemplo, para aumentar la flexibilidad de una composición termoplástica), antioxidantes (por ejemplo, para proteger la composición termoplástica de la degradación por ozono u oxígeno), estabilizantes de ultravioleta (por ejemplo, para proteger contra la erosión), lubricantes (por ejemplo, para reducir la fricción), pigmentos (por ejemplo, para añadir color a la composición termoplástica), ignirretardantes, rellenos, reforzantes, desmoldantes y antiestáticos. Pertenece a las capacidades de los profesionales expertos determinar si un aditivo debe incluirse en una composición termoplástica y, si así es, qué aditivo y la cantidad que debe añadirse a la composición.

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

La mezcla puede incluir uno o más plastificantes. Ejemplos de plastificantes incluyen compuestos ftálicos (incluyendo, aunque sin limitación, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dicapriilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de didecilo, ftalato de diundecilo, ftalato de dilaurilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de dibencilo, ftalato de dicitclohexilo, ftalato de butil bencilo, ftalato octil decilo, ftalato de butil octilo, ftalato de octil bencilo, ftalato de n-hexil n-decilo, ftalato de n-octilo y ftalato de n-decilo), compuestos fosfóricos (incluyendo, aunque sin limitación, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de octil difenilo, fosfato de cresil difenilo y fosfato de tricloroetilo), compuestos adípicos (incluyendo, aunque sin limitación, adipato de dibutoxi-etoxietilo (DBEEA), adipato de dioctilo, adipato de diisooctilo, adipato de di-n-octilo, adipato de didecilo, adipato de diisodecilo, adipato de n-octil n-decilo, adipato de n-heptilo y adipato de n-nonilo), compuestos sebácicos (incluyendo, aunque sin limitación, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, sebacato de diisooctilo y sebacato de butil bencilo), compuestos azelaicos, compuestos cítricos (incluyendo, aunque sin limitación, citrato de trietilo, citrato de acetil trietilo, citrato de tributilo, citrato de acetil tributilo y citrato de acetil trioctilo), compuestos glicólicos (incluyendo, aunque sin limitación, glicolato de metil ftalil etilo, glicolato de etil ftalil etilo y glicolato de butil ftalil etilo), compuestos trimelíticos (incluyendo, aunque sin limitación, trimelitato de trioctilo y trimelitato de tri-n-octil n-decilo), compuestos isoméricos ftálicos (incluyendo, aunque sin limitación, isoftalato de dioctilo y tereftalato de dioctilo), compuestos ricinoleicos (incluyendo, aunque sin limitación, ricinoleato de metil acetilo y ricinoleato de butil acetilo), compuestos de poliéster (incluyendo, aunque sin limitación, productos de reacción de dioles seleccionados de butanodiol, etilenglicol, propano 1,2 diol, propano 1,3 diol, polietilenglicol, glicerol, diácidos seleccionados de ácido adípico, ácido succínico, anhídrido succínico e hidroxíácidos tales como ácido hidroxisteárico, aceite de semilla de soja, parafinas cloradas, ésteres de ácido graso clorados, compuestos de ácido graso, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes pueden usarse en solitario respectivamente o en combinaciones entre sí.

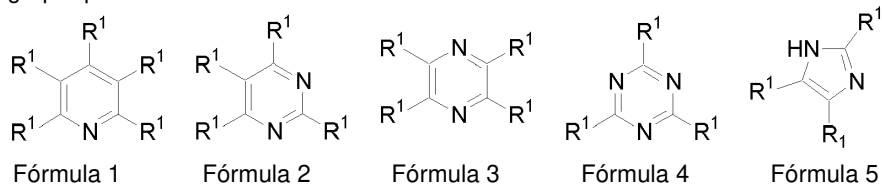
La mezcla puede incluir uno o más tensioactivos. Los tensioactivos se usan en general para desempolvar, lubricar, reducir la tensión superficial y/o densidad. Ejemplos de tensioactivos incluyen, aunque sin limitación, aceite de vaselina, aceite de ricino y aceite de soja. Un tensioactivo de aceite de vaselina es Drakeol 34, disponible de Penreco (Dickinson, Texas, EE. UU.). Los tensioactivos sólidos Maxperse W-6000 y W-3000 están disponibles de Chemax Polymer Additives (Piedmont, Carolina del Sur, EE. UU.). Pueden usarse tensioactivos no iónicos con valores de HLB que varían de aproximadamente 2 a aproximadamente 16, siendo ejemplos TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 y Span 85.

Los tensioactivos aniónicos incluyen: ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico; jabones de ácido graso tales como sales sódicas o sales potásicas de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriores; sales de N-acil-N-metilglicina, sales de N-acil-N-metil-beta-alanina, sales de ácido N-acilglutámico, sales de ácido carboxílico de éter alquílico de polioxietileno, péptidos acilados, sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido alquilnaftalenosulfónico, productos de policondensación de sal de ácido naftalenosulfónico-formalina, productos de policondensación de sal de ácido melaminasulfónico-formalina, sales de éster de ácido dialquilsulfosuccínico, disales de sulfosuccinato de alquilo, disales de ácido alquilsulfosuccínico de polioxietileno, sales de ácido alquilsulfoacético, sales de ácido alfa-olefinsulfónico, sales de N-acilmetiltaurina, dimetil 5-sulfoisofalato de sodio, aceite sulfatado, sales de éster de ácido sulfúrico de alcohol superior, sales de ácido sulfúrico de éter alquílico de polioxietileno, etoxisulfatos de alcohol superior secundario, sales de ácido sulfúrico de éter alquil fenílico de polioxietileno, monoglisulfato, sales de éster de ácido sulfúrico de alquilolamidas de ácido graso, sales de ácido fosfórico de éter alquílico de polioxietileno, sales de ácido fosfórico de éter alquil fenílico de polioxietileno, sales de ácido alquil fosfórico, bistridecilsulfosuccinatos de óxido de alquilamina de sodio, dioctilsulfosuccinato de sodio, dihexilsulfosuccinato de sodio, dicitclohexilsulfosuccinato de sodio, diamilsulfosuccinato de sodio, diisobutilsulfosuccinato de sodio, alquilamina guanidina polioxietanol, semiésteres de alcohol etoxilado de sulfosuccinato de disodio, isodecilsulfosuccinato de disodio, N-octadecilsulfosuccinamida de disodio, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamida de tetrasodio,

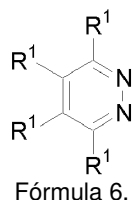
disulfonatos de óxido de mono- o didodecildifenilo de sodio, diisopropilnaftalenosulfonato de sodio y productos condensados neutralizados de naftalenosulfonato de sodio.

5 También puede añadirse uno o más lubricantes a la mezcla. Los lubricantes se usan normalmente para reducir la adherencia a superficies metálicas de procesamiento calientes y pueden incluir polietileno, aceites de parafina y ceras de parafina en combinación con estearatos metálicos. Otros lubricantes incluyen ácido esteárico, ceras de amida, ceras de éster, carboxilatos metálicos y ácidos carboxílicos. Los lubricantes se añaden normalmente a polímeros en el intervalo de aproximadamente un 0,1 por ciento a aproximadamente un 1 por ciento en peso, en general de aproximadamente un 0,7 por ciento a aproximadamente un 0,8 por ciento en peso del compuesto. Los lubricantes sólidos pueden calentarse y fundirse antes o durante el procesamiento de la mezcla.

15 En divulgaciones particulares, el agente de nucleación puede incluir hidroxido difosfato de aluminio 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 nucleante puede tener una fórmula química seleccionada del grupo que consiste en



y



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

25 Para la fabricación de artículos útiles, una composición de mezcla divulgada en este documento puede crearse a una temperatura por encima del punto de fusión cristalino del termoplástico, pero por debajo del punto de descomposición de cualquiera de los ingredientes de la composición. Como alternativa, una composición de mezcla preparada previamente de la presente divulgación puede calentarse simplemente a dicha temperatura. Mientras está en estado plastificado por calor, la composición puede procesarse en una forma deseada y, posteriormente, se enfría para establecer la forma e inducir la cristalización. Dichas formas pueden incluir, aunque sin limitación, una fibra, filamento, película, lámina, varilla, tubo, frasco u otra forma. Dicho procesamiento puede realizarse usando cualquier técnica conocida en la técnica tal como, aunque sin limitación, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado o moldeo por soplado (por ejemplo, película soplada, soplado de espuma), calandrado, moldeo giratorio, colada (por ejemplo, lámina colada, película colada) o termoformado.

35 Las composiciones termoplásticas de la presente divulgación pueden usarse para crear, sin limitación, una amplia diversidad de productos útiles, por ejemplo, productos de automoción, de consumo desechables, de consumo duraderos, de construcción, eléctricos, médicos y de envasado. Por ejemplo, las mezclas pueden usarse para fabricar, sin limitación, películas (por ejemplo, películas de envasado, película agrícola, película de abono, control de la erosión, envoltura de balas de heno, película ranurada, envoltura de alimentos, envoltura de tarima, envoltura protectora en automóviles y aparatos), tees de golf, tapones y cierres, soportes y estacas agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (por ejemplo, para cubiletes, placas, cajas), productos termoformados (por ejemplo, bandejas, recipientes, tarros de yogur, tapas de recipientes, macetas, cuencos para fideos, molduras), cubiertas (por ejemplo, para artículos electrónicos, por ejemplo, teléfonos móviles, carcasas de PDA, carcasas de reproductores de música, carcasas de ordenador), bolsas (por ejemplo, bolsas de basura, bolsas de comestibles, bolsas para alimentos, bolsas de compost), artículos de higiene (por ejemplo, pañales, productos de higiene femenina, productos para la incontinencia, toallitas desechables, empapador), recubrimientos para productos granulados (por ejemplo, fertilizante granulado, herbicidas, plaguicidas, semillas).

50 La invención y la presente divulgación se describirá adicionalmente en los siguientes ejemplos. Cuando los ejemplos específicos a continuación no están dentro del alcance de las reivindicaciones adjuntas, se divulgan con propósitos ilustrativos únicamente.

Ejemplos

Ejemplo 1. Película soplada con mezclas de PHA y poli(adipato-tereftalato de butileno).

5 Composiciones de poli-3-hidroxi-butirato-co-7 %-3-hidroxi-valerato (PHBV) y poli-3-hidroxi-butirato-co-7 %-4-hidroxi-butirato (PHB 7 % 4HB) cuando se mezclaron con pequeñas porciones de Ecoflex (poli(adipato-tereftalato de butileno)) (10-30 %) mostraron mejoras en la elasticidad en estado fundido y, por tanto, mayor capacidad de soplar una burbuja que con un 100 % de PHA. Durante la fase de soplado en estado fundido de la operación, mientras la mezcla aún estaba a altas temperaturas, es decir, > 80 °C, la película era completamente transparente, lo que indicaba una composición homogénea. Sin embargo, al enfriarla, la película se queda opaca, lo que indica separación de fases. La resistencia a la tracción en gran medida no se veía afectada, sin embargo, el alargamiento a rotura y la resistencia a desgarros cualitativa se mejoraron ambos.

15 El poli(adipato-tereftalato de butileno) con pequeños niveles de PHA altamente cristalinos (PHBV, PHB 7 % 4HB) mostró transiciones similares de una película transparente a altas temperaturas a una película opaca cuando se enfriaba. La adición de PHA mejoró la tasa aparente de cristalización de la película como se observa por el bloqueo reducido. Las composiciones que comprenden un 20 % de PHA y un 80 % de poli(adipato-tereftalato de butileno) no mostraron signos de bloqueo en 5 minutos de soplado de la película, sin la ayuda de lubricantes. El mismo grado de grosor de película producido con poli(adipato-tereftalato de butileno) mostró bloqueo completo, pudieron fabricarse películas más gruesas que podían separarse después de haber envejecido la película durante varios días para promover la cristalización. Típicamente se requirieron cantidades mayores de aditivos antibloqueo (> 0,8 %) para evitar el bloqueo de la película con películas de poli(adipato-tereftalato de butileno) puro.

25 La adición de PHA a composiciones de poli(adipato-tereftalato de butileno) mejoró la tasa de biodegradación en condiciones de formación de la composición.

Ejemplo 2. Demostración de modificación de impacto de polihidroxi-butirato.

30 Se fundieron gránulos de PHB y poli(adipato-tereftalato de butileno) mezclados junto con un agente de nucleación (véanse las formulaciones 1-4 en la tabla 1, a continuación) usando una unidad de formulación Brabender a 165-170 °C y extrusora para formar una hebra que posteriormente se cortó para formar gránulos. Los gránulos se moldearon por inyección usando una temperatura de fusión de 160 °C y una temperatura de molde de 50 °C para formar barras de impacto ASTM. Después de permitir que las barras reposaran a temperatura ambiente durante 48 horas, se mellaron de acuerdo con el procedimiento resumido en ASTM D256 y se ensayaron para la resistencia a impactos.

35 Tabla 1. Formulaciones para ensayar la resistencia a impactos de PHB mezclado con poli(adipato-tereftalato de butileno).

Formulación	1	2	3	4
Poli(adipato-tereftalato de butileno)	0	10	25	40
PHB	100	90	75	60
25 % de ácido cianúrico formulado en vehículo PHB	4	4	4	4
Impacto de mellado N/m (lbf/in)	0,046 (0,408)	0,043 (0,378)	0,053 (0,474)	0,161 (1,43)

40 Los datos muestran que el poli(adipato-tereftalato de butileno) puede mejorar significativamente las propiedades de rendimiento a impactos de PHB. Se descubrió que la inclusión de un 40 % en peso o más de poli(adipato-tereftalato de butileno) potenciaba la resistencia a impactos de la mezcla global.

Ejemplo 3 Demostración de la modificación de impacto de poli-3-hidroxi-butirato-co-7 %-3-hidroxi-valerato.

45 Se fundieron gránulos de poli-3-hidroxi-butirato-co-7 %-3-hidroxi-valerato y poli(adipato-tereftalato de butileno) mezclados junto con un agente de nucleación (véanse las formulaciones 5-8 en la tabla 2, a continuación) usando una unidad de formulación Brabender a 165-170 °C y extrusora para formar una hebra que posteriormente se cortó para formar gránulos. Los gránulos se moldearon por inyección usando una temperatura de fusión de 160 °C y una temperatura de molde de 50 °C para formar barras de impacto ASTM. Después de acondicionar las barras durante 48 horas, se mellaron de acuerdo con el procedimiento resumido en ASTM D256 y se ensayaron para la resistencia a impactos.

50 Tabla 2. Formulaciones para ensayar la modificación de impacto de PHBV mezclado con poli(adipato-tereftalato de butileno).

Formulación	5	6	7	8
Poli(adipato-tereftalato de butileno)	0	10	25	40
Poli-3-hidroxi-butirato-co-7 %-3-hidroxi-valerato	100	90	75	60
25 % de ácido cianúrico formulado en vehículo PHB	4	4	4	4
Impacto de mellado N/m (lbf/in)	0,060 (0,532)	0,052 (0,461)	0,075 (0,664)	0,272 (2,41)

Los datos muestran que, aunque el poli-3-hidroxitirato-co-7 %-3-hidroxitirato tenía una mayor resistencia a impactos en comparación con PHB, la incorporación de poli(adipato-tereftalato de butileno) puede mejorar más las propiedades de rendimiento a impactos de composiciones de poli-3-hidroxitirato-co-7 %-3-hidroxitirato.

Ejemplo 4. Demostración de modificación de impacto de poli-3-hidroxitirato-co-7 %-4-hidroxitirato.

Se fundieron gránulos de poli-3-hidroxitirato-co-7 %-4-hidroxitirato y poli(adipato-tereftalato de butileno) mezclados junto con un agente de nucleación (véanse las formulaciones 9-12 en la tabla 3, a continuación) usando una unidad de formulación Brabender a 165-170 °C y extrusora para formar una hebra que posteriormente se cortó para formar gránulos. Los gránulos se moldearon por inyección usando una temperatura de fusión de 160 °C y una temperatura de molde de 50 °C para formar barras de impacto ASTM. Después de acondicionar las barras durante 48 horas, se mellaron de acuerdo con el procedimiento resumido en ASTM D256 y se ensayaron para la resistencia a impactos.

Tabla 3. Formulaciones para ensayar la modificación de impacto de poli-3-hidroxitirato-co-7 %-4-hidroxitirato mezclado con poli(adipato-tereftalato de butileno).

Formulación	9	10	11	12
Poli(adipato-tereftalato de butileno)	0	10	25	40
Poli-3-hidroxitirato-co-7 %-4-hidroxitirato	100	90	75	60
25 % de ácido cianúrico formulado en vehículo	4	4	4	4
PHB				
Impacto de mellado N/m (lbf/in)	0,081 (0,718)	0,099 (0,884)	0,133 (1,185)	0,306 (2,71)

Los datos muestran que, aunque el poli-3-hidroxitirato-co-7 %-4-hidroxitirato tenía una mayor resistencia a impactos en comparación con resinas de PHB o PHBV7, la incorporación de poli(adipato-tereftalato de butileno) puede mejorar más las propiedades de rendimiento a impactos de composiciones de poli-3-hidroxitirato-co-7 %-4-hidroxitirato.

Ejemplo 5. Modificación de impacto de poli-3-hidroxitirato-co-5 %-3-hidroxitirato.

Se fundieron gránulos de poli-3-hidroxitirato-co-5 %-3-hidroxitirato y poli(adipato-tereftalato de butileno) mezclados junto con un agente de nucleación (véanse las formulaciones 13-15 en la tabla 4, a continuación) usando una unidad de formulación Brabender a 165-170 °C y extrusora para formar hebras uniformes de 2 mm de diámetro. Las hebras se colocan en una unidad de refrigeración durante 24 horas para equilibrarlas y se evaluó la ductilidad envolviendo la hebra alrededor de mandriles de diferentes diámetros hasta que la hebra se agrieta o rompe.

Tabla 4. Formulaciones para ensayar la modificación de impacto de poli-3-hidroxitirato-co-5 %-3-hidroxitirato mezclado con poli(adipato-tereftalato de butileno).

Formulación	13	14	15
Poli(adipato-tereftalato de butileno)	0	20	40
Poli-3-hidroxitirato-co-5 %-3-hidroxitirato	100	80	60
25 % de ácido cianúrico formulado en vehículo PHB	4	4	4

Ejemplo 6. Demostración de observaciones de procesamiento de calidad de película.

Las formulaciones 16 a 22 (tabla 5, a continuación) muestran las características de procesamiento de película de poli(adipato-tereftalato de butileno) y dos mezclas de PHA (mezcla 1 de PHA: poli-3-hidroxitirato-co-7 %-3-hidroxitirato; mezcla 2 de PHA: poli-3-hidroxitirato-co-33 %-4-hidroxitirato) producidas por mezcla en estado fundido de los diversos componentes. La formulación 21 no contiene poli(adipato-tereftalato de butileno) y refleja las propiedades típicas de una formulación de mezcla de resina de PHA mientras que la formulación 22 refleja las características de procesamiento de una película de poli(adipato-tereftalato de butileno). Las películas se soplaron con un troquel circular de 25 mm con una relación de extracción de aproximadamente 2,5:1, la longitud de la burbuja fue de aproximadamente 1 m de alto antes de pinzarla para formar un tubo comprimido. La estabilidad de la burbuja, la capacidad de separar las películas pinzadas y la capacidad de reducir el grosor de película, se evaluaron todas.

Tabla 5. Formulaciones para ensayar calidades de película hechas con mezclas de PHA y poli(adipato-tereftalato de butileno).

Formulación	16	17	18	19	20	21	22
Poli(adipato-tereftalato de butileno)	80	70	40	30	20	0	100
PHBV-7	14,4	21,7	43,3	50,5	57,8	72,2	0,0
Ácido cianúrico	0,2	0,3	0,5	0,6	0,7	0,9	0,0
Citroflex A4	1,9	2,9	5,8	6,7	7,7	9,6	0,0
PHB33	3,5	5,2	10,4	12,2	13,9	17,4	0,0

Estabilidad de burbuja	Buena	Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Buena
Liberación de la película en pinzamiento	Buena	Muy buena	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Mala
Extracción	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Excelente	Mala	Excelente

5 La formulación 21 que estaba basada únicamente en mezclas de PHA (peso molecular, Mw, de aproximadamente 450 000 medido por GPC, equivalentes de poliestireno) mostró variación apreciable en la estabilidad de burbuja y puso extraerse únicamente hasta 1000-1200 micrómetros. La incorporación de poli(adipato-tereftalato de butileno) a niveles de un 20 % (formulación 20) a un 80 % (formulación 16) permitió reducir el grosor de la película hasta aproximadamente 100-120 micrómetros con buena estabilidad.

10 Las películas de poli(adipato-tereftalato de butileno) cuando se soplaban inmediatamente eran muy lisas y mostraban una fuerte tendencia al bloqueo, incluso con la adición de aditivos deslizantes/antibloqueo tradicionales, esto hace que sea muy difícil separar las películas durante varios días, reduciendo el valor comercial de dichas formulaciones. La incorporación de resinas de PHA en poli(adipato-tereftalato de butileno) redujo inmediatamente los problemas de bloqueo, de modo que las películas pudieron separarse inmediatamente permitiendo, por tanto, realizar operaciones tradicionales de corte y separación de película en línea con el proceso de soplado de película.

15 Estos experimentos demuestran rendimiento sinérgico inesperado para mezclas de poli(adipato-tereftalato de butileno)/PHA, que potencian las propiedades de las composiciones individuales.

Ejemplo 7. Propiedades mecánicas de la película.

20 Se fabricaron siete formulaciones como se muestra en la tabla a continuación. La mezcla 1 de PHA fue poli-(3-hidroxi-butilirato-co-8 %-poli-3-hidroxi-valerato). La mezcla 2 de PHA fue poli-3-hidroxi-butilirato-co-33 %-4-hidroxi-butilirato). Se produjeron muestras de película de 100-120 micrómetros de grosor usando las mismas condiciones de procesamiento que se describen en el ejemplo 6 y se envejecieron en condiciones ambientales durante 2 años antes de ensayarlas para las propiedades de tracción en la dirección transversal.

25

Tabla 6. Formulaciones para ensayar propiedades mecánicas de películas del ejemplo 6.

Formulación	22	23	16	17	18	20	24
Mezcla 1 de PHA	0	7,1	14,4	21,7	43,3	57,8	71,0
Ácido cianúrico	0	0,1	0,2	0,3	0,5	0,7	1,0
Citroflex A4	0	1,0	1,9	2,9	5,8	7,7	10,0
Mezcla 2 de PHA	0	1,8	3,5	5,2	10,4	13,9	18,0
Poli(adipato-tereftalato de butileno)	100	90	80	70	40	20	100
Coefficiente de Young MPa	137,5	456,3	639,8	524,5	445,5	223,6	860,4
Límite elástico MPa	10,5	14,2	17,8	16,7	16,0	14,0	10,2
Límite de alargamiento %	14,5	12,7	12,7	12,9	9,7	10,4	5,4
Esfuerzo a rotura MPa	26,5	15,7	19,8	23,5	31,5	30,2	38,5
Alargamiento a rotura %	505,7	259,4	314,8	370,0	461,4	480,5	95,3

30 Todos los resultados mostraron retención extremadamente buena de las propiedades en envejecimiento en comparación con las propiedades de tracción originales. El PHA aumentó el coeficiente respecto a las propiedades de resistencia a la tracción del poli(adipato-tereftalato de butileno). Mientras que el poli(adipato-tereftalato de butileno) mejoró las propiedades de extensión de las mezclas de PHA. Esto permitió el desarrollo de formulaciones versátiles adecuadas para una serie de aplicaciones comerciales.

35 Los métodos, composiciones y gránulos divulgados en este documento son útiles para varios métodos de procesamiento de plásticos y artículos acabados diferentes donde se desea que el producto resultante sea biodegradable. Dichos métodos de procesamiento de plásticos pueden incluir moldeo por inyección, película colada y soplada, lámina colada, termoformado, moldeo por soplado, extrusión de fibras e hilado de fibras, rotomoldeo, espumado, extrusión de las composiciones o gránulos. Las composiciones termoplásticas de la presente divulgación pueden usarse para crear, sin limitación, una amplia diversidad de productos útiles, por ejemplo, partes de automoción, artículos de consumo desechables, artículos de consumo duraderos, productos de construcción, eléctricos, médicos y de envasado. Por ejemplo, las composiciones y gránulos pueden usarse para fabricar, sin limitación, películas (por ejemplo, películas de envasado, película agrícola, película de abono, control de la erosión, envoltura de balas de heno, película ranurada, envoltura de alimentos, envoltura de tarima, envoltura protectora en automóviles y aparatos), tees de golf, tapones y cierres, soportes y estacas agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (por ejemplo, para cubiletes, placas, cajas), productos termoformados (por ejemplo, bandejas, recipientes, tarros de yogur, tapas de recipientes, macetas, cuencos para fideos, molduras), cubiertas (por ejemplo, para artículos electrónicos, por ejemplo, teléfonos móviles, carcasas de PDA, carcasas de reproductores de música, carcasas de ordenador), bolsas (por ejemplo, bolsas de basura, bolsas de comestibles, bolsas para alimentos, bolsas de compost), artículos de higiene (por ejemplo, pañales, productos de higiene femenina, productos para la incontinencia, toallitas desechables, empapador), recubrimientos para productos granulados (por ejemplo, fertilizante granulado, herbicidas, plaguicidas, semillas),

50

productos de espuma, como conchas de almeja, cubiletes, placas, aislamiento, gránulos de envasado, lámina de espuma.

5 Los valores numéricos expuestos en los ejemplos específicos se presentan los más precisos posible. Cualquier valor numérico, sin embargo, contiene de forma inherente un error necesariamente resultante de la desviación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas subyacentes. Además, cuando se exponen intervalos numéricos en este documento, estos intervalos son inclusivos de los valores límite del intervalo indicado (es decir, pueden usarse los valores límite). Cuando se usan porcentajes en peso en este documento, los valores numéricos presentados son con respecto al peso total.

10 Además, debe entenderse que cualquier intervalo numérico indicado en este documento pretende incluir todos los subintervalos incorporados en el mismo. Por ejemplo, se entiende que un intervalo de "1 a 10" incluye todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo indicado de 1 y el valor máximo indicado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo igual a o menor de 10. Se pretende que las expresiones "uno/a," "un/o" o "una", como se usan en este documento, incluyan "al menos uno" o "uno o más", salvo que se indique de otro modo.

15 Salvo que se definan de otro modo, todos los términos técnicos y científicos usados en este documento tienen el mismo significado que el comprendido habitualmente por un experto en la materia a la que pertenece esta invención.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

- 5 un polímero de polihidroxicanoato lineal producido biológicamente;
un poliéster aromático/alifático biodegradable; y
un agente de nucleación,
en la que la composición es una mezcla, y
10 en la que el polímero de polihidroxicanoato producido biológicamente es:
- (i) a) poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con un 5 % a un 15 % de contenido de 4-hidroxitirato mezclado con
b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con un 20-50 % de contenido de 4-hidroxitirato,
b) un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con un 20 % a un 50 % de contenido de 5-hidroxitirato o
15 b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene un 5 %-50 % de contenido de 3-hidroxihexanoato;
- (ii) a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxitirato) con un 5 % a un 22 % de contenido de 3-hidroxitirato mezclado
con
b) poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con un 20-50 % de contenido de 4-hidroxitirato,
20 b) un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con un 20 % a un 50 % de contenido de 5-hidroxitirato o
b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene un 5 %-50 % de contenido de 3-hidroxihexanoato;
o
- (iii) a) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) con un 3 % a un 15 % de contenido de 3-hidroxihexanoato
mezclado con
25 b) un poli(3-hidroxitirato-co-4-hidroxitirato) con un 20-50 % de contenido de 4-hidroxitirato,
b) un poli(3-hidroxitirato-co-5-hidroxitirato) con un 20 % a un 50 % de contenido de 5-hidroxitirato o
b) un poli(3-hidroxitirato-co-3-hidroxihexanoato) que tiene un 5 %-50 % de contenido de 3-hidroxihexanoato;
- el poliéster aromático/alifático biodegradable es un copolímero de:
30 i) al menos un ácido dicarboxílico alifático;
ii) al menos un ácido dicarboxílico aromático; y
iii) un compuesto dihidroxi,
- en la que:
35 el ácido dicarboxílico alifático se selecciona de ácido succínico, ácido glutárico, ácido dimetil glutárico, ácido adípico,
ácido sebáico o ácido azelaico;
el ácido dicarboxílico aromático se selecciona de ácido tereftálico o ácido naftaleno dicarboxílico; y
el compuesto dihidroxi se selecciona de alcanodiolos C₂-C₆ y cicloalcanodiolos C₅-C₁₀;
- 40 y en la que el agente de nucleación se selecciona de ácido cianúrico, negro de carbono, mica, talco, sílice, nitrato de
boro, arcilla, carbonato de calcio, ácido silícico sintetizado o una sal de los mismos, una sal metálica de organofosfatos
y caolín.
- 45 2. La composición de la reivindicación 1, en la que el compuesto dihidroxi es etilenglicol o 1,4-butanodiol.
3. La composición de la reivindicación 1, en la que el poliéster aromático/alifático biodegradable se selecciona de:
poli(adipato tereftalato de butileno),
poli(adipato tereftalato de etileno),
poli(succinato tereftalato de butileno), y
50 poli(succinato tereftalato de etileno).
4. La composición de la reivindicación 1, en la que de un 5 a un 95 por ciento en peso de los componentes poliméricos
totales de la composición es el poliéster aromático/alifático biodegradable o en la que de un 10 a un 50 por ciento en
peso del peso de los componentes poliméricos totales de la composición es el poliéster aromático/alifático
55 biodegradable.
5. La composición de la reivindicación 1, en la que
de un 5 a un 95 por ciento en peso de la composición es el polímero de polihidroxicanoato lineal producido
biológicamente; o
60 de un 50 a un 90 por ciento en peso de los componentes poliméricos totales de la composición es el polímero de
polihidroxicanoato producido biológicamente.
6. La composición de la reivindicación 1, en la que el peso del polímero a) es de un 5 % a un 95 % del peso combinado
del polímero a) y el polímero b).

7. La composición de la reivindicación 1 o reivindicación 6, en la que el polímero de polihidroxicanoato producido biológicamente se mezcla además con polímero c):
5 un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un 20 % a un 50 % de contenido de 4-hidroxiacetato;
un poli(3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato) con un 20 % a un 50 % de contenido de 5-hidroxiacetato; o
un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un 5 % a un 50 % de contenido de 3-hidroxiacetato,
10 en la que el peso del polímero c) es de un 5 % a un 95 % del peso polimérico combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c),
o en la que el peso del polímero c) es de un 5 % a un 40 % del peso polimérico combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c).
8. La composición de la reivindicación 1, en la que el polímero de polihidroxicanoato lineal producido biológicamente es
15 a) un homopolímero de poli(3-hidroxiacetato) mezclado con
b) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un 5 % a un 15 % de contenido de 4-hidroxiacetato;
b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un 5 % a un 22 % de contenido de 3-hidroxiacetato; o
b) un poli(3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato) con un 3 % a un 15 % de contenido de 3-hidroxiacetato;
y mezclado además con
20 c) un poli(3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato) con un 20 % a un 50 % de contenido de 4-hidroxiacetato.
9. La composición de la reivindicación 8, en la que el peso del polímero a) es de un 20 % a un 60 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b) y el peso del polímero b) es de un 40 % a un 80 % del peso combinado del polímero a) y el polímero b).
25
10. La composición de la reivindicación 8 o reivindicación 9, en la que el peso del polímero c) es de un 5 % a un 95 % del peso polimérico combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c).
11. La composición de la reivindicación 10, en la que el peso del polímero c) es de un 5 % a un 40 % del peso polimérico combinado del polímero a), el polímero b) y el polímero c).
30
12. La composición de la reivindicación 1, en la que el agente de nucleación es ácido cianúrico.
13. Un método de formación de un gránulo de resina polimérica que comprende:
35 fundir la composición de la reivindicación 1 en condiciones adecuadas y formar un gránulo de resina polimérica.
14. Un artículo que comprende la composición de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.
15. El artículo de la reivindicación 14, en el que el artículo está en forma de una película, lámina, moldura, fibra, filamento, varilla, tubo, frasco o espuma.
40