(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 308 628**

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

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06008910 .9**
(96) Fecha de presentación : **20.12.2001**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1698665**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **06.09.2006**

(54) Título: **Método para preparar copolímeros de polihidroxialcanoato biodegradable que tiene propiedades de cristalización mejoradas.**

(30) Prioridad: **21.12.2000 US 257912 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.12.2008

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.12.2008

(73) Titular/es: **Meredian, Inc.**
501 S. West Street
Bainbridge, Georgia 39818, US

(72) Inventor/es: **Autran, Jean-Philippe, Marie;**
Melik, David, Harry y
Satkowski, Michael, Matthew

(74) Agente: **Buceta Facorro, Luis**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Método para preparar copolímeros de polihidroxialcanoato biodegradable que tiene propiedades de cristalización mejoradas.

Campo de la invención

La presente invención se refiere a copolímeros de polihidroxialcanoato semicristalino biodegradable y a combinaciones que contienen tales copolímeros que tienen propiedades de cristalización mejoradas, a métodos para mejorar las tasas de cristalización y propiedades físicas de tales copolímeros semicristalinos, a métodos para formar artículos conformados a partir de tales copolímeros y a artículos conformados formados mediante tales métodos.

Los artículos conformados formados con tales copolímeros incluyen, pero no se limitan a, películas, fibras, materiales no tejidos; hojas, membranas, recubrimientos, aglutinantes, espumas y productos moldeados para envasado. Los productos muestran una combinación deseable de alta tasa de cristalización, ductilidad y flexibilidad, y en gran medida biodegradabilidad. Los beneficios adicionales de tales combinaciones se describen en la invención. Los productos son útiles para una variedad de artículos biodegradables, tales como hojas superiores de pañales, hojas inferiores de pañales, toallitas desechables, bolsas de compra y para el jardín, películas agrícolas, redes para desechos de jardín, redes de pesca, plantillas de siembra, macetas para flores, prendas desechables, materiales desechables médicos, 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 problema ambiental creciente de los desechos de plástico excesivos que constituyen la fracción de volumen más importante que nunca de lo que se tira en vertederos cada año. Los polímeros biodegradables y productos formados a partir de polímeros biodegradables están volviéndose cada vez más importantes en vista del deseo de reducir el volumen de materiales de desecho sólido generados por los consumidores cada año. La invención se refiere además a la necesidad de desarrollar materiales de plástico nuevos que puedan usarse en aplicaciones en las que la biodegradabilidad, compostabilidad o biocompatibilidad, están entre las características primarias deseables de tales aplicaciones. Tales ejemplos incluyen por ejemplo películas agrícolas, y la conveniencia que tales películas ofrecen a los agricultores ya que no tienen que recogerse tras haber servido para su fin. Las macetas para flores o plantillas de siembra son otros ejemplos en los que la naturaleza temporal del sustrato se traduce en la conveniencia para el usuario. De manera similar, medios para desechar prendas sanitarias, tales como toallitas faciales, compresas sanitarias, salvaslips o incluso pañales, también pueden ampliarse ventajosamente con el uso de materiales que se degradan en las aguas residuales. Tales artículos podrían desecharse fácilmente directamente en las aguas residuales, tras su uso, sin alterar la infraestructura actual (fosas sépticas o aguas residuales públicas) y dando al consumidor más opciones de desecho. Los plásticos actuales usados normalmente en la preparación de tales prendas sanitarias no pueden desecharse sin la acumulación de material indeseable. Los nuevos materiales que han de usarse en los ejemplos anteriores necesitarán mostrar de manera ideal muchas de las características físicas de poliolefinas convencionales; deben ser impermeables al agua, tenaces, fuertes, pero suaves, flexibles, libres de ruido, posiblemente de bajo coste y deben poder producirse en equipos de procesamiento de polímeros convencionales con el fin de ser asequibles.

Otra aplicación, que ilustra el beneficio directo de los materiales termoplásticos compostables, es bolsas para el jardín. La única bolsa compostable hoy en día, que no requiere el compostador, la carga adicional de la eliminación de la bolsa y el riesgo de contaminación del compost, es la bolsa de papel. Sin embargo, no proporciona la flexibilidad, la tenacidad y resistencia a humedad de las películas de plástico, y es más voluminosa para almacenar. Las películas de plástico compostables usadas para fabricar bolsas para el jardín proporcionarían bolsas que podrían desecharse como las bolsas de papel, y proporcionar además la conveniencia de las bolsas de plástico.

Resulta evidente en vista de estos ejemplos que una combinación de biodegradabilidad, elaborabilidad en estado fundido y el rendimiento de uso final es de particular interés para el desarrollo de una nueva clase de polímeros. La elaborabilidad en estado fundido es clave para permitir que el material se convierta en películas, recubrimientos, materiales no tejidos u objetos moldeados mediante métodos de procesamiento convencionales. Estos métodos incluyen extrusión de películas moldeadas por colada y de películas sopladas de estructuras monocapa, coextrusión de películas moldeadas por colada o sopladas de estructuras de múltiples capas. Otros métodos de procesamiento de películas adecuados incluyen recubrimiento por extrusión de un material sobre uno o ambos lados de un sustrato compostable tal como otra película, un material textil no tejido o una banda de papel. Otros métodos de procesamiento incluyen medios tradicionales para fabricar fibras o materiales no tejidos (soplados en estado fundido, de filamento continuo, hilados por evaporación} y la inyección o el moldeado por soplado de botellas o botes. Las propiedades del polímero son esenciales no sólo para garantizar un rendimiento óptimo del producto (flexibilidad, fuerza, ductilidad, tenacidad, punto de ablandamiento térmico y resistencia a la humedad) durante el uso final, sino también en las verdaderas etapas de fabricación de productos para garantizar operaciones continuas. La rápida cristalización de la masa fundida de polímero procesada tras el enfriamiento es claramente una característica esencial necesaria para el éxito de muchas operaciones de conversión, no sólo por motivos económicos sino también con el fin de construir una integridad estructural adecuada en la banda procesada (fibra, película) durante la conversión, en la que los tiempos de cristalización son por ejemplo normalmente inferiores a aproximadamente 3 segundos en líneas de fibras y películas comerciales.

En el pasado, se han estudiado y se han notificado las propiedades físicas y biodegradables de una variedad de PHA. Los polihidroxialcanoatos son generalmente compuestos de poliéster termoplásticos semicristalinos que pueden producirse o bien mediante métodos sintéticos o bien mediante una variedad de microorganismos, tales como bacterias y algas. Los últimos producen normalmente materiales ópticamente puros. Tradicionalmente los PHA bacterianos conocidos incluyen poli(3-hidroxibutirato) isotáctico, o i-PHB, el homopolímero de ácido hidroxibutírico de alta fusión, altamente cristalino, muy frágil/quebradizo, y poli(3-hidroxibutirato-co-valerato), o i-PHBV, el copolímero de algo menor cristalinidad y menor fusión que no obstante sufre los mismos inconvenientes de alta cristalinidad y fragilidad/susceptibilidad de quebrarse. Los copolímeros de PHBV se describen en las patentes estadounidenses de Holmes *et al*. número 4.393.167 y 4.880.59, y hasta hace poco estaban disponibles comercialmente de Imperial Chemical Industries bajo el nombre comercial BIOPOL. Su capacidad para biodegradarse fácilmente en presencia de microorganismos se ha demostrado en numerosos casos. Sin embargo, se sabe que estos dos tipos de PHA son polímeros frágiles que tienden a mostrar una fractura por fragilidad y/o se desgarran fácilmente bajo presión mecánica. Su elaborabilidad es también bastante problemática, ya que entonces el alto punto de fusión requiere temperaturas de procesamiento que contribuyen a su extensa degradación térmica mientras está en estado fundido. Finalmente, su tasa de cristalización es notablemente más lenta que en polímeros comerciales tradicionales, haciendo su elaborabilidad o bien imposible o bien prohibitiva desde el punto de vista del coste en equipos de conversión existentes.

Otros PHA conocidos son los denominados PHA de cadena lateral larga, o PHO isotácticos (poli(hidroxioctanoatos)). Estos, a diferencia de i-PHB o PHBV, son prácticamente amorfos debido a las cadenas laterales de alquilo superior y pentilo recurrentes que están separadas de manera regular a lo largo de la estructura principal. Sin embargo, cuando están presentes, su fracción cristalina tiene un punto de fusión muy bajo así como una tasa de cristalización extremadamente baja, dos inconvenientes principales que limitan seriamente su potencial como termoplásticos útiles para el tipo de aplicaciones mencionadas en el campo de la invención.

Recientemente, se han dado a conocer nuevas composiciones de copolímero de poli(3-hidroxialcanoato) por Kaneka (patente estadounidense número 5.292.860), Showa Denko (documentos EP 440165A2, EP 466054A1), Mitsubishi (patente estadounidense número 4.876.331) y Procter & Gamble (patentes estadounidenses número 5.498.692; 5.536.564; 5.602.227; 5.685.756). Todos describen diversos enfoques para adaptar la cristalinidad y el punto de fusión de los PHA a cualquier valor deseable menor que en los i-PHB o PHBV de alta cristalinidad incorporando al azar cantidades controladas de "defectos" a lo largo de la estructura principal que impiden parcialmente el proceso de cristalización. Tales "defectos" son o bien, o una combinación de, ramificaciones de diferentes tipos (3-hidroxihexanoato y superiores) y espaciadores flexibles alifáticos lineales más cortos (3HP, 3-hidroxipropionato) o más largos (4HB, 4-hidroxibutirato). Los resultados son estructuras de copolímero semicristalino que pueden adaptarse al estado fundido en el intervalo de uso típico entre 80ºC y 150ºC y que son menos susceptibles a la degradación térmica durante el procesamiento. Además, la tasa de biodegradación de estos copolímeros nuevos se acumula normalmente como el resultado de su menor cristalinidad y la mayor susceptibilidad a microorganismos. Además, aunque las propiedades mecánicas y las condiciones de manipulación en estado fundido de tales copolímeros están generalmente mejoradas con respecto a las de i-PHB o PHBV, su tasa de cristalización es característicamente lenta, a menudo más lenta que en i-PHB y PHBV, como resultado de una incorporación al azar de defectos no cristalizables a lo largo de las cadenas. Por tanto, sigue siendo un desafío considerable convertir estos copolímeros en diversas formas mediante métodos en estado fundido convencionales, porque carecen de una integridad estructural suficiente o siguen siendo sustancialmente pegajosos, o ambos, tras enfriarse desde el estado fundido, y lo siguen siendo hasta que se produce una cristalización suficiente. Una pegajosidad residual conduce normalmente a que el material se pegue a si mismo o a los equipos de procesamiento, o ambos, y puede restringir de este modo la velocidad a la que se produce el producto polimérico o impedir que el producto se recoja en una forma de calidad adecuada. Por tanto, se necesitan mejoras significativas en la tasa de cristalización si estos copolímeros más deseables han de convertirse en películas, hojas, fibras, espumas, artículos moldeados, materiales textiles no tejidos y similares, en condiciones rentables.

La cuestión de la tasa de cristalización lenta de PHBV está muy reconocida y se ha tratado previamente tanto en la bibliografía disponible como en solicitudes de patente que dan a conocer una variedad de opciones que pueden ayudar a potenciar su tasa de cristalización. Por ejemplo, la patente estadounidense de Herring *et al*. número 5.061.743 da a conocer el uso de una combinación de un compuesto de éster o ácido organofosfónico y una sal de carboxilato, hidróxido u óxido metálico como agentes de nucleación para mejorar las tasas de cristalización de PHA tales como PHB. Se basa en una patente de composición británica anterior de Binsbergen para poliésteres lineales cristalinos (documento GB 1.139.528). De manera similar, Organ *et al*. en la patente estadounidense número 5.281.649 dan a conocer el uso de cloruro de amonio como agente de nucleación para mejorar las tasas de cristalización de PHA, por ejemplo PHB. El tamaño pequeño del nucleante minimiza los problemas de opacidad y aglomeración experimentados por lo demás con materiales particulados. Pueden encontrarse ejemplos adicionales de aditivos combinados con PHA que mejoran su tasa de cristalización. Por ejemplo, la patente estadounidense número 5.516.565, concedida a Matsumoto, propone el uso de agentes de cristalización tales como aminoácidos aromáticos, por ejemplo tirosina y fenilalanina, que i pueden descomponerse o metabolizarse en un animal o en el entorno, permitiendo así el uso de PHA nucleado en dispositivos médicos. En 1984, P.J. Barham escribió una revisión de los diferentes tipos de nucleantes en un artículo titulado "Nucleation behavior of poly-3-)hydroxybutyrate" (J. Mater. Sci., 19, pág. 3826 (1984)). Observa que el efecto de nucleación de las impurezas tales como talco procede de su capacidad para reducir la entropía de moléculas parcialmente adsorbidas, mientras que los aditivos tales como la sacarina actúan mediante asociación cristalográfica epitaxial. También describió la autosiembra, un fenómeno que produce un aumento en la densidad de nucleación de polímeros semicristalinos, con sin embargo implicaciones prácticas muy limitadas ya que el polímero debe mantenerse dentro de sólo unos pocos grados del punto de fusión máximo del polímero. En un artículo diferente, Organ

et al. también aclaran el crecimiento epitaxial de PHB fuera de cristales de cloruro de amonio y demostró resultados positivos con nitruro de boro, sacarina y la sal de hidrogenoperóxido de urea como agentes de nucleación (J. Mater. Sci., 27, pág. 3239 (1992)). Finalmente, Hobbs *et al*. informan sobre el efecto beneficioso del agua sobre la tasa de crecimiento cristalino de películas delgadas de poli(hidroxibutirato) en un artículo publicado (Polymer, 38, pág. 3879 (1997)).

También se dan a conocer combinaciones que contienen PHA con beneficios potenciales sobre su tasa de cristalización, y diversos estudios científicos han intentado caracterizar tales combinaciones. Por ejemplo, una patente japonesa cedida a Mitsubishi Rayon (patente japonesa número 63172762) informa sobre el uso de i-PHB como aditivo para el PET con el fin de mejorar su tasa de cristalización. Kleinke *et al*., en la patente estadounidense número 5.231.148, enseñan sobre una mezcla que contiene polihidroxialcanoato y compuestos con grupos alcohol y ácido reactivo que tiene mejores propiedades mecánicas y cristaliza una temperatura mayor que el PHA puro. Hammond da a conocer composiciones de polímero que contienen un polímero de PHA y un oligómero seleccionado del grupo; PHA, polilactida, policaprolactona y copolímeros de los mismos (patente estadounidense número 5550173). En la solicitud de patente mundial número 96/09402, Cox *et al*, describen un copoliéster de ácido hidroxicarboxílico que comprende bloques no al azar de diferentes composiciones, contribuyendo el componente de mayor fusión a reducir el tiempo de cristalización de todo el material. En su artículo científico publicado en Polymer, 34, pág. 459 (1993)), Organ *et al*. examinan el comportamiento de fase y la cinética de cristalización de las combinaciones en estado fundido de i-PHB con PHBV (con el 18,4% de valerato) en todo su intervalo de composiciones, en incrementos de cambio de composición del 10%. Sus datos indican una masa fundida separada y dos fases cristalinas en el caso de combinaciones que contienen una mayoría del copolímero de PHBV. Sin embargo, los autores no reconocen ni establecen consecuencias positivas que tales estructuras combinadas puedan tener sobre su tasa de cristalización. En un estudio científico publicado en Makrom. Chem., Makrom. Symp., 19, pág. 235 (1988), Marchessault *et al*. describen el procedimiento para combinar en disolución i-PHB con PHBV en cloroformo, seguido por su coprecipitacion en dietil éter. Horowitz *et al*. describen un procedimiento *in vitro* para preparar gránulos artificiales fabricados de i-PHB con PHO (usando centrifugación ultrasónica) que produce una única población de gránulos uniformes que conserva su estado elastomérico amorfo (Polymer, 35, pág. 5079 (1994)).

De manera más inmediatamente relevante para la presente invención, Liggat en la patente estadounidense número 5.693.389 da a conocer la combinación en seco de un PHA de alta fusión tal como PHB en forma de polvo para que sirva como agente de nucleación para un PHA de baja fusión tal como PHBV. Aunque la idea tiene un impacto positivo sobre la tasa de cristalización, el beneficio en la tasa de cristalización está limitado por el tamaño relativamente grande y la baja dispersabilidad del polvo de PHB. Además, el tamaño del polvo de PHB disperso impide generalmente el procesamiento de tales combinaciones para dar productos delgados como películas, recubrimientos o fibras (debido a la obstrucción de la boquilla) y puede ser también responsable de su mal aspecto y propiedades mecánicas debilitadas (por ejemplo, sitios de concentración de esfuerzos en los artículos finales, opacidad, etc.). Además, la proximidad cercana de los puntos de fusión de i-PHB y PHBV es responsable del tamaño limitado del intervalo de temperatura de procesamiento en la que las partículas de i-PHB nucleantes permanecen activas. Muy recientemente, Withey y Hay volvieron a investigar los fenómenos de siembra y su influencia sobre la tasa de cristalización en combinaciones de i-PHB y PHBV (Polymer, 40, pág. 5147 (1999)). Sin embargo, su enfoque no generó mejores resultados para el uso de i-PHB como agente de nucleación con respecto al nitruro de boro.

Por tanto, todos los intentos notificados anteriores para mejorar las tasas de cristalización de polímeros y copolímeros de PHA han sido insatisfactorios por que la tasa de cristalización sigue siendo muy baja para el procesamiento comercial, y el agente de nucleación puede afectar de manera desventajosa a una o más propiedades del polímero o copolímero, por ejemplo convirtiéndolos en opacos o introduciendo sitios de concentración de esfuerzos, comprometiendo así las propiedades biodegradables o mecánicas y físicas de los polímeros.

Además de los métodos anteriores de modificación química o combinación de PHA, hay también versiones previas de tratamiento térmico y manipulación especial de PHA que se dice que contribuyen a aumentar su tasa de cristalización así como mejorar sus propiedades físicas. Por ejemplo, en la patente estadounidense número 4.537.738, Holmes describe un procedimiento para preformar una forma extrudida de PHB cristalizado parcialmente antes de someterla a una etapa de estiramiento y permitir la finalización de la cristalización en el estado estirado. Waddington, en la patente estadounidense número 5.578.382 propone conseguir una alta densidad de sitios de nucleación enfriando una película de PHA hasta justo por encima de la Tg (4-20ºC), antes llevar la temperatura de nuevo hasta la temperatura óptima para el crecimiento cristalino, con el fin de conseguir una cristalización más rápida, esferalitas más pequeñas y propiedades de barrera mejoradas. De Koning *et al*. (Polymer, 34, pág. 4089 (1993) & Polymer, 35, pág. 4599 (1994)) así como Biddlestone *et al*. (Polym. Int., 39, pág. 221 (1996)) estudiaron los fenómenos de envejecimiento físico y fragilidad en i-PHB o PHBV y los atribuyeron a la aparición de cristalización secundaria con el tiempo. El fenómeno puede evitarse o revertirse parcialmente mediante recocido térmico, en virtud de un cambio en la morfología y una reducción de la interfase cristalina amorfa global. De Koning (documento WO 94/17121) y Liggat *et al*. (documentos WO 94/28047 y WO 94/28049) sugieren el uso de un tratamiento de calentamiento tras la conversión para restablecer al menos parcialmente las propiedades mecánicas de i-PHB o PHBV que están afectadas por el envejecimiento físico y que es responsable de la fragilidad del material con el tiempo. Liggat *et al*. (documento WO 94/28048) proponen el mismo enfoque para estos materiales en presencia de un plastificante.

Sin embargo, la mayoría de estas condiciones de procedimiento aplicadas a i-PHB o PHBV no confieren propiedades físicas y mecánicas satisfactorias a los materiales que generalmente tienden a seguir siendo frágiles. En

consecuencia, sería ventajoso obtener PHA que no tengan sólo tasas de cristalización mejoradas, sino que muestren también una combinación ventajosa de propiedades físicas/mecánicas que permitan la formación y el uso de artículos conformados que sean útiles en una amplia gama de aplicaciones.

Objetos de la invención

En consecuencia, es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones que contienen polihidroxialcanoato semicristalino y métodos para preparar tales composiciones que superen las desventajas o limitaciones de la técnica anterior. Es un objeto relacionado de la presente invención proporcionar composiciones de polihidroxialcanoato semicristalino que comprenden copolímeros biodegradables que tienen tasas de cristalización mejoradas y métodos de procedimiento que proporcionan artículos conformados fabricados a partir de tales composiciones. Es otro objeto de la invención proporcionar métodos para mejorar las tasas de cristalización de polihidroxialcanoatos semicristalinos de modo que o bien se posibilita o bien se mejora su conversión en artículos conformados usando procedimientos de conversión convencionales tales como hilatura por evaporación de masa fundida o disolvente, soplado en estado fundido, extrusión de películas moldeadas por colada o extrusión de películas sopladas, moldeo mediante soplado por extrusión, moldeo por inyección o recubrimiento con disolvente. Es otro objeto de la invención proporcionar un método biodegradable para reforzar la densidad de nucleación, y como resultado, la tasa de cristalización global, de polihidroxialcanoatos biodegradables.

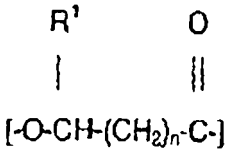
Es un objeto adicional de esta invención proporcionar prendas médicas y sanitarias biodegradables, películas agrícolas y bolsas de plástico, botes moldeados por inyección, redes para desechos del jardín, artículos espumados compostables, pulpa biodegradable, recubrimientos de papel, aglutinantes y similares, tenaces, fuertes, aún flexibles, fabricados a partir de las composiciones de la presente invención.

Es todavía otro objeto de la invención proporcionar métodos para formar productos conformados que comprenden polihidroxialcanoatos semicristalinos con propiedades físicas y mecánicas mejoradas. Es otro objeto de esta invención minimizar el envejecimiento físico y la fragilidad de los polihidroxialcanoatos semicristalinos con el tiempo.

Sumario de la invención

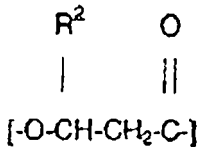
Estos y otros objetos y ventajas se proporcionan por las composiciones, métodos y artículos conformados de la presente invención. En una realización, la invención se refiere a composiciones que comprenden al menos dos componentes poliméricos:

(a) en las que el primer componente, que constituye el grueso de la composición, es un copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable, o una combinación del mismo, que comprende al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar (RRMU), en las que la primera unidad monomérica de repetición al azar, que comprende al menos el 50% de las unidades monoméricas de polihidroxialcanoato totales, tiene la estructura (I):



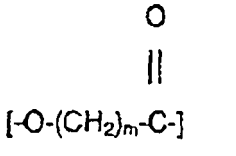
(I)

en la que R^1 es H, o alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar incluida en el copolímero de polihidroxialcanoato es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



(II)

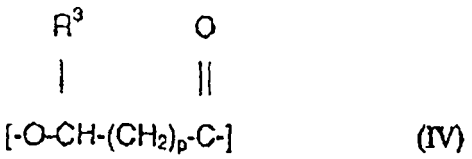
en la que R^2 es un alquilo C_3-C_{19} o alquenilo C_3-C_{19}, y



(III)

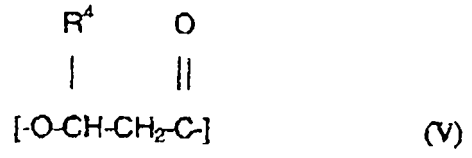
en la que m es desde 2 hasta aproximadamente 16, en la que el copolímero de polihidroxialcanoato tiene un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 100.000 g/mol, y además en la que el primer polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm1, y:

(b) un segundo homopolímero o copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable, o una combinación del mismo, que está finamente dispersado dentro del grueso del primer copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable y que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):



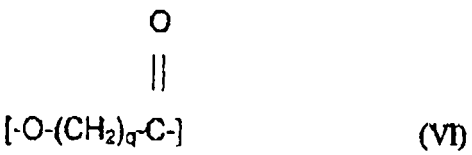
(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2. Opcionalmente, el segundo polímero de polihidroxialcanoato biodegradable puede comprender además dos o más unidades monoméricas de repetición al azar adicionales seleccionadas del grupo que consiste en las estructuras (V) y (VI):



(V)

en la que R^4 es un alquilo C_2-C_{19} o alquenilo C_2-C_{19}, y

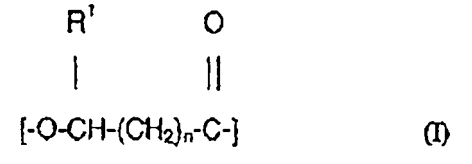


(VI)

en la que q es desde 2 hasta aproximadamente 16, en la que las unidades monoméricas de repetición al azar adicionales representan hasta el 25% de las unidades monoméricas totales, en la que el segundo polímero de polihidroxialcanoato biodegradable tiene adecuadamente un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 50.000 g/mol, y además en la que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm2. El punto de fusión Tm1 del segundo PHA es al menos aproximadamente 20ºC mayor que el Tm1 del primer PHA, es decir, Tm2 ≥ (Tm1 + 20ºC).

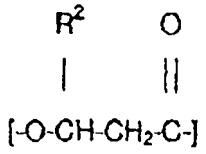
La dispersión íntima del segundo polímero de polihidroxialcanoato biodegradable (b) dentro del grueso del primer copolímero de polihidroxialcanoato (a) se logra combinando estos dos componentes en disolución o en estado fundido, mientras están en presencia de posibles constituyentes adicionales. Esto no sólo da como resultado una composición estructural de combinación con una mayor tasa de cristalización, sino que también permite prensar una composición de este tipo sobre equipo de conversión de películas y fibras convencional.

En otra realización, la invención se refiere a un método para potenciar la tasa de cristalización de un primer copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable, o una combinación del mismo, que comprende al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar, en las que la primera unidad monomérica de repetición al azar tiene la estructura (I):



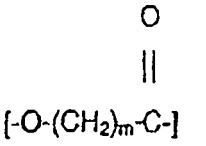
(I)

en la que R^1 es H, o alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



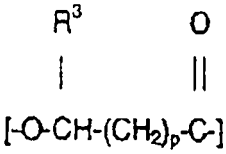
(II)

en la que R^2 es un alquilo C_3-C_{19} o alquenilo C_3-C_{19}, y



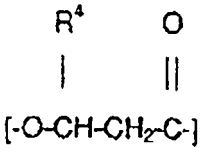
(III)

en la que m es desde 2 hasta aproximadamente 16, y en la que al menos aproximadamente el 50% en moles del copolímero comprende unidades monoméricas de repetición al azar que tienen la estructura de la primera unidad monomérica de repetición al azar (I), y además en el que el copolímero tiene un punto de fusión Tm1. El método comprende una etapa de dispersar en el primer componente de polihidroxialcanoato biodegradable, a nivel molecular, un segundo homo o copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable, o combinación del mismo, que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):



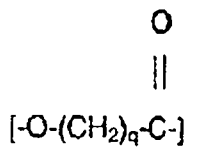
(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2. Opcionalmente, el segundo polímero biodegradable comprende además dos o más unidades monoméricas de repetición al azar seleccionadas del grupo que consiste en las estructuras (V) y (VI):



(V)

en la que R^4 es un alquilo C_2-C_{19} o alquenilo C_2-C_{19}, y



(VI)

en la que q es desde 2 hasta aproximadamente 16, en la que las unidades monoméricas de repetición al azar adicionales representan hasta el 25% de las unidades monoméricas totales, en el que el segundo polímero de polihidroxialcanoato biodegradable tiene adecuadamente un peso molecular promedio en número superior a aproximadamente 50.000 g/mol, y además en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm2. El punto de fusión Tm2 del segundo PHA es al menos aproximadamente 20ºC mayor que el Tm1 del primer PHA, es decir, $Tm2 \geq (Tm1 + 20ºC)$. La dispersión fina se logra combinando los dos componentes en estado fundido, por ejemplo en una prensa extrusora calentada, a una temperatura superior a sus puntos de fusión respectivos, o en disolución, en un disolvente común.

Aún en realizaciones adicionales, la invención se refiere a métodos para convertir satisfactoria y eficazmente las composiciones de la presente invención en artículos conformados, tales como películas, fibras, materiales no tejidos, recubrimientos, moldeos por inyección, moldeos por soplado y similares, usando equipo de procesamiento convencional conocido para realizar el procesamiento de polímeros. Los métodos abarcan procesar las composiciones a una temperatura seleccionada en el intervalo entre Tm1 y Tm2, que abarca un intervalo de temperatura de más de 20ºC en virtud de la relación anterior entre Tm1 y Tm2 mencionada anteriormente. También, los métodos abarcan formar y cristalizar los artículos conformados a una temperatura elevada seleccionada dentro de 25ºC de la temperatura de cristalización óptima, es decir en el intervalo entre aproximadamente 30ºC y 90ºC, en el que la tasa de crecimiento de cristales se maximiza al tiempo que se aprovecha la densidad de nucleación extremadamente elevada que se proporciona por las composiciones de la presente invención. La estructura semicristalina resultante muestra resistencia mejorada al envejecimiento físico y la fragilidad que de lo contrario afecta negativamente a las propiedades mecánicas con el tiempo. Elimina la necesidad de recocer el producto y por tanto simplifica el procedimiento global de preparar artículos conformados. La invención también incluye una variedad de artículos conformados útiles y productos finales formados por tales métodos de procesamiento usando composiciones de polihidroxialcanoato de la presente invención. Éstos incluyen prendas médicas y sanitarias, bolsas de plástico compostables y películas agrícolas, macetas moldeadas por inyección, redes para desechos de jardín, artículos espumados compostables, pasta biodegradable, recubrimientos de papel, aglutinantes y similares biodegradables, flexibles, fuertes y tenaces.

Las composiciones y los métodos de la invención proporcionan las composiciones de copolímero de polihidroxialcanoato con tasas de cristalización insuperadas y por tanto facilitan el uso de copolímeros de polihidroxialcanoato en la producción de artículos a partir de los mismos. En una realización final, las composiciones de polihidroxialcanoato pueden combinarse con polímeros compatibles distintos de PHA y mejorar la aptitud para soportar la elaborabilidad, tasa de cristalización y propiedades físicas/mecánicas finales. Los otros componentes de combinación deben seleccionarse de polímero biodegradable en las composiciones de combinación que deben permanecer biodegradables.

Estos y otros objetos y ventajas de la presente invención se entenderán mejor con vistas a la siguiente descripción detallada.

Breve descripción de los dibujos

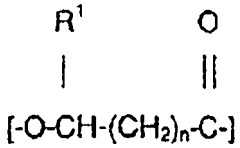
La siguiente descripción detallada y los ejemplos se entenderán mejor con vistas al dibujo en el que:

la figura 1 expone una curva de flujo de calentamiento como función de la temperatura para diversas composiciones tal como se describe en el ejemplo 1.

Descripción detallada de la invención

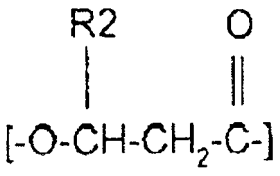
La presente invención se refiere a los siguientes puntos:

Punto 1. Un método para potenciar la tasa de cristalización de un primer polihidroxialcanoato biodegradable caracterizado porque comprende un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar, en el que la primera unidad monomérica de repetición al azar tiene la estructura (I):



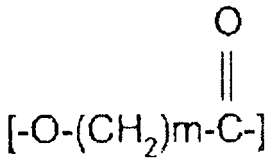
(I)

en la que R^1 es H, o un alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



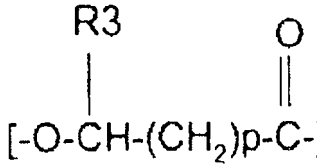
(II)

en la que R^2 es un alquilo C_{3-19} o alquenilo C_{3-19}, y



(III)

en la que m es desde 2 hasta 16, y en la que al menos el 50% en moles del copolímero comprende unidades monoméricas de repetición al azar que tienen la estructura de la primera unidad monomérica de repetición al azar (I), y además en el que el copolímero tiene un punto de fusión Tm1, comprendiendo el método combinar en disolución el primer polihidroxialcanoato biodegradable con un segundo polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):



(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2,

en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene a punto de fusión Tm2,

en el que Tm2 al menos 20ºC mayor que Tm1; y en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable está finamente dispersado dentro del grueso del primer polihidroxialcanoato biodegradable.

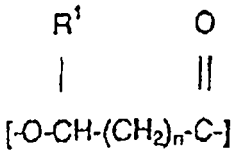
Punto 2. Un método según el punto 1, en el que la combinación en disolución comprende disolver el primero y el segundo polihidroxialcanoato biodegradable en un disolvente común, o en una mezcla de dos o más disolventes, y permitir que los polímeros disueltos cristalicen.

Punto 3. Un método según el punto 1 ó 2, en el que la cristalización se logra enfriando el disolvente que contiene los polímeros disueltos.

Punto 4. Un método según el punto 1 ó 2, en el que la cristalización se logra mediante precipitación de los polímeros en un no disolvente.

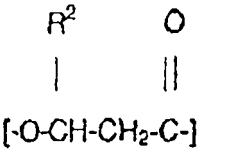
Punto 5. Un método según el punto 1 ó 2, en el que la cristalización se logra mediante evaporación del disolvente de los polímeros.

Punto 6. Un método para potenciar la tasa de cristalización de un primer polihidroxialcanoato biodegradable caracterizado porque comprende un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar, en las que la primera unidad monomérica de repetición al azar tiene la estructura (I):



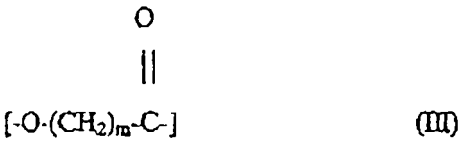
(I)

en la que R^1 es H, o alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



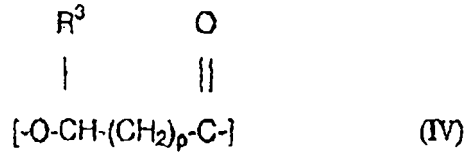
(II)

en la que R^2 es un alquilo C_3-C_{19} o alquenilo C_3-C_{19}, y



(III)

en la que m es desde 2 hasta 16, y en el que al menos 50% en moles del copolímero comprende unidades monoméricas de repetición al azar que tienen la estructura de la primera unidad monomérica de repetición al azar (I), y además en el que el copolímero tiene un punto de fusión Tm1, comprendiendo el método combinar en estado fundido el primer polihidroxialcanoato biodegradable con un segundo polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):

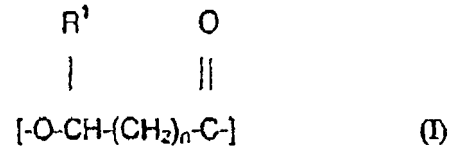


(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2;

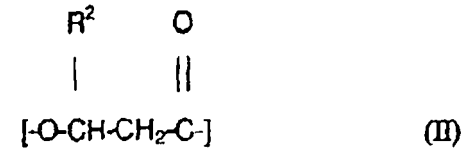
y además en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm2, en el que Tm2 es al menos 20ºC mayor que Tm1 y la combinación en estado fundido se realiza a una temperatura superior a Tm2; y en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable está finamente dispersado dentro del grueso del primer polihidroxialcanoato biodegradable.

Punto 7. Un método para formar un artículo conformado a partir de un primer polihidroxialcanoato biodegradable caracterizado porque comprende un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar, en el que la primera unidad monomérica de repetición al azar tiene la estructura (I):



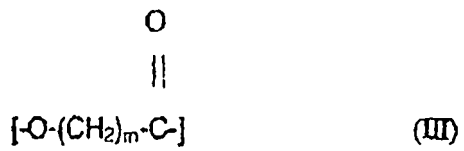
(I)

en la que R^1 es H, o alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



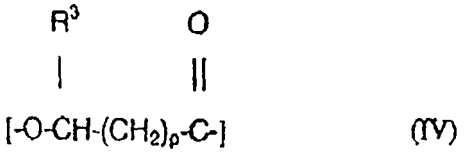
(II)

en la que R^2 es un alquilo C_3-C_{19} o alquenilo C_3-C_{19}, y



(III)

en la que m es desde 2 hasta 16, y en el que al menos 50% en moles del copolímero comprende unidades monoméricas de repetición al azar que tienen la estructura de la primera unidad monomérica de repetición al azar (I), y además en el que el copolímero tiene un punto de fusión Tm1, comprendiendo el método combinar en disolución o en estado fundido el primer polihidroxialcanoato biodegradable con un segundo polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):



(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2, y además en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm2, en la que Tm2 es al menos 20ºC mayor que Tm1, para formar una composición de combinación,

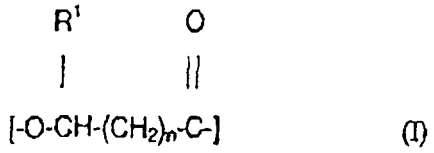
en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable está finamente dispersado dentro del grueso del primer polihidroxialcanoato biodegradable; y conformar la composición de combinación resultante para dar un artículo conformado a una temperatura superior a Tm1 e inferior a Tm2.

Punto 8. Un método según el punto 7, en el que la etapa de conformar comprende moldeo por soplado o moldeo por inyección.

Punto 9. Un método según cualquiera de los puntos 1-8, en el que el peso molecular promedio en número del primer polihidroxialcanoato biodegradable es superior a 100.000 g/mol y en el que el peso molecular promedio en número del segundo polihidroxialcanoato biodegradable es superior a 50.000 g/mol.

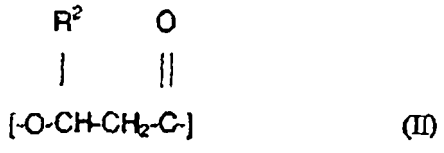
Punto 10. Un artículo conformado mediante el método de los puntos 7 ó 8, en el que dicho artículo conformado está preferiblemente en forma de una fibra, película o material no tejido.

La presente invención se refiere a un método para preparar una combinación de polímero que comprende un primer polihidroxialcanoato biodegradable caracterizado porque comprende un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar, en la que la primera unidad monomérica de repetición al azar tiene la estructura (I):



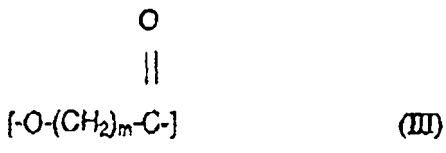
(I)

en la que R^1 es H, o alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



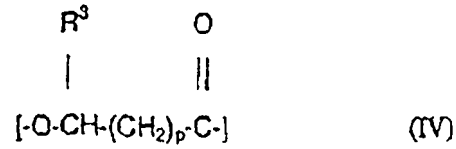
(II)

en la que R^2 es un alquilo C_3-C_{19} o alquenilo C_3-C_{19}, y



(III)

en la que m es desde 2 hasta 16, y en el que al menos 50% en moles del copolímero comprende unidades monoméricas de repetición al azar que tienen la estructura de la primera unidad monomérica de repetición al azar (I), y además en el que el copolímero tiene un punto de fusión Tm1, comprendiendo el método combinar en disolución o en estado fundido el primer polihidroxialcanoato biodegradable con un segundo polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):



(IV)

en la que R^3 es H_3 o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2,

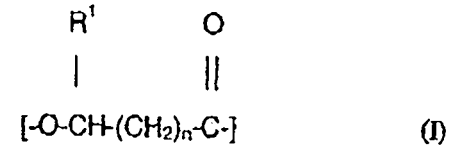
y además en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm2, en el que Tm2 es al menos 20ºC mayor que Tm1, para formar una composición de combinación,

en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable está finamente dispersado dentro del grueso del primer polihidroxialcanoato biodegradable; y conformar la composición de combinación resultante para dar un artículo conformado a una temperatura superior a Tm1 e inferior a Tm2.

En la realización de este método, el peso molecular promedio en número del primer polihidroxialcanoato biodegradable es superior a 100.000 g/mol y en el que el peso molecular promedio en número del segundo polihidroxialcanoato biodegradable es superior a 50.000 g/mol.

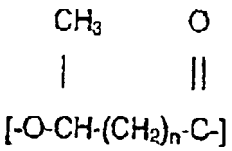
La presente invención también se refiere a una combinación de polímero obtenida mediante este método.

Las composiciones según la invención comprenden al menos un primer y un segundo componente de polihidroxialcanoato biodegradable. El primer polihidroxialcanoato biodegradable comprende un copolímero, o una combinación del mismo, que comprende al menos dos RRMU. La primera RRMU tiene la estructura (I):



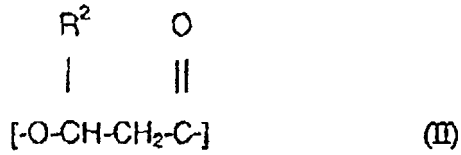
(I)

en la que R^1 es H, o alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2. En una realización preferida, R^1 es un grupo metilo (CH_3), mediante lo cual la primera RRMU tiene la estructura:



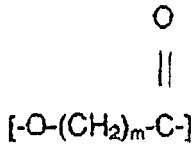
en la que n es 1 ó 2. En una realización preferida adicional de la primera RRMU, R^1 es metilo y n es 1, mediante lo cual el copolímero de polihidroxialcanoato comprende unidades de 3-hidroxibutirato.

La segunda RRMU incluida en el primer copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (III):



(II)

en la que R^2 es un alquilo C_3-C_{19} o alquenilo C_3-C_{19}, y



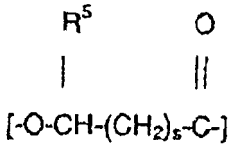
(III)

en la que m es desde 2 hasta aproximadamente 16.

Generalmente, en la RRMU de fórmula (II), la longitud de R^2 influirá, en cierta medida, la reducción en la cristalinidad global del copolímero. En una realización preferida, R^2 es un grupo alquenilo o grupo alquilo C_3-C_{10}. En una realización preferida adicional, R^2 es un grupo alquilo C_3-C_6, y en una realización preferida adicional, R^2 es un grupo alquilo C_3. En realizaciones alternativamente preferidas, R^2 es un grupo alquilo o alquenilo C_{10}-C_{19}. Con referencia a la segunda RRMU que comprende un monómero de estructura (III), en una realización preferida, m es desde 2 hasta aproximadamente 10, y más preferiblemente es desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 8. En una realización preferida adicional, m es aproximadamente 5. En realizaciones adicionales, el copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable comprende la primera RRMU de estructura (I) y segundas RRMU tanto de estructura (II) como de estructura (III).

Con el fin de obtener una combinación ventajosa de propiedades físicas y biodegradabilidad del copolímero de polihidroxialcanoato, al menos aproximadamente el 50% en moles del copolímero comprende RRMU que tienen la estructura de la primera RRMU de fórmula (I). Adecuadamente, la razón molar de las primeras RRMU con respecto a las segundas RRMU en el copolímero está en el intervalo de desde aproximadamente 50:50 hasta aproximadamente 99:1. Más preferiblemente, la razón molar está en el intervalo de desde aproximadamente 75:25 hasta aproximadamente 95:5, e incluso más preferiblemente está en el intervalo de desde aproximadamente 80:20 hasta aproximadamente 95:5. Aún en realizaciones preferidas adicionales, la razón molar de las primeras RRMU con respecto a las segundas RRMU está en el intervalo de desde aproximadamente 85:15 hasta aproximadamente 95:5. Además, el copolímero de polihidroxialcanoato tiene adecuadamente un peso molecular promedio en número de superior a aproximadamente 100.000 g/mol, y además en el que el primer polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm1. Sin pretender limitarse por la teoría, se cree que la combinación de las longitudes de cadena y/o ramas de la segunda RRMU y las cantidades molares indicadas reduce suficientemente la cristalinidad de la primera RRMU para formar el copolímero con propiedades físicas deseadas.

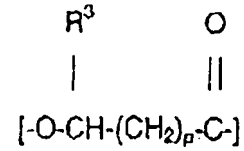
En realizaciones adicionales del copolímero de polihidroxialcanoato empleado en las composiciones, puede incluirse una o más RRMU adicionales. Adecuadamente, las RRMU adicionales pueden tener la estructura (VII):



(VII)

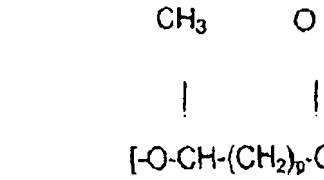
en la que R^5 es H, o un grupo alquilo o alquenilo C_1-C_{19} y s es 1 ó 2, con la condición de que las RRMU adicionales no son las mismas que las primeras o segundas RRMU.

Las composiciones comprenden además un segundo homo o copolímero de polihidroxialcanoato biodegradable, o combinación del mismo, que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):

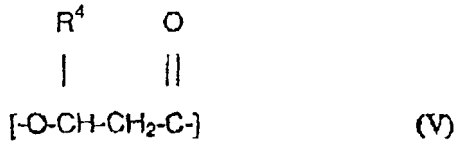


(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2. En una realización preferida, R^3 es un grupo metilo (CH_3), mediante lo cual la RRMU para el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene la estructura:

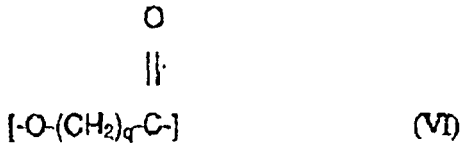


en la que p es 1 ó 2. En una realización preferida adicional, R^3 es metilo y p es 1, mediante lo cual el segundo polímero de polihidroxialcanoato comprende unidades de 3-hidroxibutirato. En una realización preferida adicional, el segundo polímero biodegradable es el homopolímero de polihidroxibutirato. Opcionalmente, el segundo polímero biodegradable comprende dos o más unidades monoméricas de repetición al azar adicionales seleccionadas del grupo que consiste en las estructuras (V) y (VI):



(V)

en la que R4 es un alquilo C_2-C_{19} o alquenilo C_2-C_{19}, y



(VI)

en la que q es desde 2 hasta aproximadamente 16.

Con referencia a la segunda RRMU que comprende un monómero de estructura (VI), en una realización preferida, q es desde 2 hasta aproximadamente 10, y más preferiblemente es desde aproximadamente 4 hasta aproximadamente 8. En una realización preferida adicional, q es aproximadamente 5. Cuando están presentes, las unidades monoméricas de repetición al azar adicionales no representan más del 25% de las unidades monoméricas totales, preferiblemente menos del 15%, en el que el segundo homo o copolímero de polihidroxialcanoato tiene adecuadamente un peso molecular promedio en número de superior a aproximadamente 50.000 g/mol, y además en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión Tm2. El segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene un punto de fusión, Tm2, que es al menos aproximadamente 20ºC mayor que el punto de fusión Tm1 del primer polihidroxialcanoato biodegradable, de manera que se satisface la ecuación $Tm2 \geq Tm1 + 20ºC$. El valor del punto de fusión se determina generalmente mediante DSC (calorimetría diferencial de barrido) y se toma como la mayor temperatura máxima endotérmica observada en la exploración de calentamiento de DSC usando, por ejemplo, el método expuesto en la norma ASTM D 3418. Sin pretender limitarse por la teoría, se cree que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable puede actuar como agente de nucleación para el primer polihidroxialcanoato biodegradable y por tanto mejorar la tasa de cristalización del primer polihidroxialcanoato biodegradable si se logra el alto nivel de dispersión, la estructura y la composición de combinación adecuada. En una realización más específica, el punto de fusión Tm2 del segundo PHA es al menos aproximadamente 25ºC mayor que el punto de fusión Tm1 del primer PHA. Aún en realizaciones adicionales, el punto de fusión Tm2 del segundo PHA es al menos aproximadamente 30ºC mayor que el punto de fusión Tm1 del primer PHA, o el punto de fusión Tm2 del segundo PHA es al menos aproximadamente 30ºC mayor, pero no más de aproximadamente 60ºC mayor, que el punto de fusión Tm1 del primer PHA.

De acuerdo con un aspecto importante de la invención, las composiciones novedosas según la invención se forman mediante combinación en disolución o combinación en estado fundido del primer y el segundo polihidroxialcanoato biodegradable. Se ha descubierto que tanto la combinación en disolución como la combinación en estado fundido del primer y el segundo polihidroxialcanoato biodegradable proporciona una dispersión suficiente del segundo polihidroxialcanoato biodegradable dentro del primer polihidroxialcanoato biodegradable para que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable mejore significativamente la tasa de cristalización del primer polihidroxialcanoato biodegradable. Tal como se tratará en detalle a continuación en los ejemplos, se demuestra una mejora en la tasa de cristalización mediante una reducción en el tiempo requerido para la aparición de una exoterma de cristalización en una exploración de calorimetría diferencial de barrido (DSC), al enfriar la composición desde una temperatura de la masa fundida dada.

La mayor parte de la composición comprende preferiblemente el primer polihidroxialcanoato biodegradable, en el que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable está finamente dispersado a lo largo de una fase continua o matriz del primer componente y se incluye en una cantidad suficiente para mejorar la tasa de cristalización del primer componente. En una realización, las composiciones comprenden desde aproximadamente el 0,01 hasta aproximadamente el 10 por ciento en peso del segundo componente de PHA (b). En realizaciones más específicas, las composiciones comprenden desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 5 por ciento en peso del segundo componente de PHA (b). En realizaciones incluso más específicas, las composiciones comprenden desde aproximadamente el 0,1 hasta aproximadamente el 3 por ciento en peso del segundo componente de PHA (b).

Los componentes de polihidroxialcanoato biodegradables incluidos en las composiciones de la invención pueden sintetizarse mediante métodos químicos o biológicos sintéticos tal como se da a conocer, por ejemplo, por Noda en la patente estadounidense número 36.548, que se incorpora en el presente documento por referencia.

Tal como se expuso anteriormente, las composiciones según la presente invención que comprenden el primer y el segundo componente de PHA se preparan mediante combinación en disolución o combinación en estado fundido. En los procedimientos de combinación en disolución, ambos componentes se disuelven al menos parcialmente en un disolvente común, por ejemplo cloroformo o acetona, aunque otros disolventes resultarán evidentes para los expertos en la técnica. Se apreciará que el segundo componente de PHA puede solubilizarse sólo parcialmente en el disolvente común, o puede solubilizarse totalmente en el disolvente común, y ambas de estas realizaciones descritas están dentro del alcance de los presentes métodos de combinación en disolución. También se apreciará que el segundo componente de mayor cristalinidad y mayor temperatura de fusión puede seleccionarse para que esté en el estado amorfo antes de solubilizarse con el fin de mejorar su solubilidad. Esto se logra fácilmente extinguiendo el polímero a partir de la masa fundida. Otros métodos incluyen la emulsificación por ultrasonidos del polímero para la preparación de gránulos artificiales que conservan su estado amorfo, tal como se describe por Horowitz *et al*. (polymer, 35, pág. 5079 (1994)). En el caso de solubilización sólo parcial del componente (b), es preferible eliminar por filtración la fracción no soluble. Se deja que las composiciones de combinación resultantes cristalicen juntas mediante cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, enfriar la disolución, precipitar los componentes de polímero combinados en un no disolvente, o evaporar el disolvente común. Adicionalmente, pueden combinarse dos o más de estas técnicas de cristalización si se desea.

Los métodos de combinación en disolución según la invención también pueden lograrse como parte integral de cualquier procedimiento basado en disolvente para la producción de los componentes, incluyendo, pero sin limitarse a, procedimientos de separación de biomasa, extracción de polímeros y similares usados para la recuperación del primer componente de PHA. Como ejemplo, se combina un primer componente de PHA solubilizado en acetona que comprende un copolímero ramificado con un segundo componente de PHA amorfo aún no cristalizado parcialmente solubilizado en acetona en acetona caliente, o preferiblemente fría. En realizaciones adicionales, pueden combinarse en disolución copolímeros de PHA producidos por bacterias o producidos por plantas transgénicas que representan el primer componente de PHA con el segundo componente de PHA su forma extinguida a partir de una masa fundida, en forma de partículas cristalizables recubiertas con un tensioactivo o fosfolípido, con el fin de mantener su estado amorfo, o similares.

Alternativamente, las composiciones según la presente invención pueden prepararse mediante combinación en estado fundido del primer y el segundo componente de PHA. La temperatura de la masa fundida debe ser superior al punto de fusión del segundo componente de PHA, de mayor temperatura de fusión, y debe aplicarse suficiente mezclado con cizalladura para garantizar la dispersión adecuada del segundo componente de PHA dentro de la matriz del primer componente de PHA. Puede obtenerse suficiente mezclado con cizalladura mediante muchas técnicas conocidas en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, mezclado continuo en una prensa extrusora de un solo husillo o de doble husillo o mezclado discontinuo en una mezcladora Banbury. Tras fundir y mezclar, las composiciones combinadas se dejan cristalizar mediante cualquier técnica conocida en la técnica, incluyendo, pero sin limitarse a, extinguir la masa fundida por debajo de su temperatura de la masa fundida en un baño de agua o mediante enfriamiento al aire. Además, la etapa de cristalización puede llevarse a cabo en presencia o ausencia de flujos extensionales o de cizalladura, o en cualquier combinación de campos de flujo de los mismos. En una realización preferida, el segundo componente de PHA de mayor temperatura de fusión puede plastificarse o mezclarse con un componente miscible, o ambos, para lograr una dispersión adecuada a temperaturas de combinación inferiores al punto de fusión del PHA de mayor temperatura de fusión puro, y por tanto reducir el riesgo de degradación térmica y/o pérdidas perjudiciales de peso molecular en los componentes de PHA durante la combinación. Plastificantes adecuados y otros componentes miscibles resultarán evidentes para los expertos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, compuestos de glicerol, por ejemplo triacetato de glicerol, poli(óxidos de alquileno), por ejemplo poli(óxido de etileno), ésteres de celulosa, por ejemplo acetato-propionato de celulosa y acetato-butirato de celulosa, quitina, quitosano y similares.

Sin limitarse por la teoría, se cree que la combinación del componente de PHA de mayor temperatura de fusión con un plastificante o un componente miscible, o ambos, puede reducir la temperatura de fusión o aumentar el porcentaje de la fase cristalina fundida a temperaturas inferiores a la temperatura de fusión máxima del PHA puro (Tm2), o ambos. En cualquier caso a temperaturas de combinación en estado fundido inferiores a Tm2, puede dispersarse adecuadamente más componente de mayor temperatura de fusión modificado dentro de la matriz del primer componente de PHA o de menor temperatura de fusión en comparación con la misma cantidad del PHA de mayor temperatura de fusión puro. Adicionalmente, sin limitarse por el ejemplo, Scandola, *et al*. (Macromolecules 1992, 25, 6441) y Buchanan, *et al*. (Macromolecules 1992, 25, 7373) muestran que la cristalinidad de PHB y PHBV se reducen completamente

cuando se combinan con más de aproximadamente el 50 por ciento en peso de acetato-propionato de celulosa o acetato-butirato de celulosa. Es decir, tanto PHB como PHBV son completamente amorfos en este estado, y por tanto mucho más susceptibles a una dispersión adecuada dentro de la matriz de un PHA de menor temperatura de fusión a temperaturas de combinación inferiores a las temperaturas de fusión de PHB puro o PHBV puro.

Como resultado de la combinación en disolución o la combinación en estado fundido del primer y el segundo componente de PHA tal como se describe en el presente documento, resulta una composición de combinación que tiene una endoterma de fusión más amplia de lo habitual que se extiende hacia temperaturas superiores. Sin limitarse por la teoría, la endoterma de fusión más amplia sugiere una distribución más amplia de especies cristalinas que no sólo abarca el intervalo de fusión original del primer PHA de menor temperatura de fusión predominante sino que se extiende muy por encima del mismo, a lo largo del intervalo de temperatura expuesto por el segundo componente de PHA de mayor temperatura de fusión cuando se examina mediante DSC. Por ejemplo, la combinación en disolución del primer y el segundo componente de PHA, seguido por la precipitación en un no disolvente, produce una composición que muestra una única endoterma de fusión expandida amplia, cuyo extremo de temperatura elevada es representativo de una red de entidades cristalinas de temperatura de fusión intermedia que tienen características de fusión que oscilan entre las del primer y las del segundo componente de PHA. En otra realización, en la que la combinación en disolución del primer y el segundo componente de PHA se sigue por una precipitación mediante evaporación de disolvente, el intervalo de fusión extendido puede dar lugar a la observación de máximos adicionales en la endoterma de fusión para la combinación a lo largo del intervalo de temperatura definido por el punto de fusión de los componentes originales. Por otra parte, normalmente no se obtienen especies cristalinas de temperatura de fusión intermedia cuando se combinan los componentes mediante combinación en seco, lo que es una consecuencia de la dispersión mucho más gruesa, y la pérdida de eficacia de nucleación.

La amplia extensión de la endoterma de fusión que se logra en las composiciones de combinación de la invención proporciona un amplio intervalo de temperatura para el procesamiento en estado fundido de tales combinaciones debido a la presencia de cualquier red de especies de temperatura de fusión intermedia residuales que pueden iniciar la cristalización durante la conversión y enfriamiento posteriores. Sin limitarse por la teoría, se cree que el alto nivel de dispersión del segundo componente de PHA de mayor temperatura de fusión en la fase cristalina del primer componente de PHA de menor temperatura de fusión da como resultado las mejoras significativas en las tasas de cristalización obtenidas por la presente invención.

En una realización, la razón en peso del primer copolímero de PHA combinado con el segundo polímero de PHA comprende desde aproximadamente 99,9:1 hasta aproximadamente 9:7, más preferiblemente la razón en peso es de desde el 99:1 hasta aproximadamente el 19:1 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente es el intervalo de 99:1 a aproximadamente 32:1.

Las composiciones comprenden preferiblemente más de aproximadamente et 50 por ciento en peso del primer copolímero de polihidroxialcanoato. En una realización, la composición puede comprender el primero y el segundo polímero de polihidroxialcanoato como los únicos componentes poliméricos, mientras que aún en otras realizaciones, pueden incluirse uno o más polímeros o copolímeros adicionales en combinación con el primer y el segundo polímero de polihidroxialcanoato. Por ejemplo, las composiciones pueden incluir polímeros o copolímeros de polihidroxialcanoato biodegradables adicionales y/o componentes poliméricos adicionales, por ejemplo componentes de poliéster adicionales o similares. En tales realizaciones, el primer y el segundo componente de polihidroxialcanoato biodegradable comprende al menos aproximadamente el 50 por ciento en peso, más preferiblemente al menos aproximadamente el 60 por ciento en peso, e incluso más preferiblemente al menos aproximadamente el 75 por ciento en peso, de los componentes poliméricos de las composiciones.

Las composiciones pueden incluir además diversos componentes no poliméricos incluyendo, entre otros, agentes antibloqueo, agentes antiestáticos, agentes antideslizantes, estabilizadores pro-térmicos, antioxidantes, aditivos pro o antioxidantes, pigmentos, cargas y similares. Adicionalmente, pueden emplearse uno o mas plastificantes en las composiciones en cantidades convencionales. Un método para añadir plastificante puede comprender por ejemplo mezclar el componente de PHA de mayor temperatura de fusión (b) con el plastificante, con el fin de reducir su punto de fusión o para aumentar el porcentaje de la fase cristalina fundida a la temperatura de combinación, o ambos, antes de combinarlo en estado fundido con un componente de PHA (a) sin plastificante. Entonces el plastificante se vuelve un plastificante para la composición de combinación final.

Las composiciones de la invención son adecuadas para formar artículos conformados y debido a las tasas de cristalización mejoradas de las composiciones, son particularmente ventajosas para su uso en aplicaciones de procesamiento comerciales. Un experto en la técnica apreciará que las composiciones de fa invención son adecuadas para su uso en la preparación de artículos conformados, tales como fibras, materiales no tejidos, películas, recubrimientos o materiales moldeados, y para su uso en procedimientos de conformado incluyendo hilado de fibras, colada de películas, soplado de películas, moldeo por soplado y moldeo por inyección. Estas técnicas de procesamiento se conocen bien en la técnica y no se requieren detalles adicionales en el presente documento es con el fin de permitir a un experto en la técnica usar las composiciones de la presente invención en tales métodos. Un experto en la técnica apreciará que por procedimientos de conformado se realizarán ventajosamente a una temperatura superior a Tm1 y a una temperatura inferior a Tm2 con el fin de obtener el beneficio de la tasa de cristalización mejorada de las composiciones de la invención. En una realización preferida, el procesamiento de conformado se realiza a una temperatura de desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 30ºC mayor Tm1. Además, se apreciará que fa selección de una temperatura

de cristalización Tc óptima en el procedimiento posterior en el que los artículos conformados se forman dará como resultado tiempos de solidificación más cortos y formas de polímero que muestren sensibilidad reducida frente a1. envejecimiento, es decir, rigidización y/o fragilidad. Preferiblemente, la temperatura de cristalización Tc está en el intervalo de aproximadamente 20-90ºC, mas preferiblemente en el intervalo de aproximadamente 30-80ºC mediante lo cual la morfología y la estructura semicristalina resultante muestran una resistencia sorprendentemente buena al envejecimiento físico y/o cristalización secundaria. Sin limitarse por la teoría, también se cree que las composiciones y los artículos de la invención muestran una morfología esferolítica más fina así como cristales laminares más espesos resultantes de la combinación de la densidad de nucleación aumentada y condiciones de crecimiento de cristales laminares termodinámicamente más favorables, óptimas, y se cree que esta morfología resultante proporciona propiedades mecánicas mejoradas a las composiciones, con énfasis particular en la ductilidad y la tenacidad. Adicionalmente, al contrario que muchas composiciones anteriores que contienen nucleantes convencionales, los artículos conformados formados a partir de las composiciones según la invención muestran buena claridad sustancialmente comparable con la del primer componente de PHA solo.

Todas las publicaciones mencionadas anteriormente en el presente documento se incorporan en el presente documento en su totalidad como referencia.

Las composiciones y métodos de la presente invención se muestran adicionalmente a modo de ejemplo en los siguientes ejemplos. En los ejemplos y a lo largo de la presente memoria descriptiva, las partes y porcentajes son en peso a menos que se especifique lo contrario.

Las mediciones de calorimetría diferencial de barrido (DSC) se realizan según la norma ASTM D 3418, en la que se preparan muestras de DSC mediante moldeo por compresión en primer lugar de una composición de PHA para dar una película delgada de aproximadamente 0,003 pulgadas a aproximadamente 140ºC entre hojas de teflón. Se recuece la película durante la noche en un horno a vacío, con extracción de vacío, a una temperatura de aproximadamente 65ºC. Se cortar muestras de las películas resultantes usando una perforadora para biopsia cutánea de 6 milímetros de diámetro. Se concentran las muestras hasta aproximadamente 5-10 miligramos, se cargan en pequeñas bandejas de aluminio con tapas (Perkin Elmer nº 0219-0041) y se pliegan usando una prensa plegadora de bandejas de muestra convencional de Perkin Elmer (nº 0219-0048). Las pruebas térmicas y posteriores análisis se realizan usando un instrumento DSC 7 de Perkin Elmer equipado con el software de análisis térmicos de Perkin Elmer versión 4.00.

La temperatura de la masa fundida de una composición de PHA se determina calentando en primer lugar la muestra de DSC desde aproximadamente 25ºC hasta 180ºC a una tasa de 20ºC por minuto y manteniendo la muestra a 180ºC durante 3 minutos. Después se extingue la muestra hasta menos 60ºC a una tasa de 300ºC por minuto, se mantiene durante 3 minutos a menos 60ºC, después se calienta a una tasa de 20ºC por minuto hasta 180ºC. Se toma la temperatura de la masa fundida como la mayor temperatura máxima en el segundo calentamiento. Si no hay ningún máximo de fusión presente en el. segundo calentamiento pero hay uno en el primer calentamiento (que puede ocurrir para composiciones de PHA que cristalizan muy lentamente), se retira la bandeja de muestra del DSC, se deja que permanezca a aproximadamente 25ºC durante 24 horas, vuelve a calentarse en el DSC desde aproximadamente 25ºC hasta 180ºC a una tasa de 20ºC por minuto, y después se toma la temperatura de la masa fundida como la mayor temperatura máxima en este tercer calentamiento. La tasa de cristalización de una composición de PHA a una temperatura de cristalización dada se determina calentando en primer lugar la muestra de DSC hasta la temperatura fijada deseada. (que es superior a la temperatura de le masa fundida del PHA de menor temperatura de fusión), manteniendo la muestra a la temperatura fijada durante 2 minutos, y después sometiendo la muestra a un rápido enfriamiento hasta la temperatura de cristalización deseada (aproximadamente 300ºC por minuto). Ya que la temperatura se mantiene estable a la temperatura de cristalización, se pone en evidencia el procedimiento de cristalización mediante la aparición de una exoterma de cristalización en la exploración isotérmica de DSC como función del tiempo. Una caracterización de un único punto de la tasa de cristalización consiste en notificar el tiempo en el que se produce el mínimo en la exoterma. Esto último se considera a menudo por los expertos en la técnica como una indicación razonable del tiempo medio de cristalización (t½) para el material.

Ejemplo 1

El presente ejemplo demuestra composiciones combinadas en disolución y métodos de la invención. Las composiciones comprenden el primer y el segundo componente de PHA. El primer componente de PHA es un copolímero de 3-hidroxibutirato (RRMU de fórmula (I) en la que R^2 es CH_3 y n = 1) y aproximadamente el 6,1 por ciento en moles de 3-hidroxihexanoato (RRMU de fórmula (II) en la que R^2 es C3), abreviado como copolímero de PHBHx. El segundo componente de PHA es polihidroxibutirato isotáctico (i-PHB). Las composiciones 1A-1E se preparan tal como sigue:

(1A) combinación en disolución el copolímero de PHBHx y aproximadamente el 2,0 por ciento en peso de i-PHB en cloroformo caliente (54ºC), seguido por evaporación del disolvente; (1B) combinación en disolución del copolímero de PHBHx y aproximadamente el 2,0 por ciento en peso de i-PHB en cloroformo caliente, seguido por eliminación por precipitación del polímero de la disolución con metanol enfriado; (1C) combinación en seco del copolímero de PHBRx y aproximadamente el 2,0 por ciento en peso de i-PHB mezclando/moliendo los polvos en presencia de nieve carbónica; (1D) preparación de una mezcla madre del copolímero de PHBHx combinado en disolución que contiene aproximadamente el 15% por ciento en peso de i-PHB (preparado en cloroformo cal lente), que entonces se combina en seco con PHBHx virgen; y (1E) combinación en disolución del copolímero de PHBHx con el 1 por ciento en peso de nitruro de boro, un agente de nucleación convencional. Para fines comparativos, también se prepara una muestra

del copolímero de PHBHx virgen (composición 1F). Las composiciones 1A y 1B son según la invención mientras que las composiciones 1C-1F son para fines de comparación. Más específicamente, se prepara 1C según el método dado a conocer por Liggat en la patente estadounidense número 5.693,389, usando copolímeros de PHA de la presente invención, lo que sirve como punto de comparación entre los dos enfoques separados y destaca los beneficios de la presente invención.

Usando la técnica de calorimetría diferencial de barrido (DSC) descrita anteriormente para evaluar la Lasa de cristalización, los datos expuestos en la tabla I ilustran las tasas de cristalización de las composiciones 1A-1E para una temperatura de cristalización óptima dada (56,3ºC), a lo largo de un intervalo de temperaturas fijadas seleccionadas antes de enfriar. El tiempo medio es el tiempo medido mediante calorimetría que tarda en alcanzar aproximadamente A cristalinidad completa, y la temperatura fijada es la temperatura a la que la composición de copolímero se equilibra antes de extinguirse hasta la temperatura de cristalización.

TABLA I

Valores de tiempo medio de cristalización para diversas composiciones de copolímero de PHA

Temp. fijada °C		130	140	150	160	170
Poli(3HB-co-3HX(6,1%)) + 2% de i-PHB / mediante combinación en disolución + evaporación	1A	6	6	7	47	133
Poli(3HB-co-3HX(6,1%)) + 2% de i-PHB / mediante combinación en disolución + precipitación	1B	7	8	8	69	171
Poli(3HB-co-314X(6,1%)) + 2% de i-PHB / mediante molido + combinación en seco	1C	18	31,5	71	120	129
Poli(3HB-co-3HX(6,1%)) + 2% de i-PHB /preparación en mezcla madre en disolución + combinación en seco	1D	19	32	69	138	196
Poli(3HB-co-3HX(6,1%))+ 1% de nitruro de boro	1E	18	30	65	116	131
Poli(3HB-co-3HX(6,1%)) puro	1F	24	36	84	168	220

Tal como se pone en evidencia en la tabla I, hay un aumento rápido, constante de t½ en las composiciones comparativas 1C-1F cuando se aumenta la temperatura fijada a partir de la temperatura de fusión original del copolímero de PHBHx (Tm -127ºC), incluso en la composición combinada en seco 1C y la composición nucleada de manera convencional 1E. Por otro lado, las composiciones 1A y 1B según la invención muestran valores de t½ muy regularmente bajos hasta más de aproximadamente 150ºC, es decir más de 20ºC mayor que el punto de fusión del copolímero de PHBHx original. Por tanto, para estos dos sistemas, hay un intervalo de temperatura de procesamiento de más de 20ºC mayor que la temperatura de fusión original del copolímero de PHBHx (Tm1) en el que el tiempo medio para la cristalización permanece muy bajo, es decir, por debajo del límite mensurable del método DSC de -5 s. En temperaturas de masa fundida mayores y hasta la temperatura de fusión original de i-PHB (Tm2), las composiciones 1A y 1B que contienen i-PHB combinado en disolución siguen teniendo un rendimiento superior a las otras combinaciones, aunque se observa que los valores de tes aumentan progresivamente.

Para ilustrar adicionalmente las diferencias entre las composiciones combinadas en disolución de la invención frente a la composición combinada en seco comparativa, se registran las primeras isotermas de calentamiento de barrido para las composiciones 1A y 1C desde 2.5 hasta 190ºC, cuyos resultados se exponen en la figura 1. En el caso de la composición 1C, de combinación en seco, se observan dos endotermas de fusión separadas y bien distinguidas y son características de los dos componentes separados de las combinaciones. Por otro lado, en el caso de la composición 1A, de combinación en disolución, se observan un ensanchamiento de la endoterma de fusión de PHBHx, combinado con la aparición de especies de temperatura de fusión intermedia en forma de una cola expandida en el lado de temperatura elevada del PHBHx, y son indicativos de cambios estructurales en la combinación. El intervalo de temperatura definido por la cola de temperatura elevada de la endoterma de la composición 1A define el intervalo de procesamiento preferido a lo largo del cual se observa el beneficio de alta nucleación.

Ejemplo 2

En este ejemplo, se prepara una película soplada mediante prensa microextrusora usando una composición que comprende un copolímero de PHBHx nucleado con el 2% de i-PHB combinado en disolución. Más específicamente, se usa una configuración de película soplada mediante prensa microextrusora para evaluar la capacidad del polímero extrudido de cristalizar a lo largo de escalas de tiempo cortas. Se usa un lote de 100 g de le composición 1A tal como se describió en el ejemplo 1 (copolímero de PHBRx que contiene el 2% de i-PHR combinado en disolución como agente de nucleación). Se sopla aire caliente sobre el espacio ubicado encima de la boquilla de soplado de película con el fin de alcanzar una mayor temperatura de cristalización Tc y enfriar la película en las condiciones más favorables tanto para la tasa de cristalización como para las propiedades físicas. Se usa una videocámara para registrar el progreso del experimento. Durante el ensayo, se observa que el polímero extrudido puede formar un tubo que a veces puede expandirse para dar una burbuja de estabilidad aun limitada. A una temperatura de extrusión de la masa fundida de 160ºC y superior, el polímero fundido extrudido permanece en gran parte amorfo y pegajoso. Sin embargo, reducir la temperatura de la masa fundida hasta aproximadamente 150-155ºC produce la aparición de una "línea helada" unas pocas pulgadas encima de la boquilla, indicativa de que la cristalización ya está bien en marcha unos pocos segundos después de que haya salido el polímero. La pegajosidad es en gran parte tenue y la forma tubular del polímero permanece estable. Por tanto, a escala de laboratorio, la película soplada mediante prensa microextrusora pone además en evidencia la tasa de nucleación rápida para la composición combinada en disolución.

Ejemplo 3

Este ejemplo demuestra la cristalización potenciada mostrada por la composición preparada mediante métodos de combinación en disolución empleando solubilización parcial de i-PHB amorfo en acetona, un disolvente verde preferido para la extracción de PHA.

Más específicamente, se solubiliza en primer lugar un copolímero de 3-hidroxibutirato (3-HB) y aproximadamente el 8,4 por ciento en moles de 3-hidroxioctanoato (3-HO), abreviado como copolímero de PHBO, en acetona caliente (a una concentración de polímero del 3ó). Entonces se añade una muestra de película de i-PHB amorfa extinguida en estado fundido a la disolución. 0 bien se enfría con hielo la disolución (composición 3B) o bien se calienta con ebullición (composición 3A). Aunque le película de PHB no desaparece totalmente se rompe en trozos pequeños y es indicativo de su solubilidad parcial. Para determinar la mejora en la tasa de cristalización, se extraen muestras de la disolución y se dejan secar y se realizan barridos de cristalización isotérmica mediante DSC tal como se describió en el ejemplo. También se examina una muestra de copolímero de PHBO, sin i-PHB ni otro agente de nucleación, composición 3C. Los resultados se exponen en la tabla II. Los datos expuestos en la tabla II demuestran una gran mejora en la tasa de cristalización (un descenso significativo en los valores de t½) para las composiciones 3A y 3B que incluyen i-PHB.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA II

Valores de tiempo medio de cristalización para diversas composiciones de copolímero de PHA

Temp. fijada °C	145	155	165	175
Poli(3HB-co-3HO(8,4%)) + … i-PHB / mediante combinación en disolución en acetona caliente + precip. 3A	16	26	205	demasiado alta
Poli(3HB-co-3HO(8,4%)) + 2% de i-PHB / mediante combinación en disolución en acetona fría + precip. 3B	12	24	53	147
Poli(3HB-co-3HO(8,4%)) 3C	65	280	demasiado alta	demasiado alta

Ejemplo 4

Este ejemplo demuestra la tasa de cristalización potenciada de composiciones preparadas mediante combinación en estado fundido. Más específicamente, se preparan las composiciones 4A-4C a partir de composiciones que comprenden un copolímero de 3-hidroxibutirato y aproximadamente el 6,7 por ciento en moles de 3-hidroxihexanoato (copolímero de PHBHx) y el 1,0 por ciento en peso de i-PHB, usando tres métodos de combinación diferentes: (4A) combinación en disolución del copolímero de PHBHx e i-PHB en cloroformo seguido por evaporación de disolvente, (4B) combinación en estado fundido de 500 mg de los dos materiales en un moldeador Mini Max (Custom Scientific Instruments modelo CS-183-078, Whippany, NJ) durante 5 minutos a 160ºC (una temperatura de mezclado que es inferior a la temperatura de fusión de i-PHB), tras lo cual se retira la muestra y se deja enfriar, y (4C) el mismo procedimiento que en (3B), pero usando una temperatura de mezclado de 180ºC (una temperatura de mezclado que es superior a la temperatura de fusión de i-PHB). Para una comparación adicional, se prepara la composición 4D que sólo comprende copolímero de PHBHx, sin i-PHB ni otro agente de nucleación.

Tal como en el ejemplo 1, se realiza un análisis diferencial de barrido de las combinaciones resultantes para determinar los tiempos medios de cristalización en los que el tiempo medio es el tiempo medido mediante calorimetría que tarda en alcanzar aproximadamente la mitad de la cristalinidad completa (según se determina mediante el mínimo de la exoterma), y la temperatura fijada es la temperatura a la que se toma y se mantiene la combinación de polímero en el DSC, antes de extinguirse hasta la temperatura de cristalización Tc de 65ºC (una temperatura que es o está próxima a la temperatura de cristalización óptima para este sistema). Los resultados se exponen en la tabla III;

TABLA III

Tiempo medio de cristalización

Muestra	Procedimiento de combinación	Temperatura fijada	
		140°C	180°C
4D	control (sin i-PHB)	0-6 min.	15,0 min.
4A	combinación en disolución (cloroformo)	<0,07 min. (inferior a los límites de DSC)	2,5 min.
4B	combinación en estado fundido a 160°C	0,3 min.	4,7 min.
4C	combinación en estado fundido a 180°C	<0,07 min. (inferior a los límites de DSC)	2,6 min.

La combinación en disolución y combinación en estado fundido por encima del punto de fusión de i-PHB, composiciones 4A y 4C, confieren tasas de cristalización, respectivamente, que son más rápidas que el límite interior que puede alcanzarse mediante DSC a una temperatura fijada de 140ºC y que están significativamente mejoradas con respecto a la composición 4D de control. La combinación en estado fundido por debajo de la temperatura de la masa fundida de i-PHB (composición 4B), tal como se describe mediante el método preconizado por la patente de Liggat, sólo da como resultado una reducción moderada en comparación con la composición 4D de control, y de nuevo resalta los beneficios de la presente invención. Además, a la temperatura fijada superior de 180ºC; las composiciones 4A y 4C muestran de manera similar una mejora sustancial con respecto a los controles.

Ejemplo 5

Este ejemplo demuestra la tasa de cristalización potenciada de composiciones preparadas mediante combinación en estado fundido de un copolímero de PHBO con i-PHB plastificado. Más específicamente, se prepara una mezcla madre de i-PHB plastificado con triacetato de glicerol (GTA) combinando en disolución en primer lugar los dos componentes en cloroformo a una razón en peso de aproximadamente 60:40 de i-PHB:GTA, y después dejando secar la combinación mediante evaporación. Se combinan en estado fundido un copolímero de 3-hidroxibutirato y aproximadamente el 7,8 por ciento en moles de 3-hidroxioctanoato (copolímero de PHBO) con aproximadamente el 1,7 por ciento en peso de la mezcla madre de i-PHB/GTA (dando aproximadamente el 1,0% en peso de i-PHB global) en un moldeador Mini Max (Custom Scientific Instruments modelo CS-183-078, Whippany, NJ), en el que se añade un total de 500 mg de PHBO e i-PHB/GTA a la cámara de mezclado. Se mantiene la temperatura constante a 160ºC, que en el caso de la mezcla madre de i-PHB/GTA es superior a su punto de fusión, y permite la dispersión completa de la mezcla madre en el copolímero de PHBO. De hecho, en otra serie de experimentos, se mostró que es posible reducir el punto de fusión de i-PHB en 35ºC, cuando se combina con el 50% de triacetato de glicerol, o en 55ºC, en el caso de una combinación que contiene el 90% del plastificante. Tras un periodo de mezclado de 5 minutos, se retira la muestra, composición 5A, y se deja enfriar. También se preparan dos composiciones 5B y 5C adicionales: (5B) combinación en estado fundido del PHBO con el 1,0o en peso de i-PHB puro durante 5 minutos a 160ºC, en este caso, el i-PHB no está fundido y el método recuerda al dado a conocer por Liggat; y (5C) mezclado en estado fundido del PHBO durante 5 minutos a 160ºC (sin segundo PHA ni otro agente de nucleación añadido), como material de control en nuestro experimento.

Se realiza el análisis mediante calorimetría diferencial de barrido de las combinaciones resultantes para determinar los tiempos medios de cristalización tal como se describió en el ejemplo 4. Los resultados se exponen en la tabla IV:

TABLA IV

Tiempos medios de cristalización

Muestra	Sistema de nucleación	Temperatura fijada	
		140°C	180°C
5C	ninguno	1,7 min.	12,0 min.
5A	60:40 de iPHB:GTA (1,0% en peso de i-PHB)	<0,07 min. (inferior a los límites de DSC)	4,8 min.
5B	i-PHB puro (1,0% en peso)	0,3 min.	7,1 min.

A ambas temperaturas fijadas, pero preferiblemente al valor de temperatura fijada inferior, hay mejoras definidas en la tasa de cristalización usando el i-PHB plastificado (composición 5A) en comparación con el i-PHB puro (composición 5B). El último método (método y composición de Liggat) sólo proporciona una mejora moderada con respecto al copolímero virgen.

Ejemplo 6

Este ejemplo demuestra la tasa de cristalización potenciada de composiciones preparadas mediante combinación en estado fundido de un copolímero de PHBO con una combinación miscible de i-PHB y PEO. Más específicamente, se prepara una mezcla madre de I-PHB y poli(óxido de etileno) (PEO, peso molecular promedio de aproximadamente 200) combinando en disolución en primer lugar los dos componentes en cloroformo a una razón en peso de aproximadamente 60:40 de i-PHB:PEO, y después dejando secar la combinación mediante evaporación. Se combina en estado fundido el copolímero de PHBO del ejemplo 5 con aproximadamente e] 1,7 por ciento en peso de la mezcla madre de i-PHB/PEO (dando aproximadamente el 1,0% en peso de i-PHB global) tal como se describió en el ejemplo 5 para proporcionar la composición 6A. También se preparan dos composiciones 6B y 6C adicionales: (6B) combinación en estado fundido del PHBO con aproximadamente el 1,0% en peso de i-PHB puro durante 5 minutos a 160ºC, y (6C) mezclado en estado fundido del PHBO durante 5 minutos a 160ºC (sin i-PHB ni otro agente de nucleación añadido).

Se realiza el análisis diferencial de barrido de las combinaciones resultantes tal como se describió en el ejemplo 4 para determinar los tiempos medios de cristalización. Los resultados se exponen en la tabla V:

TABLA V

Tiempos medios de cristalización

Muestra	Sistema de nucleación	Temperatura fijada	
		140°C	180°C
6C	ninguno	1,7 min.	12,0 min.
6A	60:40 de iPHB:PEO (1,0% en peso de i-PHB)	<0,07 min. (inferior a los límites de DSC)	5,3 min.
6B	i-PHB puro (1,0% en peso)	0,3 min.	7,1 min.

A ambas temperaturas fijadas, hay mejoras definidas en la tasa de cristalización usando la combinación miscible de i-PHB y PEO (composición 6A) en comparación con el i-PHB puro (composición 6B), y usando las composiciones que contienen i-PHB (6A y 6B) en comparación con la composición de PHBO sola (6C).

Ejemplo 7

Este ejemplo demuestra la mejora en 1as propiedades físicas que van acompañadas cuando se seleccionan temperaturas de cristalización mayores mientras se forman artículos usando las composiciones de PHA de la presente invención. La atención se centra en este caso en las mediciones de tenacidad que proporcionan una indicación de la robustez de las películas que están sometiéndose a prueba. La denominada "prueba de rasgado biaxial" se usa para evaluar las propiedades tanto de rigidez como de tenacidad de películas experimentales. La prueba consiste en cargar por tracción una banda de 3 pulgadas de ancho y 0,5 pulgadas de longitud de película a lo largo de sus bordes más largos, usando una máquina de pruebas universal Instron0, tras colocar un corte previo de 1 pulgada de longitud en el centro de la muestra usando una cuchilla afilada. Para aquellos familiarizados con el fenómeno de fractura, el modo de carga aplicado en la punta del corte preexistente es el modo de división, o modo de apertura por tracción, conocido como modo 1. La carga experimentada por la película tras el estiramiento se registra mediante la célula de carga para construir la curva de carga-desplazamiento característica del material. A partir de la curva experimental anterior, es posible derivar las medidas tanto de la rigidez como de la tenacidad de las películas, para las condiciones de prueba seleccionadas.

El aumento lineal inicial en la carga proporciona una medida de la propiedad elástica de los ligamentos de la muestra antes de cualquier crecimiento o inicio de fallo. La pendiente máxima determinada en la curva de esfuerzo-deformación proporciona un valor cuantitativo del módulo elástico:

$$E = \partial\sigma / \partial\varepsilon$$

La energía mecánica absorbida o disipada en la muestra normaliza en su sección define la tenacidad del material y se proporciona experimentalmente integrando el área bajo la curva. Se registran tres valores de energía parcial: en la carga máxima ($\sigma_{máx}$) de la curva de carga-desplazamiento registrada, la carga a 2/3 $\sigma_{máx}$, que describe el punto en el que se pierde 1/3 de la integridad mecánica del ligamento, y finalmente 1/3 $\sigma_{máx}$, punto en el que el ligamento ha perdido 2/3 de su integridad mecánica. Por la simplicidad y practicabilidad en nuestro esfuerzo de referencia, se eligió la energía parcial normalizada hasta una pérdida de 1/3 de la integridad mecánica como una caracterización de un único punto de la tenacidad del material.

$$T_{2/3} = \int_0^{2/3\sigma_{máx}} \sigma . d\varepsilon$$

En primer lugar, se examinaron dos copolímeros al azar con ácido 3-hidroxihexanoico (3HX) a un nivel de comonómero diferente (es decir ramificación C_3H_7). Se comprimieron en estado fundido películas de un copolímero sintético de poli(3HB-co-3UX(6,8%)) de alto PM (~685 K) a 165ºC usando una prensa Carver y un procedimiento de tres etapas necesario para garantizar la buena cualidad de las películas comprimidas en estado fundido. Éstas se sometieron a prueba tras cristalizarse a dos temperaturas diferentes (23ºC y 95ºC). Se encontró que las muestras cristalizadas a TA mostraban una tenacidad baja y eran prácticamente quebradizas, mientras que las cristalizadas a 95ºC mostraban un comportamiento pseudodúctil y eran de 2 a 3 veces más tenaces, a una rigidez comparable.

De manera similar, las películas fabricadas a partir de poli(3HB-co-3HX(10,8%)) que se habían comprimido a 155ºC y cristalizado o bien a TA o bien a 78ºC parecían ser ligeramente menos rígidas (-330 MPa) y más de un 40º más tenaces.

Otra consideración importante con respecto a los copolímeros de PHA es si el efecto perjudicial del envejecimiento físico sobre sus propiedades mecánicas puede minimizarse mediante cristalización a alta temperatura, que a su vez se promueve mediante una cristalización más rápida en un procedimiento continuo. Con ese fin, se sometieron a prueba una serie de muestras de película fabricadas a partir de poli(3HB-co-8,4%3HO)) o bien un par de días después de comprimirse o bien se dejaron envejecer a TA durante ~12p días antes de someterse a prueba. Se varió la temperatura de compresión desde TA hasta 50ºC y 80ºC. Los datos resultantes introducidos en la tabla VI revelan una ligera rigidización general de las muestras (módulo -370 MPa) junto con una pérdida significativa en la tenacidad (-20 kJ/m^2), dando lugar a posibles preocupaciones sobre la integridad física a largo plazo de estos materiales. Además, las películas cristalizadas a TA parecían experimentar el mayor grado de rigidización (>400 MPa) junto con una mayor pérdida de la tenacidad que condujo de hecho a su fragilidad, como resultado del envejecimiento. Los datos apoyan claramente nuestro hallazgo de que la reducción del grado de envejecimiento físico en los PHA puede conseguirse por medio de la cristalización del polímero a altas temperaturas, que a su vez puede promoverse mediante la adición de un agente de nucleación que promueve una cristalización más rápida en el verdadero procedimiento.

TABLA VI

Propiedades mecánicas de películas de copolímero de PHA

Copolímero de PEA, tipo	Condiciones de preparación de películas	Rigidez (MPa)	Tenacidad (kJ/m^2)
Poli(3HB-co-3HX(6,8%))	Cristalizado a 23°C	485	8,5
Poli(3fM-co-3HX(6,8%))	Cristalizado a 95°C	495	21
Poli(3HB-co-3HX(10,8%))	Cristalizado a 23°C	310	42,5
Poli(3HB-co-3HX(10,8%))	Cristalizado a 78°C	350	59
Poli(3BB-co-3HO(8,4%))	Cristalizado a 23°C	380	34
Poli(3HB-co-3HO(8,4%))	Cristalizado a 50°C	365	33
Poli(3HB-co-3HO(8,4%))	Cristalizado a 80°C	330	46
Poli(3HB-co-3HO(8,4%))	Cristalizado a 23°C, envejecido	420	8
Poli(3BB-co-3HO(8,4%))	Cristalizado a 50°C, envejecido	350	18,5
Poli(3HB-co-3HO(8,4%))	Cristalizado a 80°C, envejecido	370	28

Referencias citadas en la memoria

Esta lista de referencias citadas por el solicitante se dirige únicamente a ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Incluso si se ha procurado el mayor cuidado en su concepción, no se pueden excluir errores u omisiones y el OEB declina toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patente mencionados en la memoria

- US 4393167 A [0006]
- US 488059 A [0006]
- US 5292860 A [0008]
- EP 440165 A2 [0008]
- EP 466054 A1 [0008]
- US 5516565 A [0009]
- JP 63172762 B [0010]
- US 5231 148 A [0010]
- US 5550173 A [0010]
- US 9609402 B, Cox [0010]

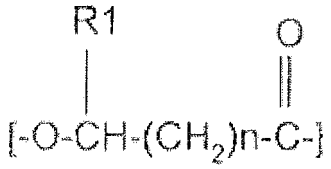
- US 4876331 A [0008]
- US 5498692 A [0008]
- US 5536564 A [0008]
- US 5602227 A [0008]
- US 5685756 A [00081
- US 5061743 A [0009]
- GB 1139528 A [0009]
- US 5281649 A [0009]
- US 5693389 A [0011] [0050]
- US 4537738 A [0013]
- US 5578382 A [0013]
- WO 9417121 A [0013]
- WO 9428047 A [0013]
- WO 9428049 A [0013]
- WO 9428048 A [0013]
- US RE36548 E [0035]

Literatura de no patentes citada en la descripción

- Nucleation behavior of poly 3-hydroxybutyrate *J Matec. Sci*, 1984, vol 19, 3826 [0009]
- *J Mater. Sci*., 1992, vol 27, 3239 [0009]
- *Polymer*, 1997, vol 38, 3879 [0009]
- **ORGAN**. *Polymer*, 1993, vol 34, 459 [0010]
- *Makrom. Chem, Makrom Symp*, 1988, vol 19, 235 [0010]
- *Polymer*, 1994, vol 35, 5079 [0010]
- *Polymer*, 1999, vol 40, 5147 [0011]
- DE **KONING** *et al. Polymer*, 1993, vol 34, 4089 [0013]
- *Polymer*, 1994, vol 35, 4599 [0013]
- **BIDDLESTONE** *et al. Polym. Int*., 1996, vol 39, 221 [0013]
- **SCANDOLA** *et al, Macromolecules*, 1992, vol 25, 6441 [0039]
- **BUCHANAN** *et al. Macromolecules*, 1992, vol. 25, 7373 [0039]

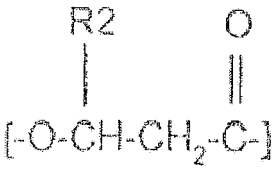
REIVINDICACIONES

1. Combinación de polímero obtenida mediante un método para preparar una combinación de polímero que comprende un primer polihidroxialcanoato biodegradable, **caracterizada** porque comprende un copolímero de al menos dos unidades monoméricas de repetición al azar, en el que la primera unidad monomérica de repetición al azar tiene la estructura (I):



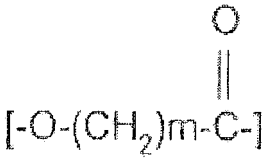
(I)

en la que R^1 es H, o un alquilo C_1 o C_2, y n es 1 ó 2; y la segunda unidad monomérica de repetición al azar es diferente de la primera unidad monomérica de repetición al azar y comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en las estructuras (II) y (II):



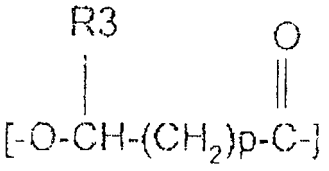
(II)

en la que R^2 es un alquilo C_{3-19} o alquenilo C_{3-19}, y



(III)

en la que m es desde 2 hasta 16, y en la que al menos el 50% en moles del copolímero comprende unidades monoméricas de repetición al azar que tienen la estructura de la primera unidad monomérica de repetición al azar (I), y además en la que el copolímero tiene un punto de fusión Tm1, comprendiendo el método combinar en disolución o en estado fundido el primer polihidroxialcanoato biodegradable con un segundo polihidroxialcanoato biodegradable cristalizable que comprende al menos una unidad monomérica de repetición al azar que tiene la estructura (IV):

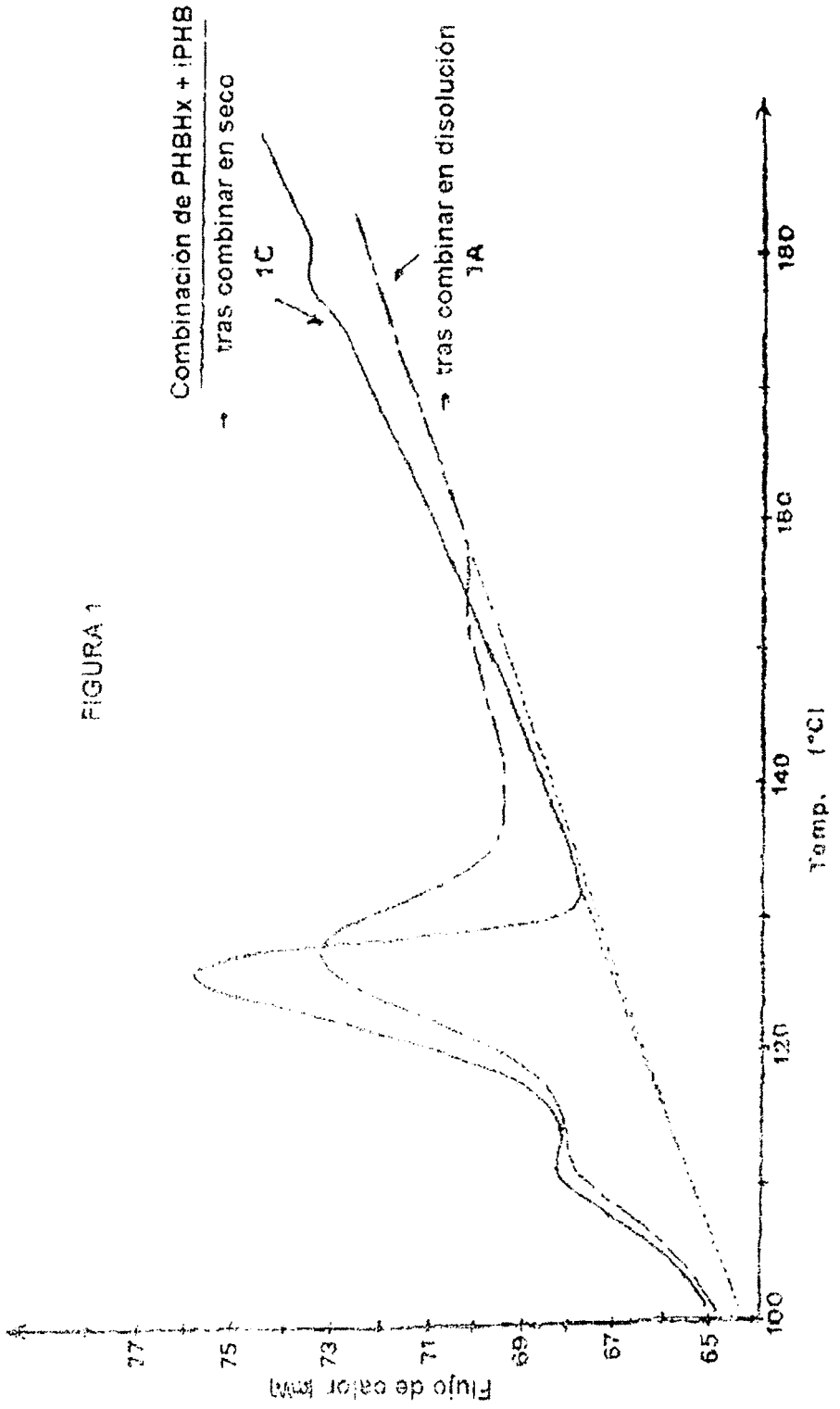


(IV)

en la que R^3 es H, o alquilo C_1 o C_2, y p es 1 ó 2, y además en la que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable tiene a punto de fusión Tm2, siendo Tm2 al menos 20ºC mayor que Tm1, para formar una composición combinada preparada, en el caso de combinar en estado fundido, a una temperatura de fusión mayor que el punto de fusión del segundo polihidroxialcanoato, en la que el segundo polihidroxialcanoato biodegradable está finamente disperso dentro del grueso del primer polihidroxialcanoato biodegradable,

2. Combinación de polímero según la reivindicación 1, en la que el peso molecular promedio en número del primer polihidroxialcanoato biodegradable es superior a 100.000 g/mol y en la que el peso molecular promedio en número del segundo polihidroxialcanoato biodegradable es superior a 50.000 g/mol.

FIGURA 1


Combinación de PHBHx + iPHB
tras combinar en seco
tras combinar en disolución
1C
1A
Flujo de calor (mW)
77
75
73
71
69
67
65
100
120
140
160
180
Temp. (°C)