



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 289 001**

(51) Int. Cl.:
C08L 67/04 (2006.01)
C08L 67/02 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **01979951 .9**
(86) Fecha de presentación : **05.10.2001**
(87) Número de publicación de la solicitud: **1360237**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **12.11.2003**

(54) Título: **Composiciones de mezcla de poliéster biodegradables y métodos para preparar las mismas.**

(30) Prioridad: **06.10.2000 US 238572 P**

(73) Titular/es: **THE PROCTER & GAMBLE COMPANY**
One Procter & Gamble Plaza
Cincinnati, Ohio 45202, US

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.02.2008

(72) Inventor/es: **Autran, Jean-Philippe, Marie**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.02.2008

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 289 001 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composiciones de mezcla de poliéster biodegradables y métodos para preparar las mismas.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de mezcla de poliéster alifático resistentes y dúctiles, biodegradables y transformables en abono orgánico y a métodos para preparar estas composiciones. Se refiere a productos realizados con estas composiciones de mezcla, incluyendo, aunque no de forma limitativa, películas, fibras, no tejidos, hojas, recubrimientos, aglutinantes, espumas y productos moldeados para envasado. Los productos presentan una combinación deseable con un alto nivel de resistencia, ductilidad y tenacidad al tiempo que mantienen su flexibilidad, biodegradabilidad y compostabilidad. En la invención se describen otras ventajas de dichas mezclas. Los productos son útiles para diferentes artículos biodegradables, tales como hojas superiores de pañales, hojas inferiores de pañales, toallitas desechables, bolsas para compras y para hierba/hojas, películas agrícolas, redes para desechos de jardín, redes de pesca, semilleros, macetas, prendas de vestir desechables, artículos médicos desechables, recubrimientos de papel, envases biodegradables, aglutinantes para fibras de celulosa o productos sintéticos y similares.

Antecedentes de la invención

Esta invención se refiere a la necesidad de paliar el creciente problema ambiental del exceso de residuos de plástico, los cuales constituyen una fracción de volumen cada vez mayor de los elementos depositados en los vertederos cada año. A pesar de su conciencia medioambiental, el consumidor no quiere renunciar al equilibrio atractivo y único de propiedades y coste que ofrecen los termoplásticos tradicionales. Por tanto, muchos de los polímeros naturales conocidos por ofrecer ventajas ambientales y por ser rápidamente degradados por microorganismos (p. ej., celulosa, almidón, etc.) no han conseguido proporcionar una alternativa realista a los plásticos convencionales porque no presentan su conjunto único de propiedades físicas (es decir, flexibilidad, ductilidad, resistencia, tenacidad, etc.) ni su procesabilidad en estado fundido inherente. Por tanto, existe una clara necesidad de disponer de materiales termoplásticos poliméricos biodegradables y transformables en abono orgánico que no reduzcan la comodidad de uso de los termoplásticos tradicionales ni su flexibilidad, resistencia y tenacidad pero que ofrezcan soluciones alternativas al problema de su eliminación.

La invención también se refiere a la necesidad de desarrollar nuevos materiales plásticos que puedan ser utilizados en aplicaciones donde la biodegradabilidad o la compostabilidad, entre otros, forman parte de las características principales deseables de estas aplicaciones. Dichos ejemplos incluyen, por ejemplo, películas agrícolas y la comodidad de uso que dichas películas ofrecen a los granjeros al no tener que recogerlas una vez que han servido para su propósito. Las macetas o semilleros son otros ejemplos en los que la naturaleza temporal del sustrato se traduce en una comodidad de uso para el usuario. Los medios de eliminación de las prendas higiénicas tales como toallitas faciales, compresas higiénicas, salvaslips o incluso pañales, también pueden ser ampliados ya que estos artículos podrían de forma ventajosa ser eliminados, tras ser utilizados, directamente en el alcantarillado sin afectar a la infraestructura existente (tanques sépticos o alcantarillado público) evitando así los problemas de manipulación y favoreciendo la privacidad. Los actuales plásticos utilizados de forma típica en la preparación de estas prendas higiénicas impiden el uso de este medio de eliminación dando lugar a una acumulación de material no deseable. Los nuevos materiales a ser utilizados en los ejemplos anteriores requerirían de forma ideal presentar muchas de las características físicas de las poliolefinas convencionales y deberían ser impermeables al agua, resistentes, fuertes pero blandos, flexibles, sin crujidos, posiblemente de bajo coste y ser fabricados con equipos de procesamiento de polímeros convencionales para ser rentables.

Otra aplicación que ilustra la ventaja directa de los materiales termoplásticos transformables en abono orgánico son las bolsas para hierba/hojas. La única bolsa transformable en abono orgánico actual que no impone al usuario la carga adicional de retirar la bolsa y el riesgo de contaminar el abono orgánico es la bolsa de papel. Pero ésta carece de la flexibilidad, la tenacidad y la resistencia a la humedad de las películas de plástico, siendo además más voluminosa para almacenar. Las películas de plástico transformables en abono orgánico utilizadas para fabricar las bolsas para hierba/hojas proporcionarían bolsas que se podrían desechar como las bolsas de papel, pero con la comodidad de uso de las bolsas de plástico.

A la vista de estos ejemplos, está claro que la combinación de biodegradabilidad, procesabilidad en estado fundido y rendimiento para el usuario final es de particular interés para el desarrollo de una nueva clase de polímeros. La procesabilidad en estado fundido es fundamental a la hora de poder convertir el material en películas, recubrimientos, no tejidos u objeto moldeados mediante los métodos de procesamiento convencionales. Estos métodos incluyen la extrusión de película plana y película soplada de estructuras monocapa y la co-extrusión de película plana o película soplada de estructuras multicapa. Otros métodos de procesamiento de películas adecuados incluyen el recubrimiento por extrusión de un material en una o en ambas caras de un sustrato transformable en abono orgánico, como otra película, una tela no tejida o una banda de papel. Otros métodos de procesamiento incluyen medios tradicionales de fabricación de fibras o no tejidos (mediante fundido por soplado, ligado por hilado, hilado ultrarrápido) y moldeo por inyección o por soplado de botellas o tarros. Las propiedades del polímero son esenciales no solo a la hora de garantizar un rendimiento óptimo del producto (flexibilidad, resistencia, ductilidad, tenacidad, punto de reblandecimiento térmico y resistencia a la humedad) durante el uso final, sino también en las etapas reales de fabricación del producto para garantizar las operaciones continuas.

En el pasado, se han estudiado y descrito las propiedades biodegradables y físicas de varios PHA. Los polihidroxicanoatos son compuestos de poliéster semicristalinos termoplásticos que pueden ser producidos por métodos de síntesis o por diferentes microorganismos, tales como bacterias y algas. Los PHAs bacterianos tradicionalmente conocidos incluyen poli(3-hidroxibutirato), o i-PHB, el homopolímero de elevado punto de fusión, muy cristalino y quebradizo del ácido hidroxibutírico, y poli(3-hidroxibutirato-co-valerato), o i-PHBV, un copolímero con una cristalinidad algo inferior e inferior punto de fusión que, sin embargo, presenta los mismos inconvenientes de elevada cristalinidad y fragilidad. Su capacidad para biodegradarse fácilmente en presencia de microorganismos ha sido demostrada en numerosas ocasiones. Sin embargo son conocidos como polímeros frágiles que tienden a presentar una fractura quebradiza y/o a desgarrarse fácilmente bajo esfuerzos mecánicos y evidentemente no pueden ser considerados como polímeros resistentes, dúctiles o flexibles. Su procesabilidad es también bastante problemática, dado que su elevado punto de fusión requiere temperaturas de procesamiento que contribuyen a su amplia degradación térmica en la masa fundida. Otros PHAs conocidos son los denominados PHAs o PHOs de cadena lateral larga (poli(hidroxioctanoatos)). Estos, a diferencia de los PHB o PHBV, son prácticamente amorfos debido a las cadenas laterales de pentilo y alquilo superior recurrentes que se encuentran separadas de forma regular a lo largo de la cadena principal. Sin embargo, cuando están presentes, su fracción cristalina tiene un punto de fusión muy bajo así como una velocidad de cristalización extremadamente lenta, dos inconvenientes fundamentales que limitan seriamente su posible uso como termoplásticos útiles para el tipo de aplicaciones mencionadas en el campo de la invención.

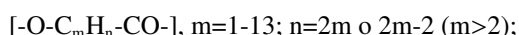
El uso del homopolímero poli(3-hidroxibutirato) (i-PHB) y del copolímero poli(3-hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV) en mezclas ha sido descrito por Dave y col. (Polym. Mater. Sci., 62, 231-35 [1990]) y por Verhoogt y col. (Polymer, 35[24], 5155-69, [1994]). El mezclado, sin embargo, no resolvió fácilmente el problema de la fragilidad mecánica o la ausencia de flexibilidad de estos PHAs de elevada cristalinidad aunque sí se conservaba la naturaleza biodegradable de estos materiales.

Varias patentes han realizado reivindicaciones de un método de mezclado para mejorar las propiedades mecánicas de i-PHB y PHBV, aunque sólo han alcanzado un éxito relativo. Estas composiciones de mezcla están excluidas de esta invención.

Tokiwa y col., US-5.124.371, concedida a AIST, Japón (ver también JP 03 157450, 5 de julio de 1991), describe una composición plástica biodegradable fabricada con i-PHB y PCL (policaprolactona). Se describe el uso óptimo de un tercer componente, tal como un catalizador de copolimerización. Esta composición está excluida de la siguiente patente de Hammond (ver US-5.646.217 a continuación), estando esta última dirigida a ampliar el concepto de mezclado con otros polímeros. Las mezclas de PHB con PCL de Tokiwa así como las mezclas de Hammond no presentan la ductilidad y la tenacidad deseadas en una amplia variedad de aplicaciones, tal como lo demuestran las propiedades mecánicas descritas en sus ejemplos.

Hammond, US-5.646.217, 08/97, a Zeneca (ver también WO-A-94 11440, EP 669959 A1 y JP 08503500) describe composiciones poliméricas que comprenden un primer componente de polihidroxicanoato y opcionalmente un segundo componente polimérico y las composiciones presentan mejores propiedades utilizando un compuesto que contiene oxígeno inorgánico en la composición. El compuesto que contiene oxígeno inorgánico puede actuar como un catalizador de trans-esterificación. Es un compuesto oxi de un metal de los grupos IIA, IIIA o IVA de la tabla periódica o un metaloide que tiene una valencia de al menos 3 de un grupo B de la tabla periódica.

Los PHAs se dice que tienen unidades repetitivas químicas de la fórmula siguiente:



con mención específica de estructuras químicas de PHB y PHBV.

En la presente invención hemos descubierto de forma inesperada que, en los copolímeros PHA menos cristalinos y más dúctiles modificados de forma aleatoria que tienen una cristalinidad inferior a la de i-PHB e i-PHBV, no es necesario añadir un catalizador de trans-esterificación para conseguir una excelente compatibilidad mecánica en mezclas con policondensados de éster alifático. Además, estas mezclas presentan propiedades mecánicas verdaderamente excelentes, especialmente tenacidad y flexibilidad, que no sólo son muy superiores a las de cualquier mezcla descrita en la patente de Hammond sino que también pueden competir favorablemente con las de las poliolefinas tales como LLPDE (polietileno de baja densidad lineal) o i-PP (polipropileno isotáctico). Por ejemplo, en todos los ejemplos citados en la patente de Hammond, la elongación a la ruptura de todas las mezclas no consigue superar el 20% y las mediciones de tenacidad descritas son generalmente mediocres. Por el contrario, nuestras mezclas presentan valores de elongación a la ruptura de hasta 100% y valores de tenacidad que pueden realmente superar a los de las poliolefinas. Además, la mejora de la cristalización en las composiciones de mezcla de la presente invención también supera de lejos la descrita en la patente de Hammond, y nuestras mezclas pueden ser fácilmente procesadas a partir de la masa fundida a una temperatura inferior sin que se produzca una degradación térmica importante, convirtiéndolas en materiales preferidos para productos de elevado rendimiento, desechables, biodegradables y/o transformables en abono orgánico.

Hammond, US-5.550.173 a Zeneca, 05/96, (también WO 94/11445, EP 668893A1) describe una composición polimérica que comprende un polihidroxicanoato que tiene un peso molecular de al menos 50.000 y al menos un oligómero de un polímero seleccionado del grupo que consiste en polihidroxicanoatos, polilactida, policaprolactona

ES 2 289 001 T3

y copolímeros de los mismos. Estos oligómeros tienen un peso molecular de 2.000 o inferior, no son volátiles y tienen un Tg inferior al de los de PHAs que van a ser modificados. Los oligómeros se dice que contribuyen a aumentar la flexibilidad de los PHAs reduciendo el módulo de Young, es decir el módulo de elasticidad. También contribuyen a acelerar el proceso de biodegradación aunque son aditivos no volátiles. A la vista de los datos de la patente, no existe una mejora significativa de la tenacidad asociada a la adición de oligómeros seleccionados (ver los datos de elongación a la ruptura o los datos de impacto Izod en la Tabla 7). Además, las estructuras oligoméricas descritas no incluyen las basadas en policondensados de éster, uno de los componentes de la mezcla de la presente invención.

Montador y col., US-5.516. 825, concedida a Zeneca, 05/96 (también EP655077), describe poliésteres biodegradables derivados de ácidos hidroxi alquenoicos que pueden ser plastificados con un ácido hidroxicarboxílico esterificado que tiene al menos tres grupos éster, en donde al menos algunos de los grupos hidroxi están esterificados con un ácido carboxílico y al menos algunos de los grupos carboxi están esterificados con un alcohol y/o fenol.

Con la misma idea de plastificación, Hammond y col., US-5.753.782 concedida a Zeneca, 05/98, (también EP 701586A1, WO 94/28061) describen una composición de poliéster que comprende un poliéster biodegradable y una cantidad plastificante de al menos un plastificante seleccionado del grupo: ésteres de ácidos polibásicos de elevado punto de ebullición; derivados de ácido fosfórico; derivados de ácido fosforoso; derivados de ácido fosfónico; ácidos grasos sustituidos; glicoles de elevado punto de ebullición, poliglicoles, polioxialquilenos y glicerol sustituidos opcionalmente cada uno y opcionalmente terminalmente esterificados; pentaeritritoles y derivados; derivados del ácido sulfónico; derivados epoxi; parafinas cloradas; ésteres poliméricos; Wolflex-But*; siempre que el citrato no incluya ácidos hidroxicarboxílicos doblemente esterificados con al menos 3 grupos éster en su molécula y siempre que los gliceroles no incluyan triacetato de glicerol y diacetato de glicerol. En ambas patentes se describe una mejora de las propiedades mecánicas generales (elongación a la ruptura, datos de impacto) junto con una reducción de la rigidez (reducción del módulo de Young) más significativa. Sin embargo, los datos de elongación a la ruptura, por ejemplo, se mantienen por debajo del 100% y los datos de impacto Izod sólo aumentan 2-4 veces. Esto está muy por debajo de la mejora de la tenacidad en más de 10 veces que es de forma típica necesaria para las aplicaciones comerciales.

Matsushita y col., JP 08-157705, concedida a Mitsubishi Gas & Chem. (06/96), describe una composición de resina biodegradable que comprende un poliéster alifático preparado a partir de un glicol, un ácido dicarboxílico alifático o su derivado y poli-3- hidroxibutirato. Es deseable que el poli-3-hidroxibutirato tenga un peso molecular promedio en peso de 400k g/mol o superior. Si tiene un peso molecular inferior a este valor, no puede proporcionar un moldeo satisfactorio. La finalidad era obtener una composición de resina biodegradable excelente en cuanto a moldeabilidad, propiedades mecánicas y resistencia al calor mezclando un poliéster alifático especificado con poli-3-hidroxibutirato. Las mezclas de i-PHB, el homopolímero del ácido hidroxibutírico, con policondensados de glicol y ácido dicarboxílico alifático están excluidas de la presente invención al limitar la definición de PHAs a copolímeros de reducida cristalinidad y mayor ductilidad y flexibilidad.

De forma similar, Miura y col., JP 8027362, concedida a Mitsubishi Gas y Chem. (01/96), describe una composición que comprende de forma deseable 99-50 pts.peso de carbonato de poliéster alifático obtenido por condensación de un ácido dibásico alifático, de forma deseable ácido succínico, con un compuesto dihidroxil alifático, de forma deseable 1,4-butanodiol, y un carbonato de diarilo (p. ej. carbonato de difenilo) y de forma deseable 1-50 pt.peso de ácido poli-beta-hidroxibutírico. De nuevo, las mezclas que contienen el elemento más rígido y más quebradizo de la familia de los PHA, es decir i-PHB y PHBV, están excluidas de la presente invención.

Dabi y col., EP 606923A2 y EP 882765A2, concedidas en enero de 1994 a McNeil-PPC, Inc., describen dos clases de composiciones termoplásticas biodegradables de las que se afirma que presentan buenas propiedades mecánicas y se degradan fácilmente en presencia de microorganismos. Un aspecto de la invención describe composiciones biodegradables basadas en aleaciones de almidón-polímero desestructuradas que están fuera del ámbito de la presente invención. Otro aspecto de la invención proporciona mezclas de un polímero que contiene termoplástico y éster, un plastificante y opcionalmente una carga inerte. Más en particular, estas composiciones se describen como que comprenden:

- de 10 a 70% en peso de polímeros o copolímeros que comprenden una o más unidades repetitivas de la fórmula general:

(I) $[-O-CHR-CH_2-CO-]_n$ ($\sim R = 1$ a 9 grupos alquilo que contienen carbono);

- de 5 a 35% en peso de polímeros que contienen éster, de peso molecular superior a 10.000 y seleccionados del grupo que consiste en:

- Polímeros con enlace tipo éster en la cadena principal, del siguiente tipo;

(II) $[-O-CO-R_1-CO-O-R_2-]_n$

- Polímeros con grupos éster colgantes, del siguiente tipo:

(III) $[-CH_2-CHX-CH_2-CHOCOCH_3-]_n$ y (IV) $[-CH_2-CR_4COOR_5-]_n$

ES 2 289 001 T3

- de 0 a aproximadamente 30% en peso de uno o más plastificantes, tales como triacetina;
- de 0 a aproximadamente 50% en peso de una carga inerte, tal como carbonato cálcico o almidón;

5 Ejemplos que ilustran estas composiciones incluyen PHBV (comercializado como Biopol) mezclado con PCL (policaprolactona) o EVA (copolímero de etileno-acetato de vinilo). Ambos polímeros están fuera del ámbito de la presente invención. Las propiedades mecánicas conseguidas, aunque son mejores que las de los PHBV puros, no son
10 excelentes y a la vista de los datos disponibles resulta improbable que pudieran competir con las poliolefinas en cuanto a tenacidad o flexibilidad. Sólo en muy pocos casos la elongación a la ruptura de las mezclas superó el 100% y en ningún caso se alcanzó una elongación del 300%. De hecho, en la mezcla 70/30 de PHBV y PCL sin aditivos, la elongación a la ruptura del 15% notificada indica una fractura quebradiza (sin ductilidad).

15 El polibutilen succinato o el polibutilen succinato-co-adipato, las realizaciones más preferidas de la presente invención en cuanto al tipo de policondensados de éster para ser mezclados con nuestros copolímeros PHA (ver la descripción detallada de la invención más adelante) no son citadas en la patente ni utilizadas en los ejemplos.

Por tanto, los autores de la anterior invención no reconocen ni establecen cómo los PHAs novedosos de la presente invención, que difieren de los PHB o PHBV en su estructura química y su rendimiento mecánico, son capaces de conseguir unas propiedades mecánicas excelentes verdaderamente discontinuas en mezclas con policondensados de éster tales como polibutilen succinato o polibutilen succinato-co-adipato. Desde el punto de vista del rendimiento,
20 el resultado sorprendente es que estas mezclas son capaces de superar no sólo a las mezclas similares con PHAs convencionales como PHB o PHBV sino también a las de las poliolefinas dúctiles comunes como el polietileno o el polipropileno, como se ilustra en los ejemplos siguientes. Además, las mezclas de la presente invención compiten favorablemente en cuanto a su capacidad para sufrir una rápida biodegradación y pueden ser fácilmente procesadas,
25 convirtiéndolas en materiales preferidos para productos desechables de elevado rendimiento.

Tsai y col., solicitud de patente mundial WO 98/29493 a Kimberly-Clark (07/98), describen una composición termoplástica que comprende una mezcla sin reaccionar de un polímero de poliéster alifático y un ácido multicarboxílico. Un ejemplo de esta composición termoplástica es una mezcla de poli(ácido láctico) y ácido adípico. La
30 composición termoplástica es capaz de ser extruida en fibras que pueden ser formadas en estructuras no tejidas para usar en un producto absorbente desechable previsto para la absorción de fluidos, tales como fluidos corporales. La segunda reivindicación describe una composición fabricada con diferentes polímeros de éster alifático, y mezclas de los mismos, así como copolímeros de estos polímeros. Bionolle y PHBV se encuentran entre los polímeros citados y su mezcla está fuera del ámbito de la presente invención. Otros PHAs menos cristalinos y más flexibles no son
35 citados.

Wu y col., US-5.200.247 06/92 (también EP 882765) concedida a Clopay Plastics Prod. Co., describe una película termoplástica biodegradable que comprende una mezcla de un polímero de alcanilo y poli(alcohol vinílico). La película puede ser estirada proporcionando opacidad y mejorando su biodegradabilidad. El polímero termoplástico de alcanilo, que se afirma que tiene 90-75% en peso de la mezcla, se selecciona del grupo que consiste
40 en:

- a) polímero de dialcanoilo (al menos 10% de unidades dialcanoilo recurrentes),
- 45 b) oxialcanoilo de fórmula $O(CH_2)_x C=O$ ($x=2-7$),

y mezclas de los mismos.

La anterior definición no incluye los copolímeros PHA específicos de la presente invención y en su realización más
50 preferida, el polímero de oxialcanoilo es PCL (es decir policaprolactona). No existe una reivindicación específica del rendimiento de la película más allá del hecho de que la película debe ser dúctil para ser estirable.

Matsumura y col., US-5.464.689 a Unicharm Corp. 11/95 (también EP 0 629 662B1 y JP7003138), describen una composición de resina que comprende de 40 a 85% de PHBV (8-15%V); de 60 a 15% de PCL y 5-40% en vol.
55 de cargas inorgánicas (tamaño de partículas de 0,1 a 10 micrómetros) y películas porosas producidas a partir de la composición mediante un proceso de estiramiento descrito. Los autores reivindican que la película porosa es fácilmente degradada por microorganismos. Estas mezclas biodegradables de poliéster están fuera del rango de materiales y composiciones incluidos en la presente invención.

60 Kleinke y col., US-5.231.148, concedida a PCD Polymere Gesellschaft (11/91), describe mezclas que comprenden al menos 70% en peso de un polihidroxialcanoato y de 0,1 a 10% en peso de un compuesto o una mezcla de compuestos que contienen al menos dos grupos ácido y/o alcohol que son fundidos o ablandados y/o disueltos en una masa fundida de dicho polihidroxialcanoato y/o son miscibles con la masa fundida en el punto de fusión de dicho polihidroxialcanoato, quedando excluidas las mezclas de ácido poli-D(-)-3-hidroxibutírico con un poliéter. Los policondensados de éster de la presente invención generalmente no son solubles ni miscibles con los copolímeros de PHAs
65 y no existe una evidencia clara de que se produzcan reacciones químicas.

Yoon y col., J. Poly. Sci., Pol. Phys., 34, págs. 2543-2551 (1996), han examinado los aspectos de compatibilidad y biodegradabilidad de mezclas de i-PHB con un terpoliéster alifático de ácido adípico, etilenglicol y ácido láctico. Según ellos, estos polímeros fueron considerados compatibles a partir de estudios estructurales pero no se observó ningún cambio químico como una trans-esterificación como consecuencia del mezclado.

Kumagai y col., Polymer Degradation and Stability, 36, pág. 241 (1992) describen mezclas de poli(3-hidroxibutirato) con poli(ϵ -caprolactona), poli(adipato de 1,4-butileno) o poli(acetato de vinilo). En los dos primeros casos, las mezclas resultan ser inmiscibles, mientras que las mezclas del tercer tipo resultaron ser miscibles. En un estudio paralelo, Kumagai y col., Polymer Degradation and Stability, 37, pág. 253 (1992), describen mezclas de poli(3-hidroxibutirato) con poli(b-propiolactona), poli(adipato de etileno) o poli(3-hidroxibutirato-co-valerato) con elevado contenido de HV. Los autores describen que la velocidad de degradación enzimática de las películas formadas a partir de las mezclas es superior a la velocidad de cada película de componente polimérico.

Wnuk y col., solicitudes de patente mundial WO 96/08535 y WO97/34953, describen composiciones generales que comprenden mezclas de polímeros biodegradables e ilustran composiciones poliméricas que comprenden un polihidroxialcanoato biodegradable y un segundo polímero biodegradable seleccionado del grupo que consiste en poliuretanos basados en poliéster alifático, polilactidas, policaprolactonas y mezclas de los mismos. Los poliuretanos basados en poliéster alifático anteriormente mencionados son poliuretanos de baja cristalinidad y de calidad termoplástica de tipo elastómero que difieren de los poliésteres semicristalinos de la presente invención en que contienen en su mayor parte unidades recurrentes de dialcanoilo alifático. En particular, estos poliuretanos no pueden contribuir a aumentar la velocidad de cristalización de forma similar a la descrita en uno de los ejemplos de la presente invención. Tampoco existe una diferenciación entre el bajo rendimiento de las mezclas realizadas utilizando PHAs quebradizos, muy cristalinos convencionales (tales como PHB o PHBV) y la mucho mayor ductilidad y tenacidad de las mezclas de la presente invención que comprenden PHAs de baja cristalinidad.

Finalmente, en cuanto a las mezclas de poliéster, Hubbs y col., solicitud de patente mundial n.º WO 94/00506 a Eastman Kodak, describe diferentes mezclas de PHAs con otros poliésteres, incluyendo policondensados de éster alifático. Los PHAs descritos se obtienen únicamente mediante síntesis química y son de tipo atáctico, es decir sin actividad óptica, por lo que presentan una cristalinidad baja o nula. Difieren de los PHAs de la presente invención, que son totalmente isotácticos, es decir ópticamente puros, cuando se preparan mediante biosíntesis, o en gran parte isotácticos (97%) cuando se utilizan catalizadores específicos tales como alcóxidos de alquilmcinc para polimerizar b-propiolactonas b-sustituidas (ver US-5.648.452, L.A. Schechtman y col., concedida a The Procter & Gamble Co).

Recientemente, nuevas composiciones copoliméricas de poli(3-hidroxialcanoato) han sido descritas por Kaneka (US-5.292.860), Showa Denko (EP 440165A2, EP 466050A1), Mitsubishi (US-4.876.331) y Procter & Gamble (US-5.498.692; US-5.536.564; US-5.602.227; US-5.685.756). Todos ellos describen diferentes métodos para ajustar la cristalinidad y el punto de fusión de los PHAs a cualquier valor deseable inferior al de los PHV o PHBV de elevada cristalinidad incorporando de forma aleatoria cantidades controladas de "defectos" a lo largo de la cadena principal que impidan parcialmente el proceso de cristalización. Dichos "defectos" son una combinación de ramificaciones de espaciadores flexibles alifáticos lineales de diferentes tipos (3-hidroxihexanoato y superior) y más cortos (3HP, 3-hidroxipropionato) o más largos (4HB, 4-hidroxibutirato). El resultado son estructuras copoliméricas que sufren una fusión en el intervalo más útil de 80°C a 150°C y que son menos susceptibles de degradarse térmicamente durante el procesamiento. Además, la velocidad de biodegradación de estos nuevos copolímeros se ve de forma típica mejorada como consecuencia de su inferior cristalinidad y mayor susceptibilidad a los microorganismos. Sin embargo, aunque las propiedades mecánicas de estos copolímeros son mejores que las de los PHB o PHBV, su tenacidad permanece inferior a la de las poliolefinas, por ejemplo después de un prolongado envejecimiento físico. El envejecimiento es responsable de la rigidización de estos copolímeros, lo que también afecta a su ductilidad, es decir su capacidad para producir una deformación plástica a gran escala sin sufrir fallos. Simula al efecto de envejecimiento descrito para PHB y PHBV por G.J.M. deKoninck y col., aunque en menor grado. En la solicitud de patente mundial WO 94/17121 se describe un tratamiento de aleado térmico capaz de invertir parcialmente el efecto de envejecimiento que, sin embargo, no consigue conferir suficiente ductilidad a estos polímeros de elevada cristalinidad. Finalmente, la velocidad de cristalización de los copolímeros nuevos, más adecuados, es típicamente lenta y su procesamiento sigue siendo complicado mediante los métodos de conversión convencionales.

A pesar de todos estos avances para diseñar copolímeros PHA más útiles y similares, aún sigue existiendo la necesidad de encontrar una clase de materiales que presenten las excelentes propiedades de las poliolefinas (p. ej., flexibilidad, ductilidad, tenacidad, impermeabilidad al agua) que ahora se espera de los termoplásticos, una elevada velocidad de biodegradación que proporciona métodos alternativos para su eliminación aparte de los vertederos, y características de procesamiento que les permitan ser fácilmente tratados en equipos de conversión convencionales sin mayores transformaciones. La presente invención proporciona composiciones novedosas que se ha observado que ofrecen un equilibrio útil de propiedades mecánicas, elevada velocidad de biodegradación y fácil procesabilidad.

Objetos de la invención

Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar composiciones basadas en polihidroxialcanoato biodegradables y métodos que eviten los inconvenientes o limitaciones del estado de la técnica.

Es un objeto de la presente invención proporcionar novedosas composiciones poliméricas flexibles, extremadamente resistentes y fuertes, impermeables al agua, fácilmente procesables en estado fundido y biodegradables que mantengan su integridad en el más amplio intervalo de temperaturas utilizadas en los tipos de aplicaciones descritos más adelante. En un sentido general, biodegradable significa que el componente polimérico es susceptible de ser asimilado por microorganismos con el tiempo cuando es enterrado en el suelo o eliminado por el alcantarillado, o de otra manera puesto en contacto con microorganismos en las condiciones que producen su crecimiento. El material eventualmente se biodegrada a CO₂, H₂O y biomasa en el medio ambiente de forma muy similar a otra materia natural biodegradable conocida, como almidón o celulosa.

Es también un objeto de esta invención proporcionar mezclas poliméricas inmiscibles pero mecánicamente compatibles que presenten una excelente integridad mecánica sin necesidad de compatibilizadores o catalizadores y que puedan fácilmente biodegradarse en muchos entornos.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para mejorar de forma muy considerable la ductilidad y la tenacidad de copolímeros de poli(hidroxiálcanoatos) biodegradables, ofreciendo así nuevos materiales útiles para una amplia gama de aplicaciones.

Otro objeto de esta invención es proporcionar sustratos poliméricos fuertes, dúctiles y biodegradables que puedan ser transformados en estado sólido mediante procesos de estiramiento conocidos sin romperse, en donde los sustratos transformados resultantes presentan propiedades mecánicas todavía más altas que los originales (mayor nivel de tenacidad, recuperación elástica parcial).

Otro objeto de esta invención es proporcionar composiciones poliméricas biodegradables que presenten una reología en estado fundido y una velocidad de cristalización mejoradas y que sean fácilmente procesables en estado fundido para obtener diferentes artículos de plástico.

Otro objeto de esta invención es proporcionar un método para utilizar una composición polimérica biodegradable para preparar artículos de plástico utilizando procesos de conversión convencionales tales como hilatura por fusión o con disolvente, soplado por fusión, extrusión de película plana o extrusión de película soplada, moldeo por inyección o recubrimiento con disolvente.

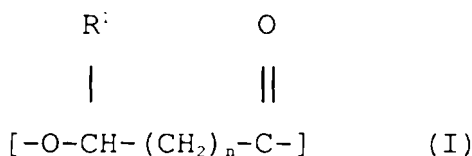
Otro objeto de esta invención es proporcionar prendas higiénicas y médicas resistentes, fuertes y sin embargo flexibles, biodegradables, bolsas de plástico transformables en abono orgánico y películas agrícolas, tarros moldeados por inyección, redes para residuos de jardín, artículos de espuma transformables en abono orgánico, pasta biodegradable, recubrimientos de papel así como aglutinantes.

Otro objeto de la invención es proporcionar artículos absorbentes novedosos con láminas de respaldo biodegradables y transformables en abono orgánico u otras características estructurales del artículo, que puedan ser eliminados con una mayor variedad de medios, incluido el alcantarillado.

Sumario de la invención

El primer aspecto de la presente invención se refiere a novedosas composiciones poliméricas termoplásticas biodegradables y transformables en abono orgánico que presentan características de flexibilidad, ductilidad y tenacidad que pueden compararse favorablemente con las poliolefinas dúctiles más comunes tales como polietileno y polipropileno, que pueden ser fácilmente procesadas en estado sólido, en estado fundido o solución para obtener diferentes artículos conformados pero que pueden degradarse o desintegrarse fácilmente en presencia de microorganismos. Estas composiciones comprenden al menos dos componentes poliméricos;

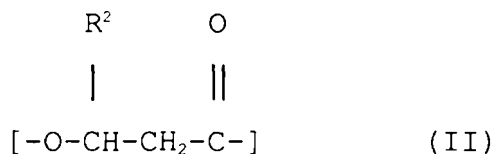
- a) en donde el primer componente, que comprende de 60 a 40% en peso de la composición novedosa, es un copolímero de polihidroxiálcanoato, o una mezcla del mismo, que comprende al menos dos unidades monoméricas repetitivas al azar (RRMUs); en donde la primera RRMU, que comprende al menos 50% de unidades monoméricas de polihidroxiálcanoato, tiene la siguiente estructura genérica (I):



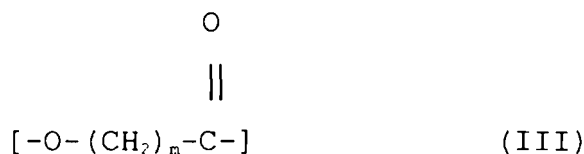
en donde R¹ es H, o alquilo C1 o C2, y n es 1 ó 2.

ES 2 289 001 T3

La segunda RRMU incluida en el copolímero de polihidroxicanoato biodegradable comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):

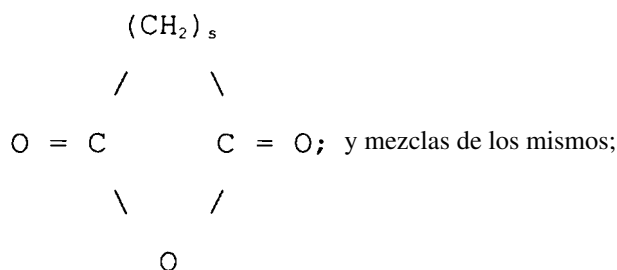
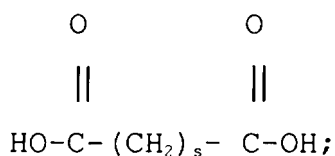


en donde R^2 es un alquilo C3-C19 o alquenilo C3-C19, y opcionalmente también un monómero que tiene la estructura (III):



en donde m es de 2 a aproximadamente 16.

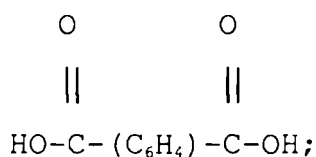
- b) en donde el segundo componente que comprende de 40 a 60% en peso de la composición novedosa es un policondensado de éster alifático sintetizado a partir de un alcohol polihídrico alifático y un compuesto ácido polihidroxiado alifático, tal como un policondensado de éster, o una mezcla del mismo, resultante de la policondensación de unidades dialcanoilo alifático de la estructura genérica:



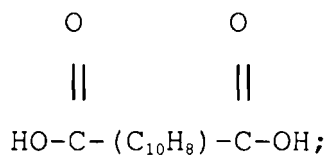
en donde s es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 2 a 10, y un alcohol dihidroxilado de la fórmula:



en donde t es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10. De forma alternativa, hasta 50% de los diácidos alifáticos del policondensado pueden ser sustituidos por aromáticos tales como ácidos tereftálico o naftálico de la fórmula siguiente:

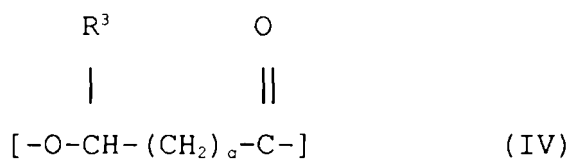


ES 2 289 001 T3



Para obtener una combinación ventajosa de propiedades físicas manteniendo la biodegradabilidad del copolímero de polihidroxiálcanoato, al menos aproximadamente 50% en moles del copolímero comprende RRMUs que tienen la estructura de la primera RRMU de fórmula (I). Adecuadamente, el copolímero de polihidroxiálcanoato tiene un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 150.000 g/mol.

En otras realizaciones del copolímero de polihidroxiálcanoato utilizado en las composiciones, se puede incluir una o más RRMUs adicionales. Adecuadamente, las RRMUs adicionales pueden tener la estructura (IV):



en donde R^3 es H, o un grupo alquilo o alquénilo C1-C19 y q es 1 ó 2, con la condición de que las RRMUs adicionales no sean iguales a la primera o segunda RRMUs, y que R^3 no sea C_2H_5 si R^1 es CH_3 .

Más de dos componentes poliméricos pueden estar presentes en la composición polimérica, en cuyo caso las composiciones poliméricas adicionales siguen las estructuras químicas mostradas en a) y b) y cumplen las composiciones poliméricas generales definidas anteriormente.

Opcionalmente, las composiciones de mezcla de la presente invención pueden comprender entre 0 y 20% en peso de uno o más plastificantes compatibles con la idea de ajustar aún más la flexibilidad y ampliar su intervalo de temperatura útil. También, las composiciones de mezcla de la presente invención pueden incluir uno o varios polímeros compatibles adicionales siempre que estos últimos se mantengan por debajo del 10% en peso del contenido total de polímero. Los polímeros pueden en particular incluir el homopolímero de polihidroxibutirato (iPHB) o el polihidroxibutirato-co-valerato (PHBV), que pueden ser producidos en pequeñas cantidades por los mismos microorganismos biológicos responsables de la producción de los copolímeros PHA de inferior cristalinidad de la presente invención.

De acuerdo con otro aspecto de esta invención, la presente invención también se refiere a métodos para preparar las composiciones poliméricas termoplásticas biodegradables y transformables en abono orgánico de la invención, incluyendo el mezclado de los componentes de la mezcla en solución o en la masa fundida y después la eliminación del disolvente o simplemente el enfriamiento.

La presente invención también se refiere a un método para endurecer PHAs dispersando finamente un policondensado de éster termoplástico que comprende al menos 50% de unidades dialcanoilo alifático para mejorar su tenacidad y ductilidad.

La presente invención también se refiere a la fabricación de artículos de plástico biodegradables mediante procesamiento y conversión de la composición polimérica de la presente invención en solución o en masa fundida para producir artículos conformados que pueden estar prácticamente exentos de catalizadores o compatibilizadores. Estos artículos de plástico incluyen películas, hojas, fibras, recubrimientos, artículos moldeados, telas no tejidas y artículos de espuma.

La presente invención también se refiere a la fabricación de prendas de vestir higiénicas y/o médicas biodegradables que incluyen compresas higiénicas, toallitas, pañales, salvaslips y similares, así como bolsas transformables en abono orgánicos tales como bolsas para hojas/hierba, películas agrícolas, redes de pesca, redes para residuos de jardín y semilleros, artículos de espuma tales como copas desechables y productos basados en papel o pasta recubiertos o unidos utilizando las composiciones de mezcla de alta resistencia y tenacidad de la presente invención.

Los PHAs son conocidos por su alta velocidad de biodegradación en la mayoría de las condiciones ambientales de forma típica existentes (aeróbicas y anaeróbicas) debido a su naturaleza enzimática intrínseca así como a su menor cristalinidad. Esto las convierte en componentes deseables en mezclas con otros poliésteres biodegradables ya que contribuyen a mejorar la biodegradabilidad de las mezclas y a aumentar los medios mediante los cuales pueden ser desechados. Como consecuencia, la mezcla presenta una excelente integridad y resistencia mecánicas durante el uso, incluido en condiciones húmedas, aunque se degradan fácilmente en la mayoría de los entornos encontrados en un período bastante breve de tiempo.

Las bolsas son de forma típica estructuras monocapa o multicapa que están realizadas mediante precintado y precortado de una película soplada continuamente a intervalos regulares. Los aspectos de procesabilidad y rendimiento de la película de las composiciones de mezcla de esta invención son únicas, proporcionando una valiosa alternativa a las bolsas tradicionales realizadas con poliolefinas.

Ahora se ha descubierto que la ductilidad de los artículos fabricados con polihidroxialcanoatos puede ser mejorada de forma sorprendente mediante la simple adición de policondensados de éster antes del mezclado y la conversión para obtener diferentes artículos. La mezcla de polihidroxialcanoato y policondensado de éster alifático produce una composición plástica biodegradable, transformable en abono orgánico con excelente resistencia y tenacidad mecánicas, elevada velocidad de biodegradación, facilidad de procesabilidad y posiblemente bajo coste. Este último punto se ve respaldado por el hecho de que los PHAs y los policondensados de éster, como el polibutílen succinato por ejemplo, están en gran parte basados en la química del C4 y pueden en principio ser derivados de recursos renovables mediante síntesis o fermentación bacteriana seguidas de reacciones de policondensación.

Descripción detallada

Características físicas de las mezclas

El solicitante ha descubierto que pueden prepararse con éxito mezclas de poliéster alifático semicristalino lineal que comprenden polihidroxialcanoatos (PHAs) y policondensados de éster alifático (AEPs) biodegradables, como los descritos en el Ejemplo 1. Estos poliésteres generalmente forman mezclas inmiscibles. En la presente memoria, la expresión “mezclas [de poliéster] inmiscibles” se refiere a mezclas que presentan múltiples puntos de transición vítrea y/o puntos de fusión tras ser estudiadas mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). El mezclado se realiza fácilmente en solución en un disolvente común o en estado fundido, a temperaturas por encima de ambos puntos de fusión. Sin embargo, es importante evitar que la temperatura de la masa fundida suba por encima de 150 a 160°C, donde puede iniciarse una degradación térmica del copolímero PHA. Una descripción detallada de los componentes de la mezcla se presenta más adelante en la descripción de la invención.

Los poliésteres de la presente invención generalmente forman mezclas inmiscibles. Sin embargo, a diferencia de la mayoría de las mezclas inmiscibles que tienen una integridad mecánica deficiente, se ha descubierto de forma inesperada que las mezclas de la presente invención presentan excelentes propiedades mecánicas. De hecho, presentan una gran mejora de la tenacidad y la ductilidad con respecto a los materiales realizados únicamente con PHAs, convirtiéndolos, por tanto, en materiales preferidos para numerosas aplicaciones. Esto se ilustra en los Ejemplos 2 y 3 mediante datos experimentales de tenacidad a la fractura obtenidos en estas muestras de película. En los ejemplos se describen dos diferentes métodos de ensayo para demostrar la alta tenacidad de los materiales analizados. Estas mezclas inmiscibles y sin embargo “compatibles” presentan un comportamiento sinérgico en al menos una propiedad mecánica con respecto a los componentes individuales de las mezclas. Por ejemplo, las películas formadas con las mezclas de poliéster presentan una tenacidad mucho mayor que la que sería de esperar en el componente individual de la mezcla. Una ventaja del mayor rendimiento de estos materiales es que permite preparar artículos desechables con mejor tenacidad cuando resulte necesario, como en el caso de una bolsa para hierba/hojas de alto rendimiento, o reducir el espesor de los componentes poliméricos del artículo que se desea realizar, proporcionando por tanto una reducción general de material. Esta última puede contribuir a reducir el coste y beneficiar al medio ambiente al tiempo que hace que el artículo sea más fácilmente y rápidamente biodegradable.

Como consecuencia de la mejora de ductilidad, estos materiales pueden fácilmente ser sometidos a procesos de transformación en estado sólido que implican el estiramiento y la extensión del material, de manera uniforme o progresiva, sin sufrir fallos prematuros. En la presente memoria, “ductilidad” se refiere a la capacidad del artículo para deformarse y disipar la energía mecánica a nivel interno sin sufrir fallos. En la presente memoria, el término “fallo” se refiere a la tendencia de un artículo a sufrir fracturas o desgarros. Por ejemplo, una película de plástico dúctil es una película que, cuando está bajo tensión mecánica, se estira y deforma en lugar de, o al menos antes de, fallar. Cuanto mayor es la ductilidad, en mayor medida es el material capaz de adaptarse a la tensión aplicada sin romperse. Las poliolefinas son conocidas por su ductilidad y esta característica ha sido explotada en gran medida para transformar artículos de poliolefina en objetos más útiles y funcionales. Es, por tanto, muy deseable desarrollar mezclas biodegradables de poliésteres similares, o incluso mejores, que las poliolefinas. Este atributo de las composiciones de mezcla de la presente invención se ilustra bien en el Ejemplo 4.

Además, se ha descubierto de forma inesperada que las propiedades mecánicas de las mezclas que han sido sometidas a transformación en estado sólido presentan una tenacidad aún mayor que la de las muestras no estiradas. Esto se ilustra en el Ejemplo 5. De nuevo, esta oportunidad puede producir un aumento general del rendimiento del artículo que utiliza el material y también puede producir una reducción adicional de material sin que ello afecte al rendimiento. Esto se ilustra, por ejemplo, en el caso de una bolsa para hierba/hojas que es sometida a un proceso de estiramiento progresivo como el SELFing y que produce un posible aumento de la capacidad de la bolsa con una resistencia a la perforación igual o incluso mayor. Un importante resultado de este hallazgo clave es el siguiente: cuanto más se carga la bolsa, mayor es su capacidad y mayor es su resistencia a los desgarros y perforaciones. Mediante un proceso de pre-estiramiento puede introducirse en la bolsa polimérica una funcionalidad adicional, tal como una cierta cantidad de elasticidad recuperable, como se ilustra en el Ejemplo 6. Esta elasticidad ofrece un punto de entrada al concepto de tamaño único para las bolsas transformables en abono orgánico. Si sólo es pre-estirada de forma progresiva o parcial, la ductilidad o plasticidad residual que queda en esta película puede utilizarse para realizar cambios adicionales de ta-

maño o forma sin riesgo de fracturas prematuras de la película debido a una muy elevada resistencia a las perforaciones y desgarros.

Los PHAs son generalmente bastante lentos en cristalizar como consecuencia de su lento nivel intrínseco de nucleación cristalina y crecimiento cristalino. Se requieren medios técnicos para acelerar la cristalización y que estos polímeros se vuelvan procesables a velocidades similares a las de otros polímeros comunes y producir los diversos objetos de la presente invención. Ciertamente se requieren embalajes nucleantes de alta eficacia para evitar su cristalización intrínsecamente lenta. Pueden resultar adecuados algunos de los ya descritos en la bibliografía. Otros serán objeto de otras invenciones. Se ha descubierto que, a cualquier velocidad, los policondensados de éster también contribuyen a acelerar la cristalización de PHAs en mezclas, como se ilustra en el Ejemplo 7. Los datos del solicitante muestran que esto no es sólo el resultado de que la fracción de policondensado de éster de la mezcla cristalice más rápidamente sino de que la fracción de PHA de la mezcla también lo hace así. Y como consecuencia, una ventaja general consiste en la mejor capacidad para convertir mezclas de la presente invención en diferentes formas, a velocidades más rápidas, es decir de forma más rentable.

Como consecuencia de la inmiscibilidad de las mezclas, los componentes poliméricos se separan de fase y, como consecuencia, sus respectivas transiciones térmicas afectan a las mezclas en su conjunto. En el Ejemplo 8 se proporcionan ejemplos de cómo esto puede llevar a una ampliación del intervalo de temperaturas en las cuales estos materiales son útiles en artículos. Generalmente se entiende que los polímeros semicristalinos son más útiles en el intervalo comprendido entre T_g y T_m. Por debajo de T_g se hacen más fácilmente proclives a fracturas quebradizas y a menudo son considerados frágiles mientras que por encima de T_m pierden su integridad física. Las mezclas descritas anteriormente pueden ayudar a aprovechar el menor valor T_g de los policondensados de éster así como el mayor valor T_m de los polihidroxialcanoatos como un medio para ampliar el ámbito de utilidad de estos materiales.

La mayor parte del procesamiento en estado fundido de los polímeros en general aprovecha dos importantes características de estos materiales: la elasticidad en estado fundido y el comportamiento de reducción de la viscosidad por cizallamiento. En la presente memoria, "elasticidad en estado fundido" describe la capacidad del polímero fundido para mantener una forma estable transitoria durante el procesamiento, es decir de presentar una integridad mecánica razonable en estado fundido. Esto proporciona una enorme flexibilidad para conformar o reducir el espesor de un polímero en estado fundido antes de que se enfríe y solidifique. A igual peso molecular, la elasticidad en estado fundido de los copolímeros PHA es muy inferior a la de los policondensados de éster, lo que ha sido atribuido al mayor peso molecular entre entrelazados en este último. Como consecuencia, se requieren pesos moleculares todavía más altos para que los PHAs presenten suficiente elasticidad en estado fundido. En las mezclas, el componente policondensado de éster contribuye a reforzar la elasticidad en estado fundido, mitigando así el requisito de tener un PHA de elevado peso molecular (ver Ejemplo 9). Otra característica valiosa típica de los polímeros es su capacidad de presentar un comportamiento de reducción de la viscosidad por cizallamiento durante el procesamiento. En la presente memoria, "reducción de la viscosidad por cizallamiento" describe la reducción de la viscosidad de cizallamiento del polímero en la masa fundida bajo flujo, reduciendo así su viscosidad y facilitando el procesamiento del material. Como se demuestra en el Ejemplo 9 en una composición de mezcla de la presente invención, la reducción de la viscosidad por cizallamiento es más pronunciada en la mezcla que en los PHAs solos.

Las mezclas de la presente invención se consideran biodegradables. En la presente memoria, "biodegradable" se refiere a la capacidad de un compuesto para ser finalmente completamente degradado a CO₂ y agua o biomasa por microorganismos y/o factores ambientales naturales. Las mezclas de la presente invención cumplen el requisito de la norma US ASTM recientemente adoptada para plásticos transformables en abono orgánico (ASTM D6400-99), que está de acuerdo con la norma DIN alemana así como con la futura norma europea (CEN) que, junto con el desarrollo de una certificación/logo para certificar productos que cumplan la norma ASTM de biodegradabilidad, se espera ayude a identificar los materiales verdaderamente biodegradables.

Los PHAs de la presente invención son conocidos por ser bastante fácilmente degradados y mineralizados por microorganismos, independientemente de su composición. Los policondensados de éster también son conocidos por degradarse con el tiempo y eventualmente por ser en gran parte metabolizados por microorganismos. Algunos de los poliésteres comerciales han cumplido con éxito los criterios establecidos por la norma ASTM. Si están presentes monómeros aromáticos, es esencial que la relación entre constituyentes aromáticos y constituyentes alifáticos se mantenga por debajo de un valor crítico para garantizar la ausencia de residuos aromáticos oligoméricos tan grandes que no puedan ser fácilmente metabolizados.

Todas las relaciones de composiciones copoliméricas mencionadas en la presente memoria se refieren a relaciones molares salvo que se especifique lo contrario. Todos los porcentajes son en peso, salvo que se especifique lo contrario.

Polihidroxialcanoatos

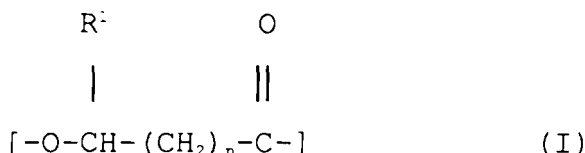
Los polihidroxialcanoatos utilizados en las mezclas de la presente invención pueden prepararse mediante síntesis o mediante una serie de microorganismos biológicos tales como bacterias o algas. Los polihidroxialcanoatos son copolímeros, preferiblemente los polihidroxialcanoatos son copolímeros con dos o más constituyentes.

Los polihidroxialcanoatos pueden ser prácticamente ópticamente puros, es decir, principalmente isotácticos o sindiotácticos. Los polihidroxialcanoatos utilizados en la presente invención son preferiblemente básicamente isotácticos

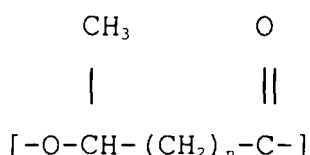
ES 2 289 001 T3

(de aproximadamente 90% a aproximadamente 100%, en peso, isotácticos) o totalmente isotácticos (aproximadamente 100%, en peso, isotácticos). Los polihidroxicanoatos totalmente isotácticos pueden obtenerse a partir de microorganismos biológicos, preferiblemente los polihidroxicanoatos utilizados en la presente invención se obtienen a partir de microorganismos biológicos por fermentación o a partir de vegetales transgénicos (eucariotas).

El copolímero de polihidroxicanoato, o una mezcla del mismo, comprende al menos dos unidades monoméricas repetitivas al azar (RRMUs), en donde la primera RRMU, que comprende al menos 50% de unidades monoméricas de polihidroxicanoato, tiene la siguiente estructura genérica (I):

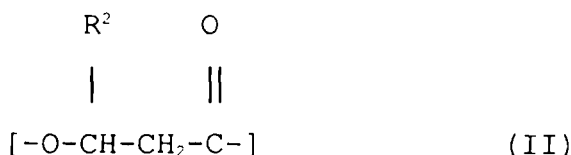


en donde R^1 es H, o alquilo C1 o C2, y n es 1 ó 2. En una realización preferida, R^1 es un grupo metilo (CH_3), en donde la primera RRMU tiene la estructura:

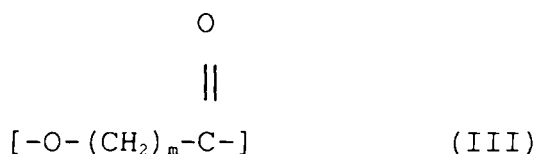


en donde n es 1 ó 2. En otra realización preferida de la primera RRMU, R^1 es metilo y n es 1, en donde el copolímero de polihidroxicanoato comprende unidades de 3-hidroxibutirato.

La segunda RRMU incluida en el copolímero de polihidroxicanoato biodegradable comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):



en donde R^2 es un alquilo C3-C19 o alqueno C3-C19, y opcionalmente también un monómero que tiene la estructura (III):



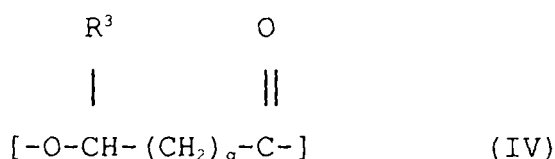
en donde m es de 2 a aproximadamente 16. Generalmente, en la RRMU de fórmula (II), la longitud de R^2 afectará, en cierta medida, a la reducción de la cristalinidad general del copolímero. En una realización preferida, R^2 es un grupo alquilo o alqueno C3-C10. En otra realización preferida, R^2 es un grupo alquilo C3-C6, y en otra realización preferida, R^2 es un grupo alquilo C3, en donde la segunda RRMU es 3-hidroxihexanoato. En realizaciones alternativas preferidas, R^2 es un grupo alquilo o alqueno C10-C19. Con referencia a la segunda RRMU que comprende un monómero de la estructura (III), en una realización preferida m es de 2 a aproximadamente 10, y más preferiblemente es 4 ó 5. En otras realizaciones el copolímero de polihidroxicanoato biodegradable comprende la primera RRMU de la estructura (I) y las RRMUs adicionales de las estructuras (II) y (III).

Para obtener una combinación ventajosa de propiedades físicas manteniendo la biodegradabilidad del copolímero de polihidroxicanoato, al menos aproximadamente 50% en moles del copolímero comprende RRMUs que tienen la estructura de la primera RRMU de fórmula (I). Adecuadamente, la relación molar entre las primeras RRMUs y las segundas RRMUs en el copolímero está en el intervalo de aproximadamente 50:50 a aproximadamente 99:1. Cuando una mezcla de la presente invención es procesada para obtener una fibra normal o un artículo moldeado (p. ej., inyectado o moldeado por soplado), preferiblemente de aproximadamente 80% a aproximadamente 99,5%, más preferiblemente de aproximadamente 90% a aproximadamente 99,5%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 95% a aproximadamente 99,5%, de las RRMUs de la mezcla del PHA tienen la estructura de la primera RRMU. Cuando una

mezcla de la presente invención es procesada para obtener un elastómero o un adhesivo, preferiblemente aproximadamente 50% de las RRMUs del PHA tienen la estructura de la primera RRMU. Cuando una mezcla de la presente invención es procesada para obtener una tela no tejida, preferiblemente de aproximadamente 85% a aproximadamente 99,5%, más preferiblemente de aproximadamente 90% a aproximadamente 99,5%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 95% a aproximadamente 99,5%, de las RRMUs del PHA tienen la estructura de la primera RRMU. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que la combinación de las longitudes de cadena y/o ramificación de la segunda RRMU y las cantidades molares indicadas reducen suficientemente la cristalinidad de la primera RRMU como para formar el copolímero con las propiedades físicas deseadas para la aplicación prevista.

Además, el peso molecular del polihidroxicanoato es preferiblemente superior a aproximadamente 150.000, más preferiblemente de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 2.000.000 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 250.000 a aproximadamente 1.000.000.

En otras realizaciones del copolímero de polihidroxicanoato utilizado en las composiciones se pueden incluir una o más RRMUs adicionales. Adecuadamente, las RRMUs adicionales pueden tener la estructura (IV):



en donde R^3 es H, o un grupo alquilo o alqueno C1-C19 y q es 1 ó 2, con la condición de que las RRMUs adicionales no sean iguales a la primera o segunda RRMUs y que R^3 no sea C_2H_5 si R^1 es CH_3 . Preferiblemente el copolímero comprende de al menos 2, más preferiblemente de aproximadamente 2, a 20 RRMUs diferentes. Preferiblemente al menos 50% de las RRMUs tienen la estructura de la primera RRMU.

Los polihidroxicanoatos adecuados incluyen los descritos en Noda, US-5.498.692; US-5.502.116; US-5.536.564; US-5.602.227; US-5.618.855; US-5.685.756; y US-5.747.584, así como otras composiciones copoliméricas de poli(3-hidroxicanoato) descritas por KaneKa (US-5.292.860), Showa Denko (EP 440165A2, EP 466050A1) e Mitsubishi (US-4.876.331), incorporadas como referencia en la presente memoria.

Policondensados de éster alifático

Los policondensados de éster alifático utilizados en la presente invención son sintetizados a partir de un alcohol polihidroxicanoato alifático y un compuesto ácido policarboxílico alifático. En la presente memoria, la expresión "alcohol polihidroxicanoato" se refiere a alcoholes que tienen al menos 2 grupos hidroxilo y la expresión "compuestos ácido policarboxílico" se refiere a compuestos que tienen al menos 2 grupos seleccionados de grupos ácido carboxílico y grupos derivados de ácido, incluyendo anhídridos de ácido y haluros de ácido. Preferiblemente la relación molar entre el alcohol polihidroxicanoato y el compuesto ácido policarboxílico alifático es de aproximadamente 1,05:1 a aproximadamente 1,2:1.

Preferiblemente el alcohol polihidroxicanoato es un alcohol dihidroxilado. Los alcoholes dihidroxilados adecuados incluyen etilenglicol, propilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, nonametilenglicol, decametilenglicol, 1,3-butanodiol, 3-metil-lis-pentano, neopentil glicol, 2-metil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexano dimetanol, y mezclas de los mismos.

Los alcoholes dihidroxilados preferidos tienen grupos alqueno de cadena lineal con un número par de carbonos y los alcoholes dihidroxilados más preferidos tienen 2, 4, 6, 8 ó 10 átomos de carbono. Aún más preferiblemente, el alcohol dihidroxilado se selecciona del grupo que consiste en etilenglicol, 1,4-butanodiol y 1,4-ciclohexano dimetanol y mezclas de los mismos.

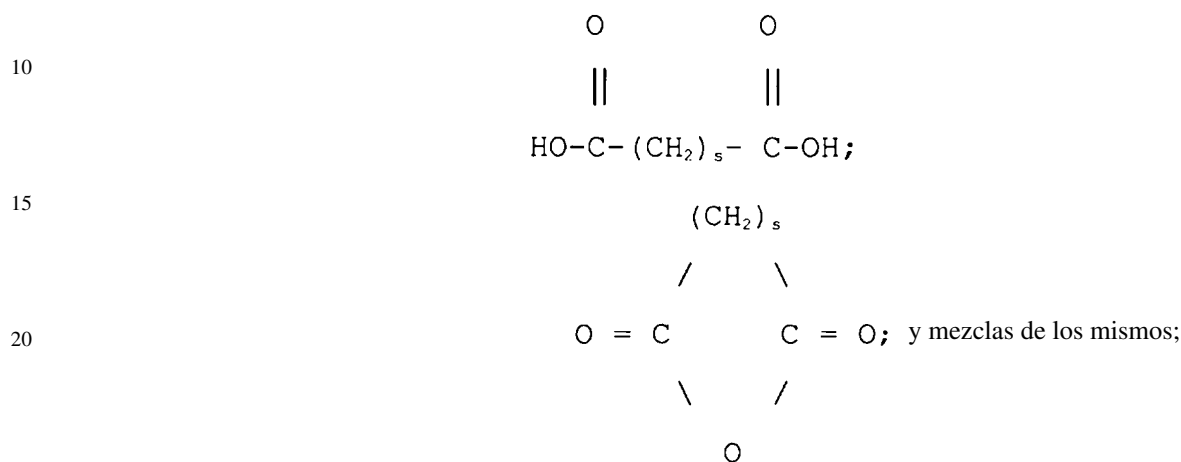
Los compuestos ácido policarboxílico alifático adecuados incluyen ácidos policarboxílicos alifáticos, anhídridos de ácidos policarboxílicos alifáticos, haluros de ácido policarboxílico alifático y mezclas de los mismos. Preferiblemente el compuesto ácido policarboxílico alifático es un compuesto ácido dicarboxílico alifático, más preferiblemente un ácido dicarboxílico alifático o un anhídrido de ácido dicarboxílico alifático. Los compuestos ácido policarboxílico adecuados incluyen ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, anhídrido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecadinoico, ácido ciclohexandicarboxílico y mezclas de los mismos.

Los compuestos ácido dicarboxílico alifático preferidos tienen grupos alqueno de cadena lineal con un número par de carbonos, en donde los compuestos ácido dicarboxílico alifático más preferidos tienen 2, 4, 6, 8 ó 10 átomos de carbono. Aún más preferiblemente, el ácido dicarboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido succínico, anhídrido succínico, ácido adípico, ácido subérico, ácido sebácico, ácido dodecadinoico y mezclas de los mismos. Preferiblemente el compuesto ácido policarboxílico alifático comprende al menos 70% en moles, preferiblemente al menos 90% en moles, de un compuesto ácido seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, anhídrido succínico y mezclas de los mismos. Preferiblemente el compuesto ácido policarboxílico alifático comprende no más

ES 2 289 001 T3

de aproximadamente 30%, preferiblemente no más de aproximadamente 10%, de compuestos ácidos que no sean ácido succínico y/o anhídrido succínico. Preferiblemente la relación molar entre ácido y/o anhídrido succínico y otros compuestos ácido policarboxílico alifático es de aproximadamente 70:30 a aproximadamente 100:0.

- 5 El policondensado de éster alifático puede ser sintetizado a partir de un compuesto ácido dicarboxílico seleccionado del grupo que consiste en compuestos de la fórmula:



- 25 en donde s es de aproximadamente 1 a aproximadamente 10, preferiblemente de aproximadamente 2 a 10, y un alcohol dihidroxilado de la fórmula:



- 30 en donde t es de aproximadamente 2 a aproximadamente 10.

- 35 Los policondensados de éster alifático pueden ser preparados a partir de mezclas de ingredientes preferidas tales como etilenglicol y ácido succínico o su anhídrido; 1,4-butanodiol y ácido succínico o su anhídrido; 1,4-butanodiol, ácido succínico o su anhídrido y ácido adípico o su anhídrido; 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido sebácico; 1,4-ciclohexano dimetanol y ácido adípico; y 1,4-ciclohexano dimetanol y ácido sebácico. Más preferidas son las mezclas de etilenglicol y ácido succínico o su anhídrido; 1,4-butanodiol y ácido succínico o su anhídrido; y 1,4-butanodiol, ácido succínico o su anhídrido y ácido adípico o su anhídrido.

- 40 El policondensado de éster alifático puede incluir algunos componentes de éster aromático incorporados al azar o en pequeños bloques siempre que el contenido de éster aromático se mantenga por debajo del 50%. El policondensado puede también incluir secuencias monoméricas o poliméricas de PHAs, como se ha definido anteriormente. Cuando existen enlaces uretano en el policondensado de éster alifático, la cantidad de enlaces uretano es de 0,03-3,0% en peso, preferiblemente de 0,05-2,0% en peso, y más preferiblemente de 0,1-1,0% en peso, del policondensado de éster alifático. Esto generalmente sirve como un medio para aumentar el peso molecular de las cadenas.

- 45 Preferiblemente el peso molecular del policondensado es superior a aproximadamente 20.000, más preferiblemente de aproximadamente 50.000 a aproximadamente 500.000 e incluso más preferiblemente de aproximadamente 100.000 a aproximadamente 400.000.

- 50 Los policondensados de éster alifático adecuados incluyen los descritos en Takahashi y col., US-5.525.409; Takiyama y col., US-5.310.782, e Imaizumi y col., US-5.314.969 y US-5.714.569, incorporados como referencia en la presente memoria.

55 *Formulación de la mezcla de poliéster*

- La composición de mezcla de poliéster se prepara mezclando el polihidroxialcanoato y el policondensado de éster alifático. La mezcla puede ser preparada mediante mezclado en estado fundido a una temperatura suficiente para fundir ambos polímeros, o mediante mezclado en solución en un disolvente común. Preferiblemente el disolvente es un disolvente clorado, más preferiblemente cloroformo. El disolvente puede ser retirado después de mezclar los polímeros. El polihidroxialcanoato y el policondensado de éster alifático son mezclados íntimamente para obtener una estructura compuesta.

- 65 Preferiblemente la composición de mezcla de poliéster está prácticamente exenta, preferiblemente exenta, de tensioactivos, compatibilizadores, iniciadores y cargas inorgánicas. En la presente memoria, el término "iniciadores" se refiere a catalizadores de trans-esterificación, incluyendo compuestos oxi inorgánicos tales como alcóxidos, fenóxidos, enolatos o carboxilatos de calcio, aluminio, titanio, circonio, estaño, antimonio o cinc. En la presente memoria, la ex-

presión “cargas inorgánicas” se refiere a cargas tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos y sulfatos de metales, tales como metales seleccionados de los grupos IIA, IIIB y IVA de la Tabla periódica. En la presente memoria, la expresión “prácticamente exento de tensioactivos, iniciadores y cargas inorgánicas” se refiere a tensioactivos, iniciadores y/o cargas inorgánicas en donde cada uno está presente a un nivel de menos de aproximadamente 1%, más preferiblemente de menos de aproximadamente 0,5%, en peso de la composición de la mezcla de poliéster.

En la presente memoria, el término “plastificantes” se refiere a compuestos y oligómeros que tienen un peso molecular de no más de aproximadamente 2000 gram/mol que se añaden a polímeros para mejorar la flexibilidad y que, cuando se mezclan con un polímero, de forma típica reducen la temperatura de transición vítrea del polímero. Los plastificantes incluyen diacetato de glicerol, diacetato de tolueno, toluen sulfonamida, adipato de di-2-etilhexilo, ricinoleato de butilacetilo, diacetato de trietilen glicol, caprilato de trietilen glicol, parafina clorada, ftalato de di-isobutilo, ftalato de di-isohexilo, ftalato de di-isooctilo, ftalato de di-isononilo, ftalato de di-isodecilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de didecilo, poli(oxitilen)(4) lauril éter, aceite de soja epoxidizado, maleato de dibutilo, laureato de metilo y mezclas de los mismos. Preferiblemente la composición de mezcla de poliéster contiene sólo una cantidad limitada de plastificantes. En la presente memoria, “una cantidad limitada de plastificantes” se refiere a un nivel de menos de aproximadamente 10%, más preferiblemente de menos de aproximadamente 5%, en peso de la composición de mezcla de poliéster. El plastificante también puede mejorar la tenacidad y la ductilidad del material, aunque no es necesario incluirlo en la composición para obtener la ventajosa combinación de propiedades descritas anteriormente.

Las composiciones pueden también incluir diferentes componentes no poliméricos incluyendo, entre otros, agentes nucleantes, agentes anti-bloque, agentes antiestáticos, agentes de deslizamiento, antioxidantes, pigmentos u otras cargas inertes y similares. Estas adiciones pueden ser utilizadas en cantidades convencionales, aunque de forma típica estos aditivos no son necesarios en la composición para obtener la tenacidad, ductilidad y otros atributos de estos materiales. Pueden utilizarse uno o más plastificantes en las composiciones en cantidades convencionales aunque, de nuevo, los plastificantes de forma típica no son necesarios para obtener la ventajosa combinación de propiedades descritas anteriormente.

El polihidroxiálcanoato está presente a un nivel de aproximadamente 40% a aproximadamente 60%, en peso, del total de polihidroxiálcanoato y policondensado de éster alifático. El policondensado de éster alifático está presente a un nivel de aproximadamente 40% a aproximadamente 60%, en peso, del total de polihidroxiálcanoato y policondensado de éster alifático. Con estas relaciones casi equilibradas, la combinación de ambos materiales contribuye a optimizar las propiedades deseables.

Aunque pueden mezclarse polímeros adicionales con el polihidroxiálcanoato y el policondensado de éster alifático, los polímeros adicionales no son necesarios para obtener un producto dúctil. Generalmente la mezcla de poliéster está prácticamente exenta de cualquier polímero adicional, es decir, comprende menos de 10%, en peso de la mezcla total, de polímeros adicionales. Preferiblemente la mezcla de poliéster consiste básicamente en polihidroxiálcanoatos y policondensados de éster alifático.

Artículos de fabricación

Las mezclas de poliéster de la presente invención pueden ser procesadas en diferentes artículos de plástico super resistentes y dúctiles, incluyendo películas, hojas, fibras, bandas, no tejidos y artículos moldeados. También se pueden utilizar como recubrimientos o aglutinantes resistentes de uso en la fabricación de artículos recubiertos. Los artículos preparados a partir de las mezclas de poliéster generalmente tras la deformación presentan más cizalla que agrietamiento, y los artículos preparados a partir de la mezcla de poliéster que comprende polihidroxiálcanoatos y policondensados de ésteres alifáticos presentan menos agrietamiento y menos fragilidad que los artículos similares preparados solamente a partir de polihidroxiálcanoatos. Los artículos preparados a partir de las mezclas de poliéster presentan una tenacidad y ductilidad iguales o superiores a los artículos similares preparados a partir de poliolefinas.

En la presente memoria, “película” significa un trozo continuo extremadamente delgado de una sustancia que tiene una relación entre longitud y espesor elevada y una relación entre ancho y espesor elevada. Aunque no existen requisitos para un límite superior de espesor preciso, un límite superior preferido es de aproximadamente 0,254 mm, más preferiblemente de aproximadamente 0,01 mm, e incluso más preferiblemente de aproximadamente 0,005 mm. Las películas de la presente invención pueden utilizarse como láminas de respaldo impermeables a los líquidos de mayor biodegradabilidad y/o compostabilidad. También se pueden utilizar para preparar bolsas de basura transformables en abono orgánico o películas agrícolas. Las películas pueden ser procesadas utilizando procedimientos convencionales para fabricar películas monocapa o multicapa con equipos de fabricación de películas convencionales.

En la presente memoria, “hoja” significa un trozo muy fino continuo de una sustancia que tiene una relación entre longitud y espesor elevada y una relación entre anchura y espesor elevada y el material tiene un espesor superior a aproximadamente 0,254 mm. El laminado comparte muchas de las características de las películas en cuanto a propiedades y fabricación, salvo que el laminado es más rígido y es de tipo auto-portante.

En la presente memoria, “fibra” se refiere a un cuerpo flexible y macroscópicamente homogéneo que tiene una relación entre longitud y anchura elevada y una sección transversal reducida. Las fibras pueden utilizarse para fabricar redes para residuos de jardín o redes de pesca. En la presente memoria, “espuma” se refiere a mezclas de poliéster de

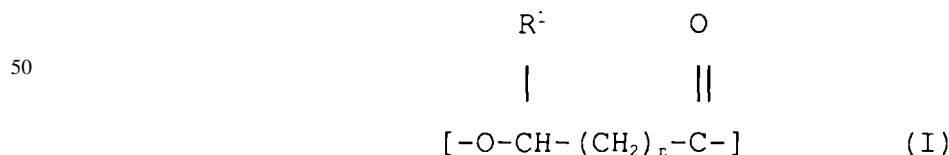
la presente invención cuya densidad aparente se ha visto considerablemente reducida por la presencia de numerosas celdas distribuidas por su granel. La espuma puede utilizarse, por ejemplo, para la fabricación de copas desechables. En otra realización de la presente invención, el artículo de plástico es un artículo moldeado. En la presente memoria, “artículo moldeado” significa objetos que son formados a partir de mezclas poliméricas que son inyectadas, comprimidas o sopladas mediante un gas para obtener una forma definida por un molde. Pueden utilizarse para la fabricación de envases o cubiertos transformables en abono orgánico.

La presente invención también se refiere a productos de aseo personal desechables que comprenden composiciones de mezcla de poliéster de la presente invención. Por ejemplo, artículos absorbentes transformables en abono orgánico que comprenden una lámina superior permeable a los líquidos, una lámina de respaldo impermeable a los líquidos que comprende una película formada de la mezcla de poliéster y un núcleo absorbente colocado entre la lámina superior y la lámina de respaldo. Dichos artículos absorbentes incluyen pañales para bebés, bragas y compresas para la incontinencia en adultos y compresas higiénicas y salvaslips femeninos. El artículo absorbente puede comprender fijadores de lengüeta tales como los utilizados habitualmente en pañales o un soporte adhesivo como el habitualmente utilizado en las compresas higiénicas femeninas.

Las películas de la presente invención utilizadas como láminas de respaldo impermeables a los líquidos en los artículos absorbentes de la presente invención, tales como pañales desechables, de forma típica tienen un espesor de aproximadamente 0,01 mm a aproximadamente 0,2 mm, preferiblemente de aproximadamente 0,012 mm a aproximadamente 0,051 mm. En realizaciones preferidas, las películas de la presente invención, además de mayor biodegradabilidad y/o compostabilidad, tienen una o más de las siguientes propiedades:

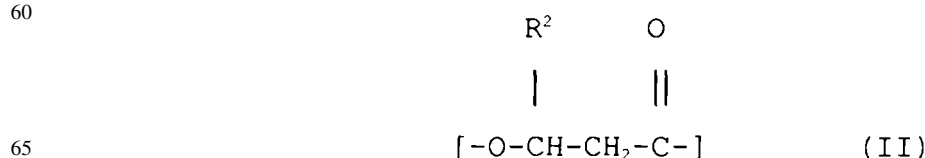
- a) un módulo de tracción en la dirección de la máquina (DM) de aproximadamente 68,9 MPa (10,000 lbs/pulg. 2) a aproximadamente 689,5 MPa (100,000 lbs/pulg. 2). (de aproximadamente $6,895 \times 10^8$ dinas/cm² a aproximadamente $6,895 \times 10^9$ dinas/cm²),
- b) una resistencia al desgarro DM de al menos aproximadamente 70 gramos por 25,4 μ m de espesor,
- c) una resistencia al desgarro en la dirección transversal a la máquina (DTM) de al menos aproximadamente 70 gramos por 25,4 μ m de espesor,
- d) una resistencia al impacto de al menos aproximadamente 12 cm medido mediante caída de bola,
- e) una velocidad de transporte de humedad de menos de aproximadamente 0,0012 gramos por centímetro cuadrado cada 16 horas,
- f) un módulo a 60°C de al menos aproximadamente 5,5 MPa ($5,52 \times 10^7$ dinas/cm² [aproximadamente 800 lbs/pulg. 2]), y
- g) un espesor de aproximadamente 12 μ m a aproximadamente 75 μ m.

La lámina de respaldo puede formarse a partir de una mezcla de poliéster según la presente invención que comprende un PHA y un AEP en una relación de peso relativa de 4:1 a 1:4. En una realización el AEP se prepara a partir de 1,4-butanodiol y ácido succínico o su anhídrido, mientras que en otra realización el AEP se prepara a partir de 1,4-butanodiol, ácido succínico o su anhídrido y ácido adípico o su anhídrido. En una realización el PHA comprende al menos dos RRMUs, en donde la primera RRMU tiene la estructura:



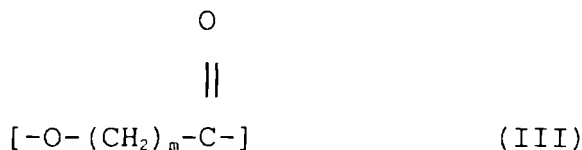
en donde R¹ es H, o alquilo C1 o C2, y n es 1 ó 2.

La segunda RRMU incluida en el copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):



ES 2 289 001 T3

en donde R^2 es un alquilo C3-C19 o alquenoilo C3-C19, y opcionalmente también un monómero que tiene la estructura (III):

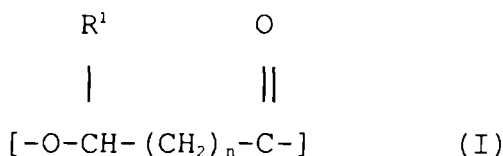


en donde m es de 2 a aproximadamente 16.

Generalmente al menos 50%, preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 99,9%, más preferiblemente de aproximadamente 80% a aproximadamente 99,5%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 90% a aproximadamente 99%, de las RRMUs en el PHA tienen la estructura de la primera RRMU.

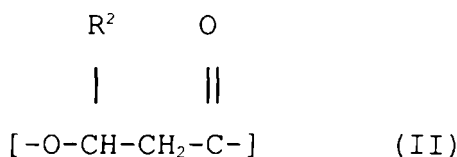
La lámina superior es preferiblemente de tacto suave y no irritante para la piel del usuario. Además, la lámina superior es permeable a los líquidos permitiendo que los líquidos penetren fácilmente a través de su espesor. Una lámina superior adecuada se puede fabricar a partir de una amplia gama de materiales tales como espumas porosas, espumas reticuladas, películas de plástico con orificios, fibras naturales (por ejemplo, fibras de madera o algodón), fibras sintéticas (por ejemplo, fibras de poliéster o polipropileno) o a partir de una combinación de fibras naturales y sintéticas. Preferiblemente, la lámina superior se elabora con un material hidrófobo para aislar la piel del usuario de los líquidos presentes en el núcleo central absorbente.

En una realización, la lámina superior es un material no tejido fabricado con una mezcla de poliéster preparada según la presente invención. En una realización el AEP se prepara a partir de 1,4-butanodiol y ácido succínico o su anhídrido, mientras que en otra realización el AEP se prepara a partir de 1,4-butanodiol, ácido succínico o su anhídrido y ácido adípico o su anhídrido. El PHA comprende al menos dos RRMUs diferentes, en donde la primera RRMU tiene la estructura:

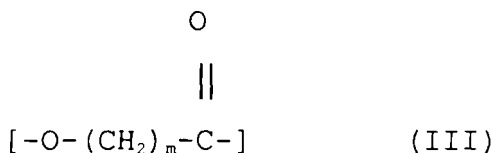


en donde R^1 es H, o alquilo C1 o C2, y n es 1 ó 2.

La segunda RRMU incluida en el copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):



en donde R^2 es un alquilo C3-C19 o alquenoilo C3-C19, y opcionalmente también un monómero que tiene la estructura (III):



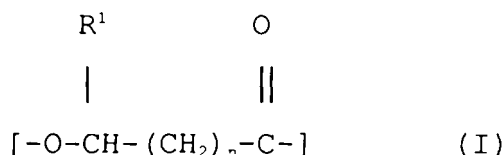
en donde m es de 2 a aproximadamente 16.

Generalmente al menos 50%, preferiblemente de aproximadamente 85% a aproximadamente 99,5%, más preferiblemente de aproximadamente 90% a aproximadamente 99,5%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 95% a aproximadamente 99,5%, de las RRMUs tienen la estructura de la primera RRMU.

ES 2 289 001 T3

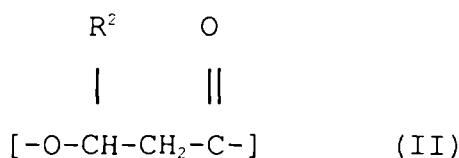
La lámina superior y la lámina de respaldo se unen de cualquier manera adecuada. En la presente memoria, el término “unidas” abarca configuraciones en las que la lámina superior se une directamente a la lámina de respaldo fijando la lámina superior directamente a la lámina de respaldo y configuraciones en las que la lámina superior se une indirectamente a la lámina de respaldo fijando la lámina superior a elementos intermedios que, a su vez, se fijan a la lámina de respaldo. La lámina de respaldo y la lámina superior pueden ser unidas utilizando un adhesivo que comprende un PHA.

En una realización, el adhesivo que une la lámina superior a la lámina de respaldo comprende una mezcla de poliéster según la presente invención que comprende un PHA y un AEP. El PHA comprende al menos dos RRMUs, en donde la primera RRMU tiene la estructura:

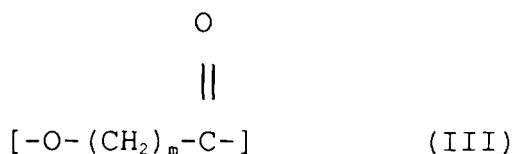


en donde R^1 es H, o alquilo C1 o C2, y n es 1 ó 2.

La segunda RRMU incluida en el copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):



en donde R^2 es un alquilo C3-C19 o alquenoilo C3-C19, y opcionalmente también un monómero que tiene la estructura (III):

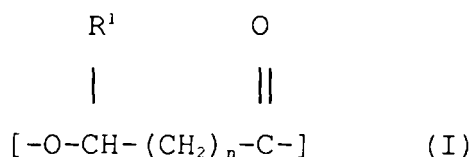


en donde m es de 2 a aproximadamente 16.

Preferiblemente al menos 50% de las RRMUs tienen la estructura de la primera RRMU.

El núcleo absorbente del artículo absorbente está colocado entre la lámina superior y la lámina de respaldo. El núcleo absorbente puede ser fabricado en una amplia variedad de tamaños y formas y a partir de una amplia variedad de materiales. La capacidad absorbente total del núcleo absorbente debería, sin embargo, ser compatible con la carga de líquido diseñada para el uso previsto del artículo absorbente.

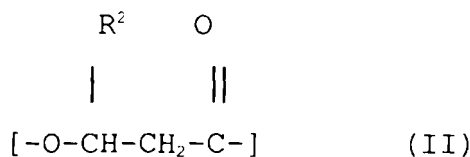
El núcleo absorbente puede comprender fibras de pasta de madera, PHAs, materiales gelificantes absorbentes y mezclas de los mismos. En una realización el núcleo absorbente comprende una mezcla de poliéster de la presente invención, en donde el PHA comprende al menos dos RRMUs, en donde la primera RRMU tiene la estructura:



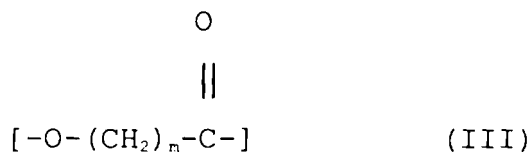
en donde R^1 es H, o alquilo C1 o C2, y n es 1 ó 2.

ES 2 289 001 T3

La segunda RRMU incluida en el copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):



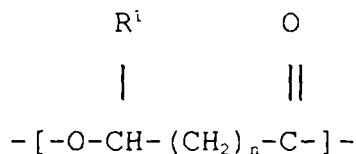
en donde R^2 es un alquilo C3-C19 o alqueniilo C3-C19, y opcionalmente también un monómero que tiene la estructura (III):



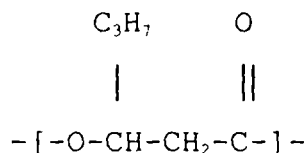
en donde m es de 2 a aproximadamente 16.

Generalmente al menos 50%, preferiblemente de aproximadamente 80% a aproximadamente 99,5%, más preferiblemente de aproximadamente 90% a aproximadamente 99,5%, incluso más preferiblemente aún de aproximadamente 95% a aproximadamente 99,5%, de las RRMUs tienen la estructura de la primera RRMU.

En una realización el artículo absorbente comprende uno o más elementos elásticos dispuestos adyacentes a la periferia del artículo. El elemento elástico puede comprender un PHA. En una realización, el elemento elástico comprende un PHA que comprende dos RRMUs en donde la primera RRMU tiene la estructura:



en donde R^1 es H o un alquilo C_2 , y n es 1 ó 2; y la segunda RRMU tiene la estructura:



Generalmente al menos 50%, preferiblemente de aproximadamente 50% a aproximadamente 99,9%, más preferiblemente de aproximadamente 80% a aproximadamente 99,5%, incluso más preferiblemente de aproximadamente 90% a aproximadamente 99%, de las RRMUs tienen la estructura de la primera RRMU.

Las películas de la presente invención pueden utilizarse para fabricar bolsas de plástico transformables en abono orgánico utilizando procesos de fabricación de películas convencionales (p. ej., película soplada, película plana, etc.). La bolsa puede ser también sometida a procesos de transformación después de la conformación, como los descritos en los ejemplos siguientes, para mejorar el rendimiento de la bolsa o para reducir el material de partida (reducir el espesor). Las bolsas pueden disponerse junto con su contenido transformable en abono orgánico en instalaciones de compostaje sin necesidad de realizar separaciones o sin el riesgo de contaminar el abono orgánico.

Las composiciones de la presente invención pueden utilizarse como recubrimientos biodegradables para diferentes sustratos, con máxima preferencia para sustratos de papel. Pueden ser aplicadas desde la masa fundida o desde la solución, y actúan como una barrera a la humedad para materiales que de otra manera son sensibles a la humedad. Ejemplos de estos productos son copas de papel recubiertas o platos de papel con mayor durabilidad de uso. Sin embargo, estos artículos pueden ser desechados de la misma manera que los sustratos de papel.

Ejemplos

Los siguientes ejemplos ilustran la práctica de la presente invención aunque no se prevé que sean excluyentes de la misma.

Ejemplo 1

Este Ejemplo muestra la preparación de mezclas que comprenden un copolímero ramificado de poli(hidroxialcanoato) mezclado con uno o varios policondensados de éster para formar una de las composiciones de mezcla de la presente invención. Estas mezclas se preparan adecuadamente utilizando varias vías alternativas. Se obtienen mezclando en solución dos o más de los polímeros anteriores en un disolvente común (tal como cloroformo) y después precipitando la mezcla en una sustancia no disolvente. Desde el punto de vista práctico, el mezclado en solución sólo es atractivo si se requiere un disolvente para extraer el copolímero de polihidroxialcanoato de su medio de crecimiento biológico. Estas mezclas también han sido preparadas en un mezclador tipo Banbury que es ideal para preparar pequeños lotes de material, identificar propiedades y valorar el rendimiento. Cantidades mayores de mezcla se preparan de forma típica internamente utilizando un extrusor de doble husillo Haake. Pueden controlarse las condiciones de mezclado seleccionando el perfil de temperatura en las 4 diferentes zonas de calentamiento y el par de torsión aplicado a los husillos. Los microgránulos se obtienen extruyendo y cortando una hebra de la mezcla a través de una matriz redonda después de dejar enfriar y cristalizar la hebra en un baño de agua a temperatura controlada. De forma alternativa, el material en forma de película puede ser extruido a través de una matriz de película plana y se recoge sobre un conjunto de rodillos calentados donde la mezcla polimérica puede solidificar.

Ejemplos de mezclas que han sido preparadas adecuadamente con los métodos anteriores incluyen:

- mezclas 80/20 ó 60/40 de un copolímero bacteriano PHBHx (poli(3-hidroxibutirato-co-11,3% 3-hidroxihexanoato), es decir que comprenden 11,3% de un segundo RRMU según se define en la presente invención, PM > 500k) con Bionolle 3001 (un polibutilen succinato-co-adipato de alto PM que contiene una fracción de uniones uretano, de Showa Highpolymer Co., LDT, Tokio, JP). Estas mezclas son fácilmente extruidas en estado fundido para obtener películas planas a diferentes temperaturas de extrusión (155°C, 165°C) antes de ser recogidas sobre un rodillo calentado;
- mezclas 80/20 ó 60/40 de un copolímero bacteriano PHBHx con un Bionolle 3020 de menor peso molecular (caudal de masa fundida superior) (MFR=20), también de Showa Highpolymer.
- mezclas 80/20 ó 60/40 de PHBHx bacteriano de diferentes composiciones (es decir, diferentes relaciones molares de 3-hidroxibutirato y 3-hidroxihexanoato) con EastarBio (un policondensado de éster que contiene ácidos alifáticos y tereftálicos condensados con dioles alifáticos) que también pueden ser extruidos para formar películas finas mediante un proceso de moldeo de película fina convencional.
- una mezcla 60/20/20 de PHBHx / Bionolle 1020 / EastarBio.
- mezclas como la anterior en donde se añaden 20% de plastificantes tales como maleato de n-butilo.

Ejemplo 2

Este ejemplo muestra la significativa mejora de tenacidad observada en mezclas de copolímeros PHA con policondensados de éster. Los datos de rigidez-tenacidad se miden en películas moldeadas por compresión utilizando un método de identificación de tamaño de entalla. El método consiste en cargar una muestra ancha que contiene una entalla en su centro, en donde la entalla representa el lugar de inicio de la fractura y propagación de la grieta a través del ligamento de la muestra cuando esta es sometida a una carga de tracción. La pendiente inicial de la curva proporciona una medida del endurecimiento o rigidez del ligamento, que también es función inversa a su flexibilidad. Está definida por el módulo elástico, que prácticamente indica la medida en que un polímero se deforma inicialmente bajo una carga, a lo largo del intervalo lineal de la curva de carga-desplazamiento (ley de Hooke). A menudo también proporciona una idea razonable de la cantidad de carga que el material puede posiblemente soportar antes de sufrir una gran deformación (plástica) o un fallo. El tipo de aplicación prevista para un material establece el nivel deseable de rigidez o flexibilidad. Por ejemplo, una película con una buena caída requerirá un polímero con baja rigidez, es decir elevada flexibilidad, mientras que los frascos de envasado rígidos requerirán un polímero más rígido. La amplia gama de aplicaciones contempladas para las composiciones de mezcla de la presente invención exigen que nuestras mezclas cubran un intervalo de rigidez que puede ser en gran parte controlado mediante la selección de los componentes de la mezcla (su nivel de cristalinidad, que es inversamente proporcional al contenido de comonomero) y la composición de la mezcla.

La tenacidad es un importante criterio de selección de materiales. En muchas aplicaciones, es importante que un material sea capaz de resistir fallos de tipo catastrófico (quebradizo) o progresivo (dúctil) durante la fabricación y el uso. Se considera que un material es quebradizo si la propagación de la grieta es inestable; por el contrario, una evolución estable de la grieta es indicativa de un material dúctil. Se han desarrollado métodos para cuantificar la capacidad de un material para absorber o disipar la energía mecánica transmitida al sistema cuando este se somete a una carga de tracción. El ensayo de desgarro biaxial ranurado es un método utilizado a menudo por la comunidad científica para evaluar la tenacidad de películas finas. La identificación de un único punto de tenacidad se obtiene midiendo la energía de fractura (es decir la energía bajo la curva de carga de tracción) hasta el punto en que la carga vuelve a caer a 2/3 de la carga máxima que la muestra es capaz de soportar antes de iniciarse la propagación de la grieta. La definición de este criterio permite no sólo tener en cuenta la energía mecánica necesaria para que se inicie la fractura sino también incluye la energía necesaria para que la fractura se propague por la muestra.

ES 2 289 001 T3

En la tabla siguiente se resumen los resultados experimentales obtenidos por nosotros tras analizar diferentes películas moldeadas por compresión.

Tipo de polímero	Módulo de tracción	Tenacidad a la fractura
	(MPa)	(kJ/m ²)
Poly(3HB-co-3Hx(6,8%)), PM = 685k	495	15
Poly(3HB-co-3Hx(10,8%)) PM = 665k	335	52
Bionolle 1001 (Showa Highpolymer Co).	310	310
Bionolle 3001 (mismo)	217	518
Mezcla 50/50 de PHBHX(6,8%) / Bionolle 3001	280	264
Mezcla 30/70 de PHBHX(10,8%) / Bionolle 3001	208	465
Mezcla 50/50 de PHBHX(10,8%) / Bionolle 3001	248	401
Mezcla 70/30 de PHBHX(10,8%) / Bionolle 3001	275	179
HDPE (PolySciences Inc.) PM = 125k	337	119
LDPE (Quantum, actualmente Equistar)	98	164
iPP (Aldrich), PM ~ 250k	514	141
LLDPE (Dow 2045)	138	203

Los datos indican claramente la significativa mejora de tenacidad observada en las mezclas que contienen Bionolle frente a la de las que sólo contienen PHAs. También, la comparación con las principales poliolefinas semicristalinas confirma que la tenacidad de nuestras composiciones de mezcla es igual o mayor que la de las poliolefinas, lo que permite reducir el espesor de las películas y el material sin que se produzca una pérdida de rendimiento frente a las poliolefinas.

Ejemplo 3

Este Ejemplo es el segundo que demuestra la muy significativa mejora de tenacidad observada en las mezclas de copolímeros PHA con policondensados de éster. Los datos de tenacidad a la fractura se obtuvieron en un gran número de muestras de película extruida/plana que contenían diferentes tamaños de entalla, utilizando el método multi-muestra conocido en el sector de ensayos de fractura como el "Método de trabajo esencial". Este ensayo es más elaborado que el anterior y requiere el uso de muestras de ensayo con diferentes longitudes de entalla inicial. El método es conocido y utilizado por expertos en el sector de fracturas de película y es útil porque proporciona una identificación de dos parámetros de resistencia a la fractura de un material de película. La tabla siguiente puede utilizarse para comparar el rendimiento relativo de diferentes materiales en forma de película. En este caso, una bolsa de basura comercial de alto rendimiento (Glad Quick-Tie, 0,02 mm [0,74 mil] de espesor) fabricada con polietileno se analiza en la dirección de la máquina (DM) y en la dirección transversal a la máquina (DTM) y se compara con una muestra de película plana extruida en estado fundido fabricada con una mezcla 60/40 de Poly(3HB-co-3Hx(11,3%)) y Bionolle 3001. Los resultados del ensayo multi-muestra se presentan en la tabla siguiente, en base a un espesor normalizado. No sólo la media de los datos de desgarro DM y DTM es superior en casi el 20% para la película realizada con la mezcla de poliéster alifático sino que la anisotropía del rendimiento en las dos direcciones es mucho menor. Como consecuencia, la dirección más débil de nuestra mezcla no es tan débil como la del PE y, por tanto, es menos proclive a fallos inesperados.

Tipo de polímero	We			bWp		
	(kJ/m ²)			(MJ/m ³)		
	DM	Promedio	DTM	DM	Promedio	DTM
60/40 Poly(3HBHx(11,3%)) / Bionolle 3001	56	43	31	12	12	12
Glad Quick Tie, 0,02 mm (0,74 mil)	60	37	15	14	10,5	7

Ejemplo 4

Este ejemplo describe la transformación de una película de la composición de mezcla descrita en el Ejemplo 1 mediante una operación de estiramiento en estado sólido a alta velocidad. Esta transformación puede realizarse gracias a la mayor tenacidad a la fractura de las composiciones de mezcla de la presente invención. Algunos de estos procesos de estiramiento a alta velocidad aplicados a los sustratos poliméricos en estado sólido se describen en la bibliografía técnica y de patentes. Los procesos de estiramiento homogéneo, como los ilustrados por el método de orientación (ver J.H. Briston en Plastic Films, 2ª ed. Longman Inc. Nueva York (1983), páginas 83-85) son de forma típica utilizados para estirar películas, hojas o fibras/no tejidos de forma uniaxial o biaxial y, si es biaxial, las etapas de estiramiento pueden ser realizadas de forma secuencial, simultánea, o cualquier combinación de las mismas. Los procesos de estiramiento no homogéneo, tales como laminación de anillos (US-4.116.892 y US-5.296.184) o SELFing (US-5.518.801 y US-5.691.035) también han sido anteriormente descritos y consisten en un estiramiento progresivo y localizado de secciones de película que se consigue introduciendo la banda a través de un par de rodillos ranurados que pueden presentar diferentes diseños. También pueden utilizarse otros procesos conocidos en el sector para la transformación de sustratos poliméricos e implican la formación de poros (hidroconformado), la formación de numerosos pequeños rebajes o la deformación/estiramiento a mayor escala como los proporcionados por apéndices mayores.

Hemos descubierto que los sustratos de copolímero PHA son a menudo demasiado frágiles para ser fácilmente manejados en estos procesos de transformación sin que sufran troceado, especialmente en condiciones de alta velocidad de deformación ($>1 \text{ s}^{-1}$) y baja temperatura (es decir temperatura ambiente), que son las utilizadas de forma típica en estas operaciones. El envejecimiento físico de las películas PHA con el tiempo también afecta negativamente a su tenacidad. Esta última necesita un tratamiento de aleado térmico para que el material se “rejuvenezca”. A elevada temperatura y elevada velocidad de deformación, la deformación plástica se produce sin fallos precoces pero se ha observado que el material se recupera en gran parte cuando se produce una descarga rápida y el material tiende a volver a su estado inicial antes del estiramiento. Se ha observado que es necesaria una combinación de elevada temperatura y baja velocidad de deformación para impedir el troceado y la recuperación excesiva. Esto, sin embargo, impone graves limitaciones a la ejecución del proceso y puede afectar considerablemente a su coste.

Hemos descubierto que la mayor tenacidad a la fractura de las composiciones de mezcla descritas en el Ejemplo 1 nos permite ampliar con éxito el intervalo de condiciones en las que podría realizarse con éxito el estiramiento en estado sólido, incluyendo las condiciones de velocidad de alta deformación y baja temperatura más desfavorables pero económicamente preferidas, sin que la película sufra troceado o una recuperación excesiva y sin la necesidad de realizar un pretratamiento térmico “rejuvenecedor”. A la vista de este éxito, se analizaron las propiedades mecánicas de varias muestras de película estirada en estado sólido. Los resultados se presentan en el Ejemplo 5.

Ejemplo 5

Este ejemplo muestra la alta tenacidad de las películas transformadas mediante las anteriores operaciones de procesamiento a alta velocidad de deformación en estado sólido. En la tabla siguiente se compara la tenacidad de las mismas películas del Ejemplo 3 antes y después de que las películas fueran sometidas a un proceso de estiramiento progresivo en estado sólido entre dos rodillos metálicos. La selección de diseños para las ranuras utilizadas en este ensayo particular es la del SELFing que, como se ha descrito anteriormente, es capaz de estampar bandas estrechas de material no estirado en la dirección diagonal al estiramiento, superpuestas con bandas estiradas y no estiradas que se alternan de forma regular en la dirección perpendicular a la banda. Aquí también se mide la tenacidad con el “Método de trabajo esencial” descrito anteriormente, que proporciona dos importantes parámetros que describen el rendimiento relativo de las películas con respecto al inicio y la propagación de la fractura.

	Tipo de polímero	We (kJ/m ²)			bWp (MJ/m ³)		
		DM	promedio	DTM	DM	promedio	DTM
50	60/40 Poly(3HBHx(11,3%)) / Bionolle 3001	56	43	31	12	12	12
55	Mezcla biodegradable, después del SELFing	67	57,5	48	17	15,5	14
	Glad Quick Tie, 0,02 mm (0,74 mil)	60	37	15	14	10,5	7
60	Bolsa de cocina de PE, después del SELFing	71	43	14,5	11,5	10	8,5

Como se ilustra claramente en este ejemplo, la elevada tenacidad de la película realizada con una composición de mezcla de la presente invención puede ser aún mejorada transformando la película mediante SELFing, obteniéndose un material de película ultra-resistente de mayor valor para aplicaciones de alto rendimiento (bolsas muy resistentes a la perforación). El cambio de tenacidad observado en la bolsa de PE comercial como consecuencia del SELFing es relativamente pequeño.

Ejemplo 6

Este ejemplo muestra la recuperabilidad parcial observada en películas estiradas fabricadas con mezclas de la presente invención. Las películas son estiradas mediante el mismo proceso SELFing descrito anteriormente, a $\sim 75^{\circ}\text{C}$ en condiciones de alta deformación. En la Tabla siguiente se presenta la capacidad de las películas tratadas con SELFing para recuperarse en la dirección del SELFing cuando posteriormente son tratadas con cantidades incrementales. La medición se realiza simplemente con un modulómetro Instron después de haber estirado una muestra hasta diferentes elongaciones, descargando progresivamente la muestra hasta que ya no quede tensión en la muestra y midiendo después la extensión residual de la muestra. Las muestras de película analizadas incluyen: Una bolsa Glad comercial fabricada con polietileno, una bolsa transformable en abono orgánico comercializada por Biocorp Inc., una película plana extruida fabricada con una mezcla 60/40 de PHBHx(11,5%)/ EastarBio (esta última es proporcionada por Eastman Chemicals, EE.UU.) y una película plana extruida fabricada con una mezcla 60/40 de PHBHx(11,3%)/ Bionolle 3001 (esta última de Showa Denko, Japón).

Deformación aplicado	Bolsa Glad de PE		Bolsa transformable en abono orgánico		PHA/EastarBio		PHA/Bion.3001	
	Recuperación (%)		Recuperación (%)		Recuperación (%)		Recuperación (%)	
	Inicial	Tratados con SELFing	Inicial	Tratados con SELFing	Inicial	Tratados con SELFing	Inicial	Tratados con SELFing
40%	45	29	42	35	49	71	33	46
80%	45	38	30	27	41	51	27	36
150%	40	39	24	24	34	41	24	30

A la vista de los datos, las mezclas de poliéster que contienen copolímeros PHA presentan una mayor recuperabilidad tras un estiramiento hasta el 150% que la bolsa Glad de PE o la bolsa comercial. La mayor elasticidad de las mezclas de la presente invención después del SELFing representa otra valiosa ventaja ya que el material puede adoptar diferentes formas y el producto realizado con el material puede adaptarse más fácilmente a diferentes sustratos.

Ejemplo 7

Este ejemplo muestra la ventaja de cinética de cristalización observada al mezclar copolímeros PHA con poli-condensados de éster tales como Bionolle 3001. Como se ha mencionado anteriormente, los PHAs generalmente cristalizan bastante lentamente como consecuencia de su nivel de nucleación cristalina y crecimiento cristalino intrínsecamente lento. Se requieren medios técnicos para acelerar la cristalización y que estos polímeros se vuelvan procesables a una velocidad similar a la de otros polímeros comunes. Las mezclas de la presente invención proporcionan un medio para acelerar la velocidad de cristalización de los PHAs.

Esto se desprende de los datos presentados en la siguiente tabla. Los datos representan el tiempo necesario para que se produzca aproximadamente la mitad de la cristalización, a una determinada temperatura, después de haber enfriado la masa fundida rápidamente a esta temperatura (50°C en este ejemplo concreto). Para una composición de mezcla puede haber dos mínimos discretos que representan el período de semicristalización de cada uno de los componentes de la mezcla. Los datos son proporcionados por un calorímetro diferencial de barrido (DSC) operado en condiciones isotérmicas que es capaz de medir el desprendimiento de calor global asociado a la cristalización.

Tipo de polímero	Período de semicristalización t1	Período de semicristalización t2
	(min)	(min)
Poly(3HB-co-3Hx(10,8%)) PM = 665k		5,5
Bionolle 3001 (Showa Highpolymer)	<0,25	
Mezcla 30/70 de PHBHx(10,8%) / Bionolle 3001	0,36	1,1
Mezcla 50/50 de PHBHx(10,8%) / Bionolle 3001	0,37	4,0
Mezcla 70/30 de PHBHx(10,8%) / Bionolle 3001		3,9

A la vista de los datos, el período de semicristalización puede ser reducido entre 30% y 80% con respecto al del PHA puro en función del contenido relativo de Bionolle 3001 de la mezcla.

Ejemplo 8

Este ejemplo muestra la ampliación del intervalo de temperatura en el cual las mezclas de la composición son consideradas útiles. De hecho, es habitualmente reconocido en el campo de los polímeros que el intervalo de uso de los polímeros semicristalinos, en lo que se refiere a las aplicaciones, es función de la temperatura de transición vítrea (T_g) en el límite inferior y de la temperatura de fusión en el límite superior. En varios casos de nuestras composiciones de mezcla encontramos que los dos componentes permanecen inmiscibles y, por tanto, presentan transiciones vítreas y puntos de fusión separados. La T_g del policondensado de éster es a menudo inferior a la del copolímero PHA (incluso en presencia del plastificante), pero la temperatura de fusión de este último es a menudo superior en varias decenas de grados (ver en la Tabla siguiente los valores de transición térmica determinados mediante DSC). Por tanto, la composición de mezcla goza de un rango de temperatura más amplio entre la T_g inferior del policondensado de éster y el mayor punto de fusión del PHA, ampliando así el intervalo de uso de la composición de mezcla para diferentes aplicaciones.

Tipo de polímero	T_g (°C)	T_m (°C)
Poly(3HB-co-3Hx(10,8%)) PM = 665k	-3	118
Bionolle 3001 (Showa Highpolymer)	-42	90
Eastar Bio (Eastman Chemical)	-37	104
Mezcla 30/70 de PHBHx(10,8%) / Bionolle 3001	-41 y -4	90 y 117
Mezcla 50/50 de PHBHx(10,8%) / Bionolle 3001	-40 y -3	90 y 116
Mezcla 70/30 de PHBHx(10,8%) / Bionolle 3001	-38 y -3	90 y 116
Mezcla 60/40 de PHBHx(11,5%) / Eastar Bio	-33 y 0	112

Ejemplo 9

Este ejemplo muestra los cambios que se producen en el comportamiento reológico del polímero durante el mezclado. Debido a su relativamente elevada rigidez intrínseca, como lo demuestra su elevado peso molecular entre los entrelazados (ver J-P Autran y col., 8th Annual meeting of the Bio/Environmentally Degradable Polymer Society, 21 de agosto de 1999, Nueva Orleans), la viscosidad del complejo de PHAs es generalmente inferior a la de los policondensados de éster y se necesita un peso molecular suficientemente elevado para conseguir un nivel suficiente de viscosidad y elasticidad en estado fundido para que el material pueda procesarse bien en estado fundido. Los policondensados de éster puede contribuir a aumentar la viscosidad en estado fundido en las mezclas con PHAs, especialmente a elevada temperatura o a baja velocidad de cizallamiento, como se desprende de los datos reológicos presentados a continuación para una calidad sintética Poly(3HB-co-3Hx(11%)) y Bionolle 3001, basados en mediciones mecánicas y dinámicas realizadas en estado fundido a 150°C. En el intervalo de frecuencia analizado también se ha visto mejorada la reducción de la viscosidad por cizallamiento en los PHAs mediante la adición de Bionolle 3001, un elemento favorable en muchas aplicaciones de procesamiento.

Tipo de polímero	Viscosidad del complejo (Pa.s)	Módulo de almacenamiento (Pa)
frecuencia	10⁻¹ (rad/s) 10²	10⁻¹ (rad/s) 10²
Poly(3HB-co-3Hx(11%))	1,15 10 ⁴ 1,5 10 ³	8,5 10 ¹ 1,1 10 ⁵
Bionolle 3001 (Showa Highpolymer)	2,26 10 ⁴ 2,00 10 ³	6,3 10 ² 1,3 10 ⁵
Mezcla 50/50 de PHBHx(11%) / Bionolle 3001	1,25 10 ⁴ 1,25 10 ³	1,8 10 ² 1,05 10 ⁵

Ejemplo 10

Este ejemplo muestra una mejora de las propiedades de barrera de olor de las composiciones de mezcla frente a las poliolefinas o los policondensados de éster tradicionales. Las muestras de película plana extruida son térmicamente precintadas en pequeños recipientes en los que se colocan productos alimentarios que presentan un olor fuerte, fácilmente perceptible (tal como cebolla, menta, etc.). Los pequeños recipientes conformados en forma de envoltura son a continuación completamente precintados y colocados en recipientes que se mantienen cerrados. Monitorizando la intensidad del olor que se desarrolla con el tiempo en el recipiente se puede valorar cualitativamente la capacidad del polímero para contener las pequeñas moléculas que son responsables del fuerte olor atrapado dentro de la envoltura. En todos nuestros ensayos se ha observado que las películas basadas en PHA, como nuestra composición de mezcla 60/40 Poly(3HBHx(11,3%)) / Bionolle 3001, proporcionan de forma sistemática mejor confinamiento de aromas en el tiempo que las poliolefinas (polietileno de baja densidad lineal) o los policondensados de éster (Bionolle 3001, Eastar Bio).

Ejemplo 11

Este ejemplo muestra la biodegradabilidad de las composiciones de mezcla. Los componentes de la mezcla son conocidos por biodegradarse con el tiempo en un entorno de abono orgánico y en el caso de las composiciones de mezcla de la presente invención también ocurre lo mismo. Como cabía esperar, los entornos bióticos, aeróbicos y húmedos generalmente proporcionan las condiciones más propicias para degradar los materiales y favorecer la biodegradación y eventualmente la mineralización de los componentes de la mezcla. Aunque es de esperar que los objetos de diferentes formas y diseños presenten diferentes velocidades de biodegradación, se ha observado que una mezcla 60/40 de Poly(3HBHx(11,3%)) / Bionolle 3001 o una mezcla 60/40 de PHBHx(11,5%) / EastarBio prácticamente sufren una biodegradación completa (>90%) en un ensayo de abono orgánico convencional.

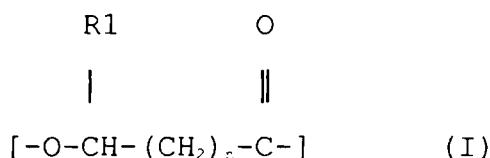
Ejemplo 12

Este ejemplo muestra el uso de estas composiciones de mezcla para la preparación de bolsas para hierba/hojas. El procedimiento descrito en esta memoria se aplica, aunque no de forma limitativa, a películas planas extruidas. También pueden utilizarse otros tipos de películas, tales como películas sopladas. Las películas planas extruidas de una composición de mezcla se preparan en un equipo de extrusión de películas convencional que tiene un espesor de forma típica comprendido entre 0,01 mm y 0,1 mm y una anchura entre 30 cm y 100 cm. Los materiales en forma de película son fácilmente convertidos en bolsas de diferente tamaño mediante un proceso de sellado térmico utilizado para formar el fondo así como los lados de las bolsas. Finalmente, las bolsas individuales son separadas después de cortar las películas precintadas a lo largo de las uniones precintadas. Las bolsas pueden entonces ser sometidas a un proceso de deformación en estado sólido como los descritos anteriormente. En un caso, la bolsa se calienta hasta 70°C antes de ser introducida entre rodillos metálicos texturizados, que son los responsables de formar zonas estiradas localizadas separadas entre sí por zonas no estiradas. La disposición espacial de estas zonas en las películas es función del diseño de los rodillos. La finalidad del diseño es potenciar adicionalmente la tenacidad a la fractura de la bolsa y aumentar su capacidad y su estirabilidad, obteniéndose así una reducción general del material para el producto.

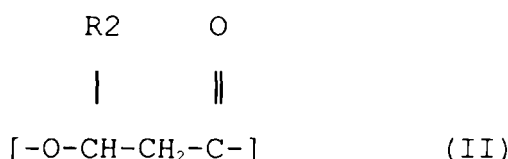
REIVINDICACIONES

1. Una composición de mezcla de poliéster **caracterizada** porque comprende:

- (a) de 60% a 40% en peso de un copolímero de polihidroxiálcanoato que comprende al menos dos unidades monoméricas repetitivas al azar en donde la primera unidad monomérica repetitiva al azar tiene la estructura (I):



en donde R1 es H, o un alquilo C_{1-2} , y n es 1 ó 2; la segunda unidad monomérica repetitiva al azar comprende al menos un monómero que tiene la estructura (II):



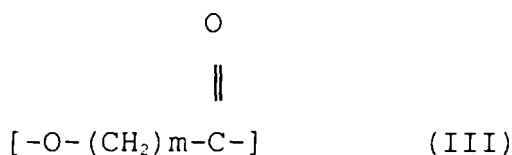
en donde R2 es un alquilo C_{3-19} o alquenilo C_{3-19} , y

- (b) de 40% a 60% en peso de un policondensado de éster alifático sintetizado a partir de un alcohol polihidroxiado alifático y un compuesto ácido policarboxílico alifático.

2. Una composición de mezcla de poliéster según la reivindicación 1, en donde el alcohol polihidroxiado es un alcohol dihidroxilado, y además en donde el compuesto ácido policarboxílico es un compuesto ácido dicarboxílico seleccionado de ácidos dicarboxílicos, anhídridos de ácido dicarboxílico y mezclas de los mismos.

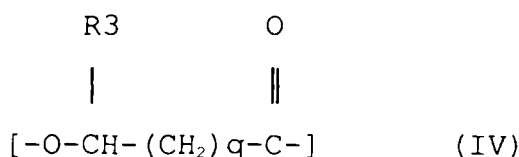
3. Una composición de mezcla de poliéster según la reivindicación 1 ó 2, en donde la primera unidad monomérica repetitiva al azar se selecciona del monómero en donde R1 es alquilo C_1 y n es 1, el monómero en donde R1 es alquilo C_2 y n es 1, el monómero en donde R1 es H y n es 2, el monómero en donde R1 es H y n es 1, y mezclas de los mismos.

4. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en donde el copolímero de polihidroxiálcanoato (a) además comprende un segundo monómero repetitivo al azar que tiene la estructura (III):



en donde m es de 2 a 16.

5. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en donde el copolímero de polihidroxiálcanoato (a) además comprende una tercera unidad monomérica repetitiva al azar que tiene la estructura (IV):



en donde R3 es H o un alquilo o alquenilo C_{1-19} ; y q es 1 ó 2; y en donde la tercera unidad monomérica repetitiva al azar no es igual a la primera unidad monomérica repetitiva al azar o a la segunda unidad monomérica repetitiva al azar.

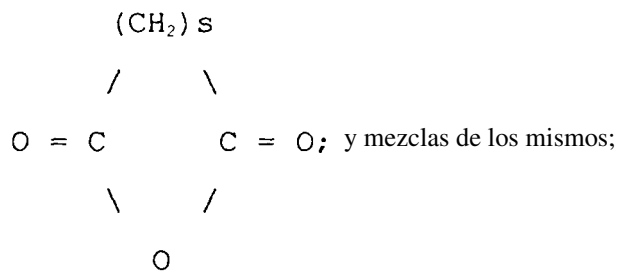
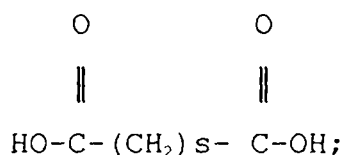
ES 2 289 001 T3

6. Una composición de mezcla de poliéster según la reivindicación 5, en donde la tercera unidad monomérica repetitiva al azar se selecciona del monómero en donde R3 es alquilo C₁ y q es 1, el monómero en donde R3 es alquilo C₂ y q es 1, el monómero en donde R3 es H y q es 2, el monómero en donde R3 es H y q es 1, y mezclas de los mismos.

7. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en donde al menos el 50% de las unidades monoméricas repetitivas al azar en el copolímero (a) tienen la estructura de la primera unidad monomérica.

8. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en donde la mezcla de poliéster además comprende hasta 20%, en peso, de un agente plastificante.

9. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en donde el policondensado de éster alifático es sintetizado a partir de un compuesto ácido dicarboxílico seleccionado de compuestos que tienen la fórmula:



en donde s es de 1 a 10; y

un alcohol dihidroxilado que tiene la fórmula:



en donde t es de 2 a 10.

10. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en donde el policondensado de éster alifático contiene menos de 50% en peso de diácidos aromáticos.

11. Una composición de mezcla de poliéster según cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en donde la composición de mezcla de poliéster consiste prácticamente en el copolímero de polihidroxialcanoato y el policondensado de éster alifático.