

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 820 544**

51 Int. Cl.:

C08L 27/06 (2006.01)

C08K 3/26 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.03.2015 PCT/US2015/023186**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.10.2015 WO15149029**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.03.2015 E 15716318 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.07.2020 EP 3122817**

54 Título: **Sistemas poliméricos altamente cargados**

30 Prioridad:

27.03.2014 US 201461971137 P

30.05.2014 US 201462005627 P

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

21.04.2021

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PEOPLES, OLIVER, P.;
VAN WALSEM, JOHAN;
PADWA, ALLEN;
BASHEER, AHMED, MANSOOR, AKHTHAR;
KANN, YELENA y
BOUDREAU, DAVID**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 820 544 T3

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

DESCRIPCIÓN

Sistemas poliméricos altamente cargados

Solicitud relacionada

5 Esta solicitud reivindica el beneficio de la Solicitud Provisional de EE. UU. Nº 61/971.137, presentada el 27 de marzo de 2014, y la Solicitud Provisional de EE. UU. Nº 62/005.627 presentada el 30 de mayo de 2014.

Antecedentes de la invención

10 Los plásticos se han convertido en una parte indispensable de la vida moderna. Su versatilidad en cuanto a las propiedades físicas, la capacidad de formación y el coste ha hecho de los plásticos el material de elección para muchas aplicaciones a productos. Los plásticos también se han convertido en un símbolo de capacidad de desechado y de ahí en un objeto inevitable de preocupación dada la elevada concienciación pública de las cuestiones medioambientales que proporciona fuertes impulsos para reciclar o reutilizar materiales plásticos después del consumo y evitar la eliminación de ellos en vertederos o en el medio ambiente.

15 El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es uno de los plásticos comerciales más importantes y se usa en una gama muy amplia de aplicaciones desde aplicaciones rígidas a flexibles. Para suministrar productos de PVC a esta amplia serie de usos, es uno de los plásticos más altamente formulados usados y una parte del PVC puede contener hasta 50% o más de otros materiales. Estos otros materiales se pueden denominar colectivamente aditivos e incluyen cualesquiera de cargas minerales, plastificantes, adyuvantes de procesamiento, estabilizantes UV o estabilizantes oxidativos.

20 Los documentos CN 103 665 688 A, WO 2014/017715 A1, D3 EP 1 950 053 A1 y D4 US 3 904 579 A describen composiciones basadas en PVC que comprenden aditivos y cargas de poliéster.

25 La inmensa mayoría de los materiales plásticos (incluyendo el PVC) se elaboran a partir de recursos fósiles petrolíferos empobrecidos, proporcionando un fuerte impulso no solo para reducir su consumo sino para prolongar el uso de estos materiales al añadir cargas no basadas en petróleo. Cuando se usan cargas tales como cargas minerales como talco o carbonato cálcico en formulaciones poliméricas tales como formulaciones de PVC para reducir los costes globales del sistema, se necesita considerar las siguientes necesidades. Cuanto más alto sea el nivel de carga que se use, más deterioradas estarán las propiedades físicas de los productos finales. Además, con las cargas, en algunos casos sería deseable usar una agregación superior de cargas en una formulación de PVC no solo para reducir el coste sino para proporcionar algún atributo físico útil en el producto final. Sin embargo, cuanto más alto sea el nivel de carga usado, más difícil y costoso es extruir estas formulaciones de PVC en productos acabados.

30 Por lo tanto, existe una necesidad de alcanzar una agregación de carga superior en sistemas poliméricos, particularmente, sin deteriorar propiedades físicas importantes de los productos poliméricos finales.

Sumario de la invención

35 Se ha encontrado que los aditivos de poliéster descritos en la presente pueden permitir una agregación de carga superior en los sistemas poliméricos de la invención. Específicamente, la presente invención según las reivindicaciones 1 a 12 se refiere a un sistema polimérico que comprende poli(cloruro de vinilo), una carga que es una combinación de talco y carbonato cálcico y un aditivo de poliéster que es un polihidroxialcanoato (PHA), en donde la cantidad de PHA en el sistema polimérico es de 1 pph de PVC a 10 pph de PVC y en donde la carga está presente en la cantidad de 25 pph a 60 pph de PVC. Por otra parte, las reivindicaciones 13 y 14 se refieren respectivamente a un artículo que comprende el sistema polimérico y a un método para preparar el sistema polimérico. Se ha encontrado que el uso de aditivos de poliéster tales como PHA en los sistemas poliméricos de la invención permite una agregación superior con una carga no basada en petróleo en el sistema polimérico, que puede conducir a beneficios sustanciales incluyendo ahorros de coste y beneficios medioambientales asociados, por ejemplo, con la utilización reducida de plásticos basados en petróleo tales como PVC. Además, el uso de un aditivo de poliéster en combinación con una alta agregación de carga puede reducir sustancialmente o reemplazar totalmente a los aditivos de PVC comerciales estándar tales como copolímeros acrílicos, lubricantes de éster monomérico y plastificantes de ftalato mientras que se mejoran simultáneamente las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas de las formulaciones de PVC rígido, semirrígido y flexible.

50 Según se usa en la presente, el término "PHA" incluye homopolímeros de un polihidroxialcanoato, copolímeros de un polihidroxialcanoato y uniones de polihidroxialcanoatos (p. ej., una unión de al menos un homopolímero y al menos un copolímero, dos o más homopolímeros o dos o más copolímeros).

5 Cuando los aditivos de poliéster de la presente invención se unen con PVC, esto puede permitir agregaciones superiores de carga no basada en petróleo reduciendo de ese modo los costes de fabricación y disminuyendo el impacto medioambiental del residuo de polímero que de otro modo se eliminaría en vertederos o se quemaría. Aditivos de poliéster tales como los PHAs se producen además generalmente usando materias primas renovables y por lo tanto también tienen un impacto positivo sobre el medio ambiente. Los aditivos de poliéster de la presente invención permiten agregaciones superiores de cargas no basadas en petróleo mientras que todavía aportan características de procesamiento por extrusión o propiedades físicas del producto final aceptables y en muchos casos mejoradas con respecto a los mismos sistemas poliméricos de PVC sin la presencia de los aditivos de poliéster.

10 En el caso de sistemas poliméricos (también denominados en la presente formulaciones) de PVC altamente cargados, los aditivos de poliéster están presentes de aproximadamente 1 pph de PVC a aproximadamente 50 pph de PVC, donde pph se define como partes por cien de poli(cloruro de vinilo). Por ejemplo, de aproximadamente 2 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 3 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 4 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 5 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 10 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 15 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 25 pph a aproximadamente 50 pph de PVC, de aproximadamente 35 pph a aproximadamente 50 pph de PVC y de aproximadamente 45 pph a aproximadamente 50 pph de PVC. Más específicamente, los aditivos de poliéster están presentes en el sistema polimérico en al menos 1 pph de PVC, al menos 2 pph de PVC, al menos 3 pph de PVC, al menos 4 pph de PVC, al menos 5 pph de PVC, al menos 6 pph de PVC, al menos 7 pph de PVC, al menos 8 pph de PVC, al menos 9 pph de PVC, al menos 10 pph de PVC, al menos 15 pph de PVC, al menos 20 pph de PVC, al menos 25 pph de PVC, al menos 30 pph de PVC, al menos 35 pph de PVC, al menos 40 pph de PVC, al menos 45 pph PVD o al menos 50 pph de PVC. En una realización, el PVC es rígido y la cantidad de aditivo de poliéster presente en el sistema puede variar de 1 pph de PVC a 10 pph de PVC, tal como 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9 o 10 pph de PVC.

25 Según se define en la presente, aditivos de poliéster adecuados para poner en práctica la invención divulgada pueden ser poliésteres alifáticos/aromáticos. Aditivos de poliéster adecuados se pueden producir mediante un número de diferentes tecnologías de polimerización, incluyendo: síntesis biológica dentro de células vivas como es el caso de biopolímeros de polihidroxialcanoato (PHA) o se pueden producir mediante enfoques sintéticos de la química tradicional.

30 Los biopolímeros de polihidroxialcanoato contienen preferiblemente una o más unidades de la siguiente fórmula:



35 en la que n es 0 o un número entero; y en la que R¹, R², R³ y R⁴ se seleccionan independientemente de radicales hidrocarbonados saturados e insaturados, y átomos de hidrógeno.

40 Los polihidroxialcanoatos son preferiblemente copolímeros y en particular copolímeros de 3-hidroxiбутирато (PHB) polimerizados con uno o más comonómeros seleccionados del grupo ácido láctico (LA), ácido glicólico (GA), 2-hidroxiбутирато (2HB), 3-hidroxiпропионато (3HP), 4-hidroxiбутирато (4HB), 3-hidroxiуалерато (3HV), 4-hidroxiуалерато (4HV), 5-hidroxiуалерато (5HV), 3-hidroxihexanoato (3HH), 6-hidroxihexanoato (6HH) 3-hidroxiоктаноато (3HO) o 3-hidroxiдеcanoato (3HD). Preferiblemente, la distribución de los monómeros en los copolímeros es aleatoria. Estos materiales se denominan colectivamente copolímeros de PHB. Ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli-3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiпропионато (denominado posteriormente en la presente PHB3HP), poli-3-hidroxiбутирато-co-ácido láctico (denominado posteriormente en la presente PHBLA) poli-3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiбутирато (denominado posteriormente en la presente P3HB4HB), poli-3-hidroxiбутирато-co-4-hidroxiуалерато (denominado posteriormente en la presente PHB4HV), poli-3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiуалерато (denominado posteriormente en la presente PHB3HV), poli-3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxihexanoato (denominado posteriormente en la presente PHB3HH) y poli-3-hidroxiбутирато-co-5-hidroxiуалерато (denominado posteriormente en la presente PHB5HV) y poli-3-hidroxiбутирато-co-6-hidroxihexanoato (denominado posteriormente en la presente PHB6HH), poli-3-hidroxiбутирато-co-3-hidroxiоктаноато (denominado posteriormente en la presente PHB3HO). Otros PHAs útiles para poner en práctica esta invención pueden contener una gama de 3-hidroxi monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD, etc. y se producen típicamente mediante la fermentación de aceites vegetales o ácidos grasos. Se sabe bien que la relación de monómeros en los copolímeros de PHA se puede controlar para producir una amplia gama de propiedades físicas según se indica por un intervalo de la temperatura de transición vítrea de 5°C a -50°C y un intervalo de cristalinidad de más de 60% a completamente amorfo. Los copolímeros de PHA se pueden usar solos o en uniones con diferentes PHAs u otros poliésteres. Con respecto a las formulaciones de PVC, dado que las formulaciones se usan para aplicaciones flexibles como por ejemplo películas, tubos y envasado, así como una aplicación rígida tal como ventanas y puertas, tarimas, vallas y similares, el nivel de comonómero presente en el copolímero se puede adaptar.

65 El aditivo de poliéster de la presente invención también puede incluir poliésteres sintetizados químicamente que se pueden producir, por ejemplo, mediante polimerización con apertura de anillo de lactonas o polimerización con condensación de dioles y diácidos. Lactonas adecuadas incluyen diláctido, beta-propiolactona, beta-butirolactona, gamma-butirolactona, gamma-valerolactona, delta-valerolactona y caprolactona. Estas lactonas se pueden polimerizar individualmente o en combinaciones para producir una gama de copolímeros de poliéster. En otra realización, el

poliéster alifático/aromático comprende diversos copoliésteres de poli(tereftalato de etileno) (PET) o poli(tereftalato de butileno) (PBT) con diácidos alifáticos, dioles o hidroxiácidos que se incorporan en el esqueleto polimérico para hacer a los copoliésteres biodegradables o compostables. Ejemplos de poliésteres alifáticos/aromáticos adecuados incluyen poliésteres alifáticos que se pueden preparar a partir de diácidos y monómeros diólicos. Los diácidos comprenden monómeros tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido acelaico, o sus derivados, p. ej., ésteres alquílicos, cloruros de ácido, o sus anhídridos. Los dioles comprenden monómeros tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o 1,4-ciclohexanodimetanol. Adicionalmente, los poliésteres alifáticos incluyen los preparados mediante polimerización con apertura de anillo de monómeros cíclicos o lactonas. En algunos casos, es útil usar un poliéster alifático o alifático/aromático polimerizado químicamente que sea biodegradable según se define por la prueba de ASTM D6400.

Cargas no basadas en petróleo típicas incluyen carbonato cálcico, caolín, negro de carbono, fibras de carbono, hidróxido de aluminio, trihidrato de aluminio, talco, dolomita, ferrita bárica, wollastonita, harina de madera, fibras de vidrio, nanoarcilla, almidón (cristalino y amorfo), sulfato cálcico, esferas de vidrio, mica, sílice, feldespato, nefelina, grafito, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de magnesio u óxido de circonio. Cargas no basadas en petróleo más típicas para PVC incluyen carbonato cálcico y talco. Se cree que los aditivos de poliéster pueden permitir una superior aceptación de agregación de carga al promover el humedecimiento de la carga, así como actuar como lubricantes, reductores del momento de torsión y promotores de la fusión, reduciendo de ese modo el momento de torsión en el cilindro de la extrusora y mejorando las características de procesamiento por extrusión permitiendo propiedades físicas mejoradas de los materiales compuestos de PVC/carga. Por lo tanto, los aditivos de poliéster se pueden usar como un adyuvante de procesamiento/modificador frente a los impactos/termoestabilizantes/compatibilizador en PVC/talco y materiales compuestos de PVC/alto contenido de CaCO_3 y aleaciones de PVC incluyendo aleaciones de PVC/acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS) o estireno-acrilonitrilo (SAN)/reforzadas con talco. En una realización particular, la carga no basada en petróleo se selecciona de talco, carbonato cálcico o una de sus combinaciones. En una realización más particular, la carga es talco. En otra realización más particular, la carga es carbonato cálcico. En otra realización particular, la carga es una combinación de talco y carbonato cálcico.

Los sistemas poliméricos de la presente invención pueden contener además otros aditivos tales como plastificantes, agentes de ramificación, agentes de nucleación, termoestabilizantes, coestabilizantes o antioxidantes.

El aditivo de poliéster puede ser un solo homopolímero o copolímero o puede contener una unión de diversos homopolímeros y/o copolímeros.

Los sistemas poliméricos de la presente invención se pueden usar, por ejemplo, para producir películas, artículos (p. ej., un artículo que se usa en tratamientos médicos), láminas o estratificados de múltiples capas, y formas rígidas tales como tarimas, vallas, marcos de ventana. Aditivos de poliéster adecuados para poner en práctica la invención divulgada se pueden producir en algunos casos usando materias primas renovables y de ese modo tienen un impacto más positivo sobre el medio ambiente. Se debe entender que tanto la descripción general precedente como la siguiente descripción detallada son solamente ejemplares y explicativas y están destinadas a proporcionar una explicación adicional de la presente invención, según se reivindica.

Breve descripción de los dibujos

La FIG. 1 es una gráfica de presión en la boquilla frente a porcentaje en peso de talco en PVC para formulaciones que tienen 3 pph de PVC del aditivo de poliéster indicado. La gráfica muestra que, con concentraciones de talco crecientes, la presión en la boquilla durante la extrusión disminuía cuando los aditivos de poliéster eran parte de la formulación.

La FIG. 2 es una gráfica del parámetro de procesamiento de PVC, el momento de torsión, frente a las partes por cien (pph) de PHA A donde el talco se fijaba a un valor alto de 25% en peso de la formulación (equivalente a 34 pph de PVC).

La FIG. 3 es una gráfica del módulo de flexión de PVC frente a las partes por cien (pph) de PHA A donde el porcentaje en peso de talco era 25% en peso de la formulación (equivalente a 34 pph de PVC).

La FIG. 4 compara el cambio en el módulo de flexión con las partes por cien (pph) de poliéster en PVC cuando el aditivo de poliéster es PHA A, PHA B, PBAT y PBS.

Descripción detallada de la invención

Los sistemas poliméricos de la presente invención comprenden poli(cloruro de vinilo), una carga que es una combinación de talco y carbonato cálcico y un aditivo de poliéster que es un polihidroxialcanoato (PHA), en donde la cantidad de PHA en el sistema polimérico es de 1 pph de PVC a 10 pph de PVC y en donde la carga está presente en la cantidad de 25 pph a 60 pph de PVC. Los sistemas poliméricos de la presente invención están altamente cargados. Se ha encontrado que el uso de aditivos de poliéster en los sistemas poliméricos de la invención permite una agregación superior de carga no basada en petróleo en el sistema petrolífero. También se ha encontrado que los aditivos de poliéster mejoran la capacidad de procesamiento de PVC (momento de torsión y presión de la boquilla reducidos), mejoran las características de fusión del PVC (promueven la fusión a temperaturas inferiores y tiempos más prolongados), actúan como un lubricante interno y externo, disminuyen la degradación térmica de PVC durante el procesamiento mientras que mantienen buenas propiedades mecánicas y térmicas sobre piezas de PVC finales (módulo de flexión, módulo elastomérico, dureza de Shore, elongación en la tracción, estrés por tracción en la rotura, menor coeficiente de expansión térmica). Como tales, se ha encontrado que estos aditivos de poliéster en un sistema altamente cargado pueden hacer el trabajo de varios aditivos de PVC tradicionales tales como polímeros y copolímeros acrílicos de alto y bajo peso molecular, lubricantes de éster monomérico y ceras parafínicas.

Según se usa en la presente, un sistema polimérico está "altamente cargado" cuando la cantidad de carga con relación a la cantidad de PVC es mayor que una cantidad de carga de referencia determinada en un sistema polimérico de referencia, siendo idénticos en composición el sistema polimérico de referencia y el sistema polimérico excepto que el sistema polimérico de referencia no incluye el aditivo de poliéster y tiene una cantidad inferior de la carga con relación a la cantidad del PVC, siendo la cantidad de carga de referencia la cantidad más alta típicamente encontrada adecuada para el sistema polimérico dado. La cantidad de carga de referencia para un sistema polimérico dado depende de un número de factores muy conocidos para el experto en la técnica, e incluyen las propiedades del material deseadas de un producto final que se va a formar con el sistema polimérico (p. ej., propiedades de tracción, propiedades de desgarramiento, propiedades ópticas, etc.), las condiciones de procesamiento y el tamaño de partícula de la carga. Se ha encontrado que los aditivos de poliéster de la presente invención pueden incrementar la cantidad de carga más allá de la cantidad que típicamente sería adecuada para una aplicación dada.

Por ejemplo, un sistema polimérico está "altamente cargado" si contiene al menos 5% en peso, al menos 10% en peso, al menos 15% en peso, al menos 20% en peso, al menos 25% en peso, al menos 30% en peso, al menos 35% en peso, al menos 40% en peso, al menos 45% en peso, al menos 50% en peso, al menos 55% en peso, al menos 60% en peso, al menos 65% en peso, al menos 70% en peso, al menos 75% en peso, al menos 80% en peso, al menos 85% en peso, al menos 90% en peso, al menos 95% en peso, al menos 100% en peso, al menos 150% en peso, o al menos 200% en peso más carga no basada en petróleo de la que sería adecuada en el sistema polimérico de referencia. Por ejemplo, para un sistema polimérico de referencia que comprende poli(cloruro de vinilo), para el que típicamente puede ser adecuado hasta 12% de talco (es decir carga no basada en petróleo) en peso de PVC (es decir, pph de PVC), un sistema polimérico correspondiente que comprende poli(cloruro de vinilo), un PHA y al menos 5% en peso más que el 12% en peso de talco estaría altamente cargado. Por ejemplo, si hubiera 18% en peso de talco con relación al PVC en el último sistema polimérico, el PHA habría permitido un incremento en peso de talco en 50%.

Adicionalmente, el sistema polimérico de la invención se considera altamente cargado cuando la carga está presente en el sistema de aproximadamente 25 pph a 60 pph de PVC. En un tercer aspecto, la carga está presente de 25 a 50 pph de PVC. En un cuarto aspecto, la carga está presente de 25 a 40 pph de PVC, tal como 25, 26, 27, 28, 29, 30, 31, 32, 33, 34 o 35 pph de PVC.

En la reivindicación 1, la carga está presente en el sistema polimérico de 25 pph de PVC a 60 pph de PVC y el aditivo de poliéster está presente de aproximadamente 1 pph de PVC a 10 pph de PVC, tal como de aproximadamente 1 pph de PVC a aproximadamente 5 pph de PVC. En un segundo aspecto de esta realización, el PVC es rígido.

Los aditivos de poliéster incluyen tanto PHAs sintetizados biológicamente como poliésteres polimerizados químicamente. Los propios PHAs incluyen homopolímeros y copolímeros o PHAs combinados según se define anteriormente. El PHA para combinar con PVC puede ser una unión, un copolímero, una mezcla o combinación de uno, dos o tres o más componentes de PHA. Los aditivos de poliéster polimerizados químicamente pueden ser poliésteres alifáticos o poliésteres alifáticos/aromáticos. Poliésteres alifáticos incluyen polímeros que tienen monómeros de diol y diácido en donde los diácidos comprenden ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido acelaico, o sus derivados, p. ej., ésteres alquílicos, cloruros de ácido, o sus anhídridos, y los dioles comprenden monómeros tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o 1,4-ciclohexanodimetanol. Esto incluye poliésteres tales como poli(succinato de butileno) (PBS) y poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA). Adicionalmente, los poliésteres alifáticos incluyen los preparados mediante polimerización con apertura de anillo de monómeros cíclicos o lactonas tales como policaprolactona (PCL). Los poliésteres alifáticos/aromáticos incluyen copoliésteres de poli(tereftalato de etileno) (PET), poli(adipato-tereftalato de butileno) y poli(tereftalato de butileno) (PBT) con los diácidos y el diol listados previamente.

El grado de cristalinidad calculado para los sistemas poliméricos de la invención se puede determinar mediante diversos métodos, por ejemplo, cálculos de densidad, difracción de rayos X y electrónica, calorimetría diferencial de barrido, absorción infrarroja (FTIR), espectroscopía de Raman y similares.

5 Las propiedades físicas y las propiedades reológicas de los sistemas poliméricos dependen del peso molecular y la distribución del polímero. El "peso molecular" se calcula de un número de modos diferentes. A menos que se indique otra cosa, "peso molecular" se refiere a peso molecular medio en peso.

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

El "peso molecular medio en peso" (M_w) es la suma de los productos del peso molecular de cada fracción, multiplicada por su fracción en peso ($\sum N_i M_i^2 / \sum N_i M_i$). M_w es generalmente mayor que o igual a M_n .

15 El peso molecular medio en peso de los aditivos de poliéster usados en las composiciones de la invención varía entre de aproximadamente 5.000 a aproximadamente 2,5 millones según se mide por dispersión de luz y GPC con patrones de poliestireno. En ciertas realizaciones, el peso molecular medio es aproximadamente 5.000, aproximadamente 10.000, aproximadamente 50.000, aproximadamente 100.000, aproximadamente 125.000; aproximadamente 150.000; aproximadamente 175.000, aproximadamente 200.000, aproximadamente 250.000, aproximadamente 3.000.000, aproximadamente 400.000, aproximadamente 500.000, aproximadamente 600.000, aproximadamente 700.000, aproximadamente 800.000, aproximadamente 900.000, aproximadamente 1.000.000, aproximadamente 1.200.000, aproximadamente 1.300.000, aproximadamente 1.400.000, aproximadamente 1.500.000, aproximadamente 1.600.000, aproximadamente 1.700.000, aproximadamente 1.800.000, aproximadamente 1.900.000 aproximadamente 2.000.000 aproximadamente 2.100.000 aproximadamente 2.200.000 aproximadamente 2.300.000, aproximadamente 2.400.000 aproximadamente 2.500.000 g/mol.

Poli(cloruro de vinilo) (PVC)

El poli(cloruro de vinilo) (PVC) es un polímero termoplástico versátil que se usa actualmente en la producción de cientos de productos de consumo que abarcan diversos mercados comerciales como la construcción, la electrónica, la sanidad y otras aplicaciones. A nivel global, la demanda de PVC supera ampliamente los 35 millones de toneladas al año, haciéndolo el tercer termoplástico de mayor volumen tras el polietileno y el polipropileno. La razón por la que el poli(cloruro de vinilo) es tan ampliamente usado para fabricar productos se debe a una combinación de su bajo coste, versatilidad y propiedades del material deseables. Propiedades del material notables incluyen una excelente resistencia a ácidos, bases, disolventes hidrocarbonados alifáticos, aceites y agentes oxidantes; buena piroretardancia (autoextinción); buena resistencia a la intemperie especialmente cuando se incorporan aditivos adecuados (estabilizan frente al ozono y la exposición UV); buenas propiedades de aislamiento para sistemas eléctricos de baja frecuencia; buenas propiedades mecánicas a baja temperatura y los productos de PVC tienen generalmente una duración larga con costes de mantenimiento concomitantemente bajos.

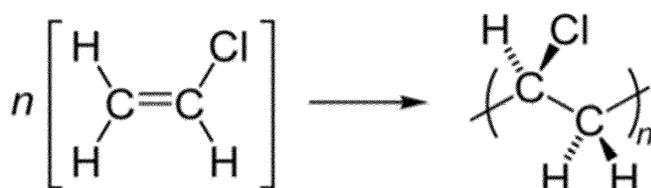
La versatilidad del PVC se debe en parte a su capacidad para aceptar grandes cantidades de aditivos o cargas que alteran sus propiedades materiales considerablemente conduciendo a una amplia variedad de aplicaciones. Por lo tanto, se puede fabricar eficazmente mediante calandrado, extrusión o revestimiento en una gama muy amplia de productos rígidos, semirrígidos y flexibles. La rigidez del PVC se puede cuantificar al medir el módulo (de flexión o tracción) o al medir la dureza que es una indicación de la resistencia del material a la deformación permanente. Por ejemplo, es deseable que los compuestos de PVC rígidos exhiban tanto alta tenacidad (alto módulo de flexión) como alta resistencia a los impactos con entalla. Existen varias escalas para evaluar la dureza tales como Rockwell (R, L, M, E y K), durométrica (Shore A y D) y Barcol. La prueba de dureza Shore D (ASTM D2240) consiste en un penetrador que se presiona en una muestra plana de 0,63 cm (1/4 de pulgada) de grosor mientras la dureza del material se lee desde un calibre (sin unidades) unido al penetrador. Cuando mayor sea el valor de dureza, más rígido y tenaz es un material. Aunque ninguna prueba de dureza puede caracterizar todos los materiales de flexibles a tenaces, se puede establecer generalmente que los valores de dureza Shore D de > 65 reflejan materiales que son rígidos mientras que los valores < 60 reflejan materiales que son blandos y flexibles. Los materiales con valores de dureza Shore D en el intervalo 60-65 se consideran semirrígidos (véase ASTM D2240-75).

Los aditivos que se incorporan en PVC son con mucho los plastificantes que generalmente imparten propiedades "elastómeras" al PVC al disminuir la temperatura de transición vítrea (T_g). Los plastificantes también imparten resistencia a bajas temperaturas hasta fragilización o fractura mecánica. La compatibilidad o miscibilidad de un plastificante con un polímero dado es la propiedad más importante, con lo que alta "compatibilidad" significa una mezcla homogénea de un plastificante y polímero que tiene propiedades del material óptimas. Se debe apuntar que otros aditivos tales como termoestabilizantes, estabilizantes UV, modificadores frente a los impactos y adyuvantes de procesamiento también son importantes para optimizar el comportamiento de las formulaciones de PVC.

Los plastificantes más comunes usados hasta la fecha para mejorar la flexibilidad de PVC han sido los ftalatos. Otros tipos de plastificantes tales como fosfatos, adipatos, acelatos y sebacatos también se utilizan para mejorar la

flexibilidad del poli(cloruro de vinilo), especialmente a bajas temperaturas. Más recientemente, los formuladores de PVC han estado evaluando plastificantes con base biológica como una alternativa a los plastificantes derivados del petróleo a fin de minimizar el impacto sobre el medio ambiente tanto durante la producción del plastificante como durante la degradación de final de ciclo de los productos de PVC. Plastificantes de PVC con base biológica típicos incluyen ésteres de trimelitato de trialquilo, ésteres con base vegetal tales como aceite de ricino hidrogenado, succinatos y ésteres de ácido levulínico. La principal desventaja de un número de estos plastificantes, tanto los derivados de petróleo como los de base biológica, es que son compuestos de bajo peso molecular que se pueden extraer o incluso perder a través de volatilización desde el PVC, especialmente en aplicaciones a temperaturas elevadas. La pérdida del plastificante a lo largo del tiempo conduce a rigidización, fragilización y finalmente rotura de la pieza de PVC.

El poli(cloruro de vinilo) puro sin plastificante es un sólido blanco frágil y se elabora mediante polimerización del monómero de cloroeteno. La reacción de polimerización usada para preparar poli(cloruro de vinilo) (PVC) se muestra posteriormente:



Se puede usar un número de diferentes procedimientos para preparar el polímero incluyendo métodos de polimerización en emulsión, en suspensión y en masa. El PVC está disponible en varias formas diferentes incluyendo emulsiones sólidas con base acuosa (látex) o suspensiones sólidas en plastificantes (plastisoles). Productores de materiales de PVC incluyen Dupont (ELVAX™ PVC), Shell (Carina™ PVC), Wacker (VIRMOL™ PVC) y Sumitomo (SUMILIT™ PVC).

Las resinas de PVC sólidas se caracterizan a menudo por un valor K. Este es un número calculado a partir de medidas de viscosidad de soluciones diluidas de un polímero, usado para indicar el grado de polimerización o el tamaño molecular. La fórmula para calcular el valor K del PVC se da como:

$$\frac{\log(N_s / N_0)}{c} = \frac{75K^2}{1 + 1.5Kc} + K$$

donde:

N_s = viscosidad de la solución

N_0 = viscosidad del disolvente

c = concentración en gramos por ml

Cuanto mayor sea el valor K, mayor será el peso molecular de la resina de PVC y la viscosidad en estado fundido. En ciertas realizaciones, el valor K del PVC puede ser de 57 a 70.

35 Termoestabilidad del PVC

Aunque el poli(cloruro de vinilo) ha sido uno de los materiales poliméricos más importantes a lo largo de las últimas décadas, se sabe bien que el PVC tiene la desventaja de tener una termoestabilidad relativamente baja. La termoestabilidad se refiere en general al procedimiento por el que, a través de alta temperatura, alta presión, oxidación o estrés mecánico, las cadenas largas de un polímero comienzan a romperse y reaccionar entre sí cambiando de ese modo las propiedades del polímero. Puesto que los materiales termoplásticos se forman habitualmente como productos mediante la aplicación de calor, presión y/o estrés mecánico, la degradación puede plantear un grave problema para el comportamiento del producto.

45 Para el PVC, se sabe que la degradación térmica empieza a producirse a aproximadamente 190°C e inicialmente implica la separación de cloruro de hidrógeno (deshidrocloración) con la formación concomitante de dobles enlaces conjugados o secuencias de polieno que conducen a una decoloración del polímero. Las secuencias de polieno pueden reaccionar adicionalmente para formar reticulaciones o ciclarse para formar materias volátiles como benceno y tolueno. En presencia de oxígeno, también se pueden producir reacciones de oxidación que conducen a escisión de

cadena y reducción del peso molecular. La degradación térmica provoca así cambios tanto químicos como físicos, que a continuación conducen a algunos problemas debido al comportamiento reducido del PVC.

5 Se ha encontrado que el inicio de la deshidrocloración en el PVC se produce simultáneamente sobre múltiples posiciones a lo largo de la cadena del esqueleto de poli(cloruro de vinilo) en la que existen estructuras de cloruro de alilo. Estos átomos de cloro que son adyacentes a dobles enlaces son más térmicamente lábiles que los átomos de hidrógeno correspondientes y por lo tanto se pierden fácilmente a altas temperaturas. Una vez que se forma cloruro de hidrógeno (HCl) mediante esta reacción, el HCl liberado actúa para acelerar el proceso de degradación térmica del polímero de PVC. Para prevenir que se produzca degradación térmica en poli(cloruros de vinilo), se añaden habitualmente aditivos tales como mercapturos/sulfuros de organoestaño o carboxilatos metálicos. Los carboxilatos metálicos son mezclas basadas en sales de ácidos carboxílicos alifáticos (oleico) o aromáticos (alquilbenzoico) habitualmente con combinaciones de bario/cinc o calcio/cinc metálicos. Estos aditivos mejoran la termoestabilidad al actuar directamente en el centro de inicio de la deshidrocloración y/o al reaccionar con el HCl libre generado. En el caso de los carboxilatos metálicos, la reacción con HCl produce sales de cloruro que también pueden tener un efecto desestabilizador sobre el PVC. Por lo tanto, a menudo se usan coestabilizantes tales como polioles, fosfitos y plastificantes epoxídicos junto con los carboxilatos metálicos para mejorar el color, la transparencia y la estabilidad del PVC a largo plazo.

20 Para poli(cloruros de vinilo) semirrígidos y flexibles, los plastificantes también son un componente principal de la formulación global del producto. Se ha encontrado que el tipo, la concentración y la estabilidad oxidativa (formación de radicales peróxido) del plastificante afectan todos a la estabilidad térmica del PVC. Estudios sobre la influencia de los plastificantes sobre la termoestabilidad del PVC han sugerido que la solvatación de las cadenas de PVC por el plastificante puede tener un efecto termoestabilizante positivo sobre el polímero de PVC (D. Braun, "*Thermal Degradation of Polyvinyl Chloride*" en *Developments in Polymer Degradation*, 1981; M. Semsarzadeh y cols., *Iranian Polymer Journal*, vol. 14, No 9, 769 (2005)).

30 La medida de la termoestabilidad del PVC se ha llevado a cabo mediante una variedad de técnicas. Estas se basan en cambios en el color al calentar láminas de prueba de PVC (prueba de calentamiento estática), la temperatura a la que se produce la primera pérdida de peso para el PVC al calentar (prueba de calentamiento dinámica) o el tiempo hasta detectar HCl cuando el PVC se calienta. Para la prueba de calentamiento dinámica, se puede llevar a cabo un análisis termogravimétrico (TGA) sobre una muestra de PVC en el que la muestra se calienta bajo una atmósfera de nitrógeno u oxígeno mientras se registra el % de pérdida de peso frente a la temperatura. Usando TGA, la temperatura a la que empieza la degradación térmica se define bien como el punto en el que se empieza a producir una pérdida de peso catastrófica (T_{comienzo}) o bien la temperatura en la que el porcentaje de pérdida de peso alcanza 1% o 5% del peso inicial de la muestra. Cuanto más estable térmicamente sea la muestra de PVC, mayor será la temperatura a la que se mide el comienzo de la degradación.

Aditivos de poliéster

40 Aditivos de poliéster adecuados para poner en práctica la invención divulgada pueden ser poliésteres alifáticos o alifáticos/aromáticos. Los poliésteres adecuados como aditivos o como componentes de un aditivo de poliéster se pueden producir mediante un número de diferentes tecnologías de polimerización, incluyendo: síntesis biológica dentro de células vivas como es el caso para biopolímeros de polihidroxialcanoato o se pueden producir mediante enfoques sintéticos químicos tradicionales.

45 Polihidroxialcanoatos

50 Los polihidroxialcanoatos son poliésteres alifáticos producidos mediante una amplia gama de bacterias naturales y genéticamente manipuladas, así como cultivos vegetales genéticamente manipulados (Braunegg y cols., (1998), *J. Biotechnology* 65:127-161; Madison y Huisman, 1999, *Microbiology and Molecular Biology Reviews*, 63:21-53; Poirier, 2002, *Progress in Lipid Research* 41:131-155). Estos polímeros son materiales termoplásticos biodegradables, producidos a partir de fuentes renovables, con el potencial para el uso en una amplia gama de aplicaciones industriales (Williams & Peoples, *CHEMTECH* 26:38-44 (1996)).

55 Más de 100 tipos diferentes de monómeros se han incorporado en los polímeros de PHA (Steinbüchel y Valentin, 1995, *FEMS Microbiol. Lett.* 128:219-228).

Los biopolímeros de PHA contienen preferiblemente una o más unidades de la siguiente fórmula:



en la que n es 0 o un número entero; y en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 se seleccionan independientemente de radicales hidrocarbonados saturados e insaturados y átomos de hidrógeno.

65 En algunas realizaciones, el PHA en los métodos descritos en la presente es un homopolímero (en el que todas las unidades de monómero son iguales). Ejemplos de homopolímeros de PHA incluyen poli-3-hidroxialcanoatos (p. ej.,

5 poli-3-hidroxiacetonato (denominado posteriormente en la presente P3HP), poli-3-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente P3HB o PHB) y poli-3-hidroxiacetato), poli-4-hidroxiacetato (p. ej., poli-4-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente P4HB), o poli-4-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente P4HV)) y poli-5-hidroxiacetato (p. ej., poli-5-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente P5HV)). En algunas realizaciones, los PHAs pueden ser copolímeros y en particular copolímeros de 3-hidroxiacetato (PHB) polimerizado con uno o más comonómeros. Ejemplos de copolímeros de PHA adecuados para poner en práctica esta invención incluyen poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB3HP), poli-3-hidroxiacetato-co-ácido láctico (denominado posteriormente en la presente PHBLA) poli-3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente P3HB4HB), poli-3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB4HV), poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB3HV), poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB3HH) y poli-3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB5HV) y poli-3-hidroxiacetato-co-6-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB6HH). Poli-3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado posteriormente en la presente PHB3HO). Otros PHAs útiles para poner en práctica esta invención pueden contener una gama de 3-hidroxiacetatos seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD, etc. y se producen típicamente mediante fermentación de aceites vegetales o ácidos grasos.

20 En ciertas realizaciones, el PHA de partida puede ser un copolímero (que contiene dos o más unidades de monómero diferentes) en el que los diferentes monómeros se distribuyen aleatoriamente en la cadena del polímero. Al seleccionar los tipos de monómero y controlar las relaciones de las unidades de monómero en un copolímero de PHA dado, se puede conseguir una amplia gama de propiedades del material. Aunque se han proporcionado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos unidades de monómero diferentes, el PHA puede tener más de dos unidades de monómero diferentes (p. ej., tres unidades de monómero diferentes, cuatro unidades de monómero diferentes, cinco unidades de monómero diferentes, seis unidades de monómero diferentes). Un ejemplo de un PHA que tiene 4 unidades de monómero diferentes sería PHB-co-3HH-co-3HO-co-3HD o PHB-co-3-HO-co-3HD-co-3HDd (estos tipos de copolímeros de PHA se denominan posteriormente en la presente PHB3HX). Típicamente, cuando el PHB3HX tiene 3 o más unidades de monómero, el monómero 3HB es al menos 70% en peso de los monómeros totales, preferiblemente 85% en peso de los monómeros totales, lo más preferiblemente más de 90% en peso de los monómeros totales, por ejemplo 92%, 93%, 94%, 95%, 96% en peso del copolímero y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados de 3HH, 3HO, 3HD, 3HDd.

35 Copolímeros de PHB adecuados para el uso en la presente invención tienen típicamente un contenido de comonómero en el intervalo de 3% en peso a 30% en peso de los monómeros totales en los copolímeros.

40 En una realización particular, el PHA puede ser un homopolímero de un polihidroxiacetato, un copolímero de un polihidroxiacetato y una unión de polihidroxiacetatos (p. ej., una unión de al menos un homopolímero y al menos un copolímero, dos o más homopolímeros, o dos o más copolímeros). En un primer aspecto, el PHA es un copolímero. En un segundo aspecto, el PHA comprende un copolímero de poli-3-hidroxiacetato y uno o más monómeros seleccionados de ácido glicólico, ácido láctico, ácido 3-hidroxiacetico (3HP), 4-hidroxiacetato (4HB), 3-hidroxiacetato, 4-hidroxiacetato (4HV), 5-hidroxiacetato (5HV), 3-hidroxiacetato (3HH), 6-hidroxiacetato (6HH), 3-hidroxiacetato (3HO) y 3-hidroxiacetato (3HD), en donde el contenido de monómero es de aproximadamente 10 a aproximadamente 75% del peso del PHA. En un tercer aspecto, el copolímero de PHA se selecciona de 3-polihidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato, 3-polihidroxiacetato-co-3-polihidroxiacetato, 3-polihidroxiacetato-co-5-polihidroxiacetato y 3-polihidroxiacetato-co-6-polihidroxiacetato. En un cuarto aspecto, el copolímero de PHA es 3-polihidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato, que tiene un % en peso de 4HB de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% del peso del PHA. En un quinto aspecto, el copolímero de PHA es 3-polihidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato, que tiene un % en peso de 4HB de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% del peso del PHA. En un sexto aspecto, el copolímero de PHA es 3-polihidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato, que tiene un % en peso de 4HB de aproximadamente 40% a aproximadamente 50% del peso del PHA.

55 En otra realización particular, el PHA comprende una unión de copolímeros de PHA. En un primer aspecto, la unión de copolímeros comprende al menos un copolímero de poli-3-hidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato. En un segundo aspecto, la unión de copolímeros comprende un copolímero de 3-polihidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato que tiene un % en peso de 4HB de aproximadamente 10% a aproximadamente 15% del peso del PHA y un copolímero de 3-polihidroxiacetato-co-4-polihidroxiacetato que tiene un % en peso de 4HB de aproximadamente 15% a aproximadamente 65% del peso del PHA, tal como de aproximadamente 15% a aproximadamente 30% o de aproximadamente 30% a aproximadamente 65%.

60 La unión de PHA también puede ser una unión como la divulgada en la Solicitud Publicada de EE. UU. Nº US 2004/0220355, Publicación Internacional Nº WO 2010/008445, que se publicó en inglés el 21 de enero de 2010, y designada a los Estados Unidos, y se titula "Branched PHA Compositions, Methods For Their Production, And Use In Applications," que se presentó en inglés y se designó a los Estados Unidos. Esta solicitud se incorpora mediante referencia en la presente en su totalidad.

65

Sistemas microbianos para producir el copolímero de PHB PHBV se divulgan, p. ej., en la Patente de EE. UU. N° 4.477.654 de Holmes, que se incorpora en la presente mediante referencia en su totalidad. La Solicitud Publicada de EE. UU. N° US 2002/0164729 (también incorporada en la presente mediante referencia en su totalidad) de Skraly y Sholl describe sistemas útiles para producir el copolímero de PHB PHB4HB. Se han descrito procedimientos útiles para producir el copolímero de PHB PHB3HH (Lee y cols., 2000, *Biotechnology and Bioengineering* 67:240-244; Park y cols., 2001, *Biomacromolecules* 2:248-254 y en la Publicación de Patente de EE. UU. Número US2011/0091948A1 de Kaneka Corporation). Procedimientos para producir los copolímeros de PHB PHB3HX han sido descritos por Matsusaki y cols. (*Biomacromolecules* 2000, 1:17-22). También se han descrito sistemas para producir copolímeros de PHA que comprenden 2-hidroxiácidos (Matsumoto, K y Taguchi, S. (2013) *Applied and Microbiol. Biotechnol.* 0/0, 1-13). Copolímeros de PHBV, PHB4HB y PHBH están disponibles comercialmente.

Para determinar el peso molecular, se pueden usar técnicas tales como cromatografía de permeación en gel (GPC). En la metodología, se utiliza un patrón de poliestireno. El PHA puede tener un peso molecular medio en peso equivalente de poliestireno (en daltons) de al menos 500, al menos 10.000 o al menos 50.000 y/o menos de 2.000.000, menos de 1.000.000, menos de 1.500.000 y menos de 800.000. En ciertas realizaciones, preferiblemente, los PHAs tienen generalmente un peso molecular medio en peso en el intervalo de 100.000 a 700.000. Por ejemplo, el intervalo de peso molecular para PHB y copolímeros de PHB tipo 1 para el uso en esta solicitud está en el intervalo de 400.000 daltons a 1,5 millones de daltons según se determina mediante el método de GPC y el intervalo de peso molecular para copolímeros de PHB tipo 2 para el uso en la aplicación de 100.000 a 1,5 millones de daltons.

Aditivos de poliéster alifático

En este grupo de aditivos de poliéster se incluyen polímeros basados en el producto de condensación de monómeros de diácidos y dioles que pueden tener base biológica o base petrolífera. Los diácidos incluyen monómeros tales como ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido acelaico, o sus derivados, p. ej., ésteres alquílicos, cloruros de ácido, o sus anhídridos. Los dioles comprenden monómeros tales como etilenglicol, propilenglicol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol o 1,4-ciclohexanodimetanol.

Ejemplos de polímeros alifáticos biodegradables distintos de PHA basados en diácidos/monómeros diólicos incluyen poli(succinato de butileno) (PBS) y poli(succinato-adipato de butileno) (PBSA). El PBS y el PBSA son poliésteres alifáticos sintéticos basados en petróleo, típicamente elaborados mediante la polimerización por condensación de uno o más diácidos y un diol seguido por extensión de cadena usando isocianatos multifuncionales. El PBS es una combinación de 1,4-butanodiol y ácido succínico, mientras que el PBSA es una combinación de 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico. Aunque típicamente se sintetizan a partir de petróleo, también es posible que los monómeros que constituyen el PBS o el PBSA se produzcan a partir de materias primas con base biológica. Productores comerciales de PBS y PBSA incluyen Showa High Polymer (BIONOLLE®), SkyGreen BDP, SK Polymer, Ire Chemicals y Samsung Chemicals.

Según se informa, los dos polímeros son biodegradables a temperaturas ambiente (es decir, son "compostables en frío") en condiciones terrestres y marinas. Sin embargo, el PBS se degrada más lentamente en comparación con el PBSA. Además, se sabe el PBS y el PBSA se biodegradan más lentamente que los PHAs, que también son compostables en frío.

De los dos polímeros de diácidos/diol, el PBS tiene la cristalinidad superior, y es más adecuado para aplicaciones de moldeo, mientras que el PBSA es más blando y tiene una cristalinidad inferior, lo que es más adecuado para aplicaciones a películas. Ambos polímeros tienen una temperatura de transición vítrea baja (por debajo de cero) (PBS $T_g \sim -10^\circ\text{C}$; PBSA $T_g \sim -45^\circ\text{C}$), y sus temperaturas de procesamiento se solapan con PHAs y reciclados de PVC (PBS $T_m \sim 120^\circ\text{C}$; PBSA $T_m \sim 114^\circ\text{C}$). Debido a sus bajos valores de T_g , el PBS y el PBSA se han usado como modificadores unidos para otros polímeros biodegradables tales como PLA (Pat. EE. UU. N° 5883199) y PHAs (Pat. EE. UU. N° 8524856).

Otro tipo de poliéster alifático se produce mediante polimerización con apertura de anillo catalizada (ROP) de lactonas. Uno de estos polímeros es poli(e-caprolactona) que se obtiene generalmente mediante la ROP de e-caprolactona en presencia de isopropóxido de aluminio. La PCL se usa ampliamente como un plastificante sólido de PVC o para aplicaciones a poliuretanos. Pero también encuentra algunas aplicaciones basadas en su carácter biodegradable en dominios tales como la liberación controlada de fármacos, envases compostables blandos, por nombrar unos pocos. Diferentes clases comerciales son producidas por Solvay (CAPA®) o por Union Carbide (Tone®). La PCL tiene una T_g muy baja (-61°C) y un punto de fusión bajo (65°C), que podrían ser un hándicap en algunas aplicaciones. Por lo tanto, generalmente, la PCL generalmente está unida o modificada (p. ej., copolimerización, reticulación).

Aditivos de poliéster alifático/aromático

Los poliésteres aromáticos se pueden sintetizar mediante la policondensación de dioles alifáticos y ácidos dicarboxílicos aromáticos. El anillo aromático es resistente a la hidrólisis, evitando la biodegradabilidad. El poli(tereftalato de etileno) (PET) y el poli(tereftalato de butileno) (PBT) se forman mediante la policondensación de glicoles alifáticos y ácido tereftálico. La biodegradabilidad de los poliésteres aromáticos se puede modificar mediante la adición de monómeros que no sean resistentes a la hidrólisis, grupos diol alifático o diácido. La adición de estos monómeros sensibles a la hidrólisis crea centros químicamente vulnerables para que se produzca la hidrólisis a lo largo de la cadena del esqueleto polimérico.

Los poliésteres aromáticos-alifáticos también se pueden elaborar mediante policondensación de dioles alifáticos, pero con una mezcla de ácidos dicarboxílicos aromáticos y alifáticos. A modo de ejemplo, la modificación de PBT mediante la adición de ácidos dicarboxílicos alifáticos puede producir poli(succinato-tereftalato de butileno) (PBST) (butanodiol como el diol alifático y ácido succínico y tereftálico). Otro ejemplo es la familia de poliésteres vendida bajo el nombre comercial BIOMAX® (DuPont), cuyos miembros se polimerizan a partir de PET y una variedad de monómeros de ácido alifático tales como glutarato de dimetilo y dietilenglicol. En la síntesis de poli(adipato-tereftalato de butileno) (PBAT), el butanodiol es el diol, y los ácidos son ácidos adipico y tereftálico. Ejemplos comerciales incluyen ECOFLEX® (BASF), ENPOL® (Samsung Fine Chemicals.) y EASTAR BIO® (Eastman). ECOFLEX® tiene una temperatura de fusión (T_m) de aproximadamente 110°C a aproximadamente 120°C, según se mide mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC). Otro ejemplo es el poli(adipato-tereftalato de tetrametileno) (PTMAT) que se sintetiza a partir de tetrametilenglicol y ácidos adipico y tereftálico. El poliéster aromático-alifático biodegradable puede ser un copoliéster. También puede ser él mismo una unión de estos poliésteres o copoliésteres

Otros aditivos

En ciertas realizaciones, se añaden diversos aditivos a las composiciones. Ejemplos de estos aditivos incluyen, pero no se limitan a, antioxidantes, compatibilizadores, estabilizadores térmicos y UV, cargas inorgánicas (talco, carbonato cálcico) y orgánicas, plastificantes, promotores de la fusión (polietileno oxidado), lubricantes internos y externos, adyuvantes de procesamiento, antiestáticos, pirorretardantes, asistentes de la fusión o la gelificación (polímeros y copolímeros de metacrilato de metilo), agentes reductores del momento de torsión, compuestos eliminadores, agentes de refuerzo, modificadores frente a los impactos (poliacrilatos, PE clorado), agentes de soplado, pigmentos, agentes de nucleación que típicamente no son necesarios en las composiciones de la invención, agentes antideslizantes, agentes antibloqueo y eliminadores de radicales.

Termoestabilizantes

La degradación térmica de sistemas poliméricos de PVC está gobernada por las siguientes reacciones de degradación: deshidrocloración, autooxidación, escisión y reticulación mecánica/química de cadenas. En aplicaciones comerciales, estos mecanismos de degradación se controlan mediante la adición de termoestabilizantes que comúnmente están compuestos por sales orgánicas que contienen Na, K, Ca, Ba o Zn metálicos. En presencia de polihidroxialcanoatos, tales como poli-3-hidroxi-butirato, poli-4-hidroxi-butirato o sus copolímeros, estos termoestabilizantes podrían acelerar la degradación térmica de los propios polímeros de PHA y por lo tanto típicamente se debe tener cuidado en elegir los estabilizantes apropiados que simultáneamente minimizarán la degradación del reciclado de PVC pero no acelerarán la degradación térmica del PHA.

Termoestabilizantes de PVC que evitan la reacción de deshidrocloración incluyen las sales de cationes metálicos fuertemente o moderadamente básicos tales como Na, K, Ca, Ba, Sr, Mg, Pb. Se combinan adicionalmente con sales metálicas primarias, tales como Zn, que participan en las reacciones de desplazamiento de cloro. Combinaciones adecuadas de estabilizantes metálicos mixtos incluyen Ba/Zn o Ca/Ba/Zn que se ha mostrado que proporcionan buena estabilización global, color inicial y termoestabilidad a largo plazo del PVC. Las relaciones de cationes Ba/Zn en las mezclas de sales podrían estar en el intervalo de aproximadamente 1:1 a aproximadamente 10:1 y preferiblemente de aproximadamente 3:1 a aproximadamente 8:1, más preferiblemente de aproximadamente 3,5:1 y 4:1 o 5:1 a 6:1. Termoestabilizantes comerciales útiles en la invención descrita incluyen el termoestabilizante MARK® 4781a (Galata Chemicals) y el termoestabilizante PLASTISTAB™ 2442 (AM Stabilizers) y similares.

Las mezclas de sales también contienen un grupo aniónico que comprende dos tipos diferentes de grupos ácido carboxílico. Uno de los tipos consiste en uno o más aniones seleccionados del grupo de ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados lineales o ramificados. Los ácidos carboxílicos más preferidos son ácido oleico, ácido neodecanoico e isómeros de ácido octanoico, tales como hexanoato de 2-etilo. El segundo tipo de anión consiste en uno o más ácidos carboxílicos aromáticos. Los ácidos carboxílicos aromáticos son moléculas que contienen un anillo fenílico al que está ligado directamente o indirectamente el resto carboxílico a través de un puente de alquileo saturado o insaturado; el anillo fenílico puede estar sustituido adicionalmente con uno o más grupos alquilo. Los ácidos carboxílicos aromáticos preferidos son derivados sustituidos de ácido benzoico; los ácidos carboxílicos aromáticos más preferidos, y en particular ácido isopropilbenzoico, ácido 4-etilbenzoico, 2-metilbenzoico, ácido 3-metilbenzoico, ácido 4-metilbenzoico, ácido 3,4-dimetilbenzoico y ácido 2,4,6-trimetilbenzoico. La presencia de ácidos carboxílicos aromáticos es muy importante debido a que sus sales mejoran el color inicial de las formulaciones de PVC durante el

procesamiento sin afectar a la transparencia. Opcionalmente, se pueden añadir a los termoestabilizantes uno o más coestabilizantes, tales como β -dicetonas y dihidropiridinas, soluciones de carboxilato bórico/carbonato bórico (bario sobreestequiométrico véase la Pat. de EE. UU. N° 5656202), sales de cinc de ácidos carboxílicos alifáticos (para tener más flexibilidad en la relación Ba/Zn), derivados orgánicos de fósforo e hidrocarburos de alto punto de ebullición y plastificantes usados como diluyentes.

Los termoestabilizantes de PVC líquidos están comprendidos generalmente por a) una mezcla de sales de bario y cinc de uno o más ácidos carboxílicos alifáticos saturados o insaturados lineales o ramificados que contienen de 6 a 20 átomos de carbono y de uno o más ácidos aromáticos que contienen de 8 a 10 átomos de carbono, en donde la relación en peso de sales de ácidos alifáticos a sales de ácidos aromáticos es superior a 3:1 y b) uno o más fosfitos orgánicos de la fórmula $R^1OP(OR^2)OR^3$ en la que R^1 , R^2 y R^3 son iguales o diferentes y cada uno es un grupo alquilo que contiene de 6 a 15 átomos de carbono o un grupo fenilo o alquilarilo C10-C20. Estos tipos de estabilizantes se describen en la Solicitud de Patente de EE. UU. N° 2294122, la Patente Europea N° 0792317, la Pat. EE. UU. N° 58800189 y la Solicitud de Patente Internacional N° WO201000734A1. Se ha encontrado que los estabilizantes de tipo líquido muestran el mejor comportamiento de termoestabilidad en uniones de PVC/ aditivos de poliéster, especialmente cuando se combinan con termoestabilizantes secundarios tales como plastificantes, antioxidantes y lubricantes que ayudan a evitar la degradación termooxidativa. Otro tipo de estabilizante metálico mixto se describe en la Solicitud de Patente Europea N° 0849314 A1 que consiste en (A) de aproximadamente 10 a aproximadamente 40 partes en peso de un carboxilato de cinc; (B) de aproximadamente 50 a aproximadamente 80 partes en peso de un éster alquílico de ácido tiodipropiónico; y (C) de aproximadamente 5 a aproximadamente 20 partes en peso de un antioxidante fenólico.

Otros termoestabilizantes de PVC importantes que se pueden usar en uniones de PVC/PHA incluyen álcalis suaves tales como carbonato sódico; diversos compuestos orgánicos libres de metal tales como los polioles, p. ej. manitol, sorbitol, glicerol y pentaeritritol; 1,2-epóxidos, p. ej. epóxido de aceite de habas de soja, epoxiestearato de isoocitilo y el éter diglicídico de 2,2-bis(p-hidroxifenil)propano; compuestos nitrogenados tales como fenilurea, N,N'-difeniltiourea y 2-fenilindol; mercapturos de organoestaño (Patente de EE. UU. N° 2.641.588); mercaptoésteres y tioglucolatos que según se informa imparten estabilización multifuncional (Pat. Europea N° 0813572); dicetonas complejadas con sales metálicas de ácidos orgánicos tales como benzoato cálcico, 1,3-difenilpropano-1,3-dionato (Pat. Europea N° 1517878); compuestos de alquilestaño como los descritos en la Solicitud de Patente Europea N° 1877413.

También se sabe que coestabilizantes tales como fosfitos orgánicos imparten termoestabilidad a polímeros que contienen cloro y también pueden ser adecuados para uniones de PVC/PHA. Estos incluyen triésteres de ácido fosfórico tales como fosfito de triocitilo, tridecilo, tridodecilo, tritridecilo, tripentadecilo, trioleilo, triestearilo, trifenilo, tricresilo, tris(nonilfenilo), tris(2,4-terc-butilfenilo) y triciclohexilo (Pat. Internacional N° WO2005019323); composiciones de fosfito que comprenden al menos dos de un fosfito de tris(dibutilarilo), un fosfito de tris(monobutilarilo), un fosfito de bis(dibutilaril)monobutilarilo y un fosfito de bis(monobutilaril)dibutilarilo (Patente de EE. UU. N° 8008384); mezclas de fosfitos con aminas para hacerlas hidrolíticamente estables (Solicitud de Patente Europea N° 2459575).

Plastificantes, antioxidantes, tensioactivos, lubricantes

En los sistemas poliméricos de la presente invención, se pueden usar plastificantes para cambiar la temperatura de transición vítrea y el módulo de la composición, pero también se pueden usar tensioactivos. También se pueden usar lubricantes, p. ej., en aplicaciones de moldeo por inyección. Por lo tanto, se pueden incluir plastificantes, tensioactivos y lubricantes en la formulación de PVC global.

Un plastificante es una sustancia que se añade a PVC a fin de mejorar su capacidad de procesamiento, flexibilidad y capacidad de estiramiento. También puede disminuir la viscosidad en estado fundido durante el procesamiento y reducir la temperatura de transición vítrea (T_g) así como el módulo elástico sin alterar el carácter químico fundamental del PVC. No existe un límite superior estequiométrico para la cantidad de plastificante que puede ser recogida por el PVC. Por lo tanto, esto permite a un procesador formar productos con una amplia variedad de flexibilidad y adaptar el producto de PVC a la aplicación. Los principales factores que influyen en la elección del plastificante incluyen el coste, la compatibilidad y la permanencia (migración, volatilidad y resistencia a la extracción) del PVC en la formulación de PVC.

Los tipos de plastificante se clasifican según su función particular: primarios (buena compatibilidad con PVC; deben gelificar rápidamente el PVC bajo las temperaturas de procesamiento habituales), secundarios (poder de gelificación inferior y compatibilidad limitada con PVC), extendedores (gelifican el PVC escasamente; usados como diluyente para el plastificante primario), universales, de alta temperatura, de baja temperatura, de fusión rápida, no migratorios o de baja viscosidad. Habitualmente, los plastificantes se usan en combinación. En general, la compatibilidad de los aditivos de PVC comunes capaces de plastificación, lubricación, estabilización y su nivel habitual de adición en composiciones de PVC disminuyen según se muestra en la siguiente secuencia:

Plastificantes primarios > plastificantes secundarios y extendedores > modificadores frente a los impactos y adyuvantes de procesamiento > estabilizantes y lubricantes

Los plastificantes bien pueden ser de base petrolífera y/o bien pueden ser de base biológica. Ejemplos de plastificantes incluyen compuestos ftálicos (incluyendo, pero no limitados a, ftalato de dimetilo, ftalato de dietilo, ftalato de dibutilo, ftalato de dihexilo, ftalato de di-n-octilo, ftalato de di-2-etilhexilo, ftalato de diisooctilo, ftalato de dicapriilo, ftalato de dinonilo, ftalato de diisononilo, ftalato de didecilo, ftalato de diundecilo, ftalato de dilaurilo, ftalato de ditridecilo, ftalato de dibencilo, ftalato de dicitlohexilo, ftalato de butilbencilo, ftalato de octildecilo, ftalato de butiloctilo, ftalato de octilbencilo, ftalato de n-hexil-n-decilo, ftalato de n-octilo y ftalato de n-decilo), compuestos fosfóricos (incluyendo, pero no limitados a, fosfato de tricresilo, fosfato de trioctilo, fosfato de trifenilo, fosfato de octildifenilo, fosfato de cresildifenilo y fosfato de tricloroetilo), compuestos adípicos (incluyendo, pero no limitados a, adipato de dibutoxiatoxietilo (DBEEA), adipato de dioctilo, adipato de diisooctilo, adipato de di-n-octilo, adipato de didecilo, adipato de diisodecilo, adipato de n-octil-n-decilo, adipato de n-heptilo, adipato de diisononilo y adipato de n-nonilo), compuestos sebácidos (incluyendo, pero no limitados a, sebacato de dibutilo, sebacato de dioctilo, sebacato de diisooctilo y sebacato de butilbencilo), compuestos acelaicos, compuestos cítricos (incluyendo, pero no limitados a, citrato de trietilo, citrato de acetiltriectilo, citrato de tributilo, citrato de acetiltributilo y citrato de acetiltriectilo), compuestos glicólicos (incluyendo, pero no limitados a, glicolato de metilftaliletilo, glicolato de etilftaliletilo y glicolato de butilftaliletilo), compuestos trimelíticos (incluyendo, pero no limitados a, trimelitato de trioctilo y trimelitato de tri-n-octil-n-decilo), compuestos isómeros ftálicos (incluyendo, pero no limitados a, isoftalato de dioctilo y tereftalato de dioctilo), compuestos ricinoleicos (incluyendo, pero no limitados a, ricinoleato de metilacetilo y ricinoleato de butilacetilo), compuestos de poliéster (incluyendo, pero no limitados a productos de reacción de dioles seleccionados de butanodiol, etilenglicol, propano-1,2-diol, propano-1,3-diol, polietilenglicol, glicerol, diácidos seleccionados de ácido adípico, ácido succínico, anhídrido succínico e hidroxiácidos tales como ácido hidroxiesteárico, aceite de habas de soja epoxidado, parafinas cloradas, ésteres de ácidos grasos clorados, compuestos de ácido graso, aceites vegetales, pigmentos y compuestos acrílicos. Los plastificantes se pueden usar bien solos, respectivamente, o bien en combinaciones entre sí.

En ciertas realizaciones, las composiciones y los métodos de la invención incluyen uno o más antioxidantes. Los antioxidantes funcionan como termoestabilizantes secundarios para las uniones de PVC/aditivo de poliéster e incluyen compuestos tales como monofenoles alquilados, p. ej., 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol; alquiltiometilfenoles, p. ej., 2,4-dioctiltiometil-6-terc-butilfenol; hidroquinonas alquiladas, p. ej., 2,6-di-terc-butil-4-metoxifenol; éteres tiodifenílicos hidroxilados, p. ej., 2,2'-tiobis(6-terc-butil-4-metilfenol); alquilidibisfenoles, p. ej., 2,2'-metilbis(6-terc-butil-4-metilfenol); compuestos bencílicos, p. ej., éter 3,5,3',5'-tetra-terc-butil-4,4'-dihidroxidibencílico; malonatos hidroxibencilados, p. ej., 2,2-bis(3,5-di-terc-butil-2-hidroxibencil)malonato de dioctadecilo; compuestos aromáticos hidroxibencílicos, p. ej., 1,3,5-tris(3,5-di-terc-butil-4-hidroxibencil)-2,4,6-trimetilbenceno; compuestos de triazina, p. ej., 2,4-bis(octilmercapto-6-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxianilino)-1,3,5-triazina; fosfonatos y fosfonitos, p. ej., 2,5-di-terc-butil-4-hidroxibencilfosfonato de dimetilo; acilaminofenoles, p. ej., 4-hidroxilauranilida; ésteres de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionico, ácido β -(5-terc-butil-4-hidroxi-3-metilfenil)propionico, ácido P-(3,5-diciclohexil-4-hidroxifenil)propionico; ésteres de ácido 3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilacético con alcoholes mono- o polihidroxilados; amidas de ácido β -(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propiónico, p. ej. N,N'-bis(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenilpropionil)hexametildiamina, vitamina E (tocoferol) y derivados de los precedentes. También se pueden usar mezclas de los antioxidantes.

En ciertas realizaciones, las composiciones y los métodos de la invención incluyen uno o más tensioactivos. Los tensioactivos se usan generalmente para desempolvar, lubricar, reducir la tensión superficial y/o densificar. Ejemplos de tensioactivos incluyen, pero no se limitan a, aceite mineral, aceite de ricino y aceite de soja. Un tensioactivo de aceite mineral es Drakeol 34, disponible de Penreco (Dickinson, Texas, EE. UU. de A.). Los tensioactivos sólidos Maxspere W-6000 y W-3000 están disponibles de Chemax Polymer Additives (Piedmont, Carolina del Sur, EE. UU. de A.). Se pueden usar tensioactivos iónicos con valores del HLB que varían de aproximadamente 2 a aproximadamente 16, siendo ejemplos TWEEN®-20, TWEEN®-65, SPAN®-40 y SPAN®-85.

Tensioactivos aniónicos incluyen: ácidos carboxílicos alifáticos tales como ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido esteárico y ácido oleico; jabones de ácido graso tales como sales sódicas o sales potásicas de los ácidos carboxílicos alifáticos anteriores; sales de N-acil-N-metilglicina, sales de N-acil-N-metil-beta-alanina, sales de ácido N-acilglutámico, sales de ácido carboxílico de éteres alquílicos de polioxi-etileno, péptidos acilados, sales de ácidos alquilbencenosulfónicos, sales de ácidos alquilnaftalenosulfónicos, productos de condensación de ácido naftalenosulfónico-formalina, productos de condensación de sales de ácido melaminosulfónico-formalina, sales de ésteres de ácidos dialquilsulfosuccínicos, disales de alquilsulfosuccinatos, disales de ácidos polioxi-etilenaquilsulfosuccínicos, sales de ácidos alquilsulfoacéticos, (sales de ácidos alfa-olefinosulfónicos, sales de N-acilmetiltaurina, dimetil-5-sulfoisofalato sódico, aceite sulfatado, sales de ésteres de ácidos alcohol(superior)-sulfónicos, sales de ácido sulfúrico de éteres alquílicos de polioxi-etileno, etoxisulfatos de alcoholes superiores secundarios, sales de ácido sulfúrico de éteres alquilfenílicos de polioxi-etileno, monoglisulfato, sales de ésteres de ácido sulfúrico de alquilolamida de ácido graso, sales de ácido fosfórico de éteres alquílicos de polioxi-etileno, sales de ácido fosfórico de éteres alquilfenílicos de polioxi-etileno, sales de ácidos alquilfosfóricos, (óxido de alquilamina)-bistridecilsulfosuccinatos sódicos, dioctilsulfosuccinato sódico, dihexilsulfosuccinato sódico, dicitlohexilsulfosuccinato sódico, diamilsulfosuccinato sódico, diisobutilsulfosuccinato sódico, alquilaminoguanidinopolioxi-etanol, semiésteres de sulfosuccinato disódico y alcohol etoxilado, semiésteres de sulfosuccinato disódico y nonilfenol etoxilado, isodecilsulfosuccinato disódico, N-octadecilsulfosuccinamida disódica, N-(1,2-dicarboxietil)-N-octadecilsulfosuccinamida tetrasódica, (óxido de mono- o didodecildifenilo)-disulfonatos disódicos,

diisopropilnaftalenosulfonato sódico y productos condensados neutralizados procedentes de naftalenosulfonato sódico.

5 En la industria del procesamiento de PVC, el uso de lubricantes es esencial especialmente para aplicaciones a PVC rígido. Los lubricantes influyen en el modo en el que el PVC se funde y fluye durante el procesamiento. Varios parámetros como el consumo de energía (momento de torsión) del equipo de procesamiento, la presión de fusión o en la boquilla en la máquina, la productividad, la dispersión de cargas y pigmentos, la fusión o gelificación del PVC, el brillo de la pieza etc. están directamente afectados por la selección, la combinación y la concentración de los lubricantes en una formulación de PVC. Los lubricantes que se añaden a formulaciones de PVC rígido, semirrígido o flexible funcionan clásicamente de dos modos: bien externamente o bien internamente. Los lubricantes externos reducen la fricción entre la masa fundida de polímero y las superficies metálicas calientes durante el procesamiento. Típicamente, estos tienen baja compatibilidad con PVC y por lo tanto migran a las superficies metálicas para crear una capa de liberación de metal (efecto deslizante). Los efectos sobre el procesamiento incluyen un tiempo de fusión incrementado (p. ej., el tiempo hasta alcanza la torsión máxima), momento de torsión máximo reducido (debido a la disminución en la fricción externa) y una caída en la contrapresión. Ejemplos de lubricantes de baja compatibilidad/externos incluyen ceras parafínicas y polietilénicas, aceites parafínicos, aceite de soja epoxidado y otros aceites vegetales, en combinación con estearatos y ácidos grasos C₁₆-C₁₈.

20 Los lubricantes internos típicos reducen las fuerzas de fricción dentro de la matriz polimérica y al hacerlo disminuyen la viscosidad efectiva de la masa fundida. Estos son más compatibles, tienen una polaridad superior y por lo tanto son más solubles con PVC. Durante el procesamiento, el momento de torsión se reduce significativamente (como consecuencia de la caída en la viscosidad de la masa fundida) con poco o ningún efecto sobre el tiempo de fusión. Ejemplos de lubricantes de alta compatibilidad e internos son ésteres parciales de glicerol, ésteres de lignito y jabones metálicos tales como estearato cálcico.

25 Al descargar su función principal, los lubricantes también afectan a la termoestabilidad de una composición de PVC al disminuir la acumulación de calor por fricción y la viscosidad en estado fundido y de ahí la temperatura de procesamiento efectiva, así como limitar el contacto directo entre el aceite de base y superficies metálicas calientes mientras que simultáneamente se previene la formación de depósitos estancados. Los lubricantes reducen el ámbito para la degradación térmica inmediata del PVC al procesar y limitar su historia térmica. El primero de estos dos efectos es equivalente a mejorar la termoestabilidad a corto plazo y el segundo un factor que potencia la estabilidad a largo plazo de la composición. La adición de lubricantes externos al PVC se realiza a niveles muy inferiores tales como 0,05-0,3 pph. Para los lubricantes internos, los niveles de adición generalmente son superiores a 0,3-1 pph.

35 Un sistema lubricante bien equilibrado da como resultado agregaciones a la extrusora deseables, altas productividades, buen control dimensional y buenas propiedades físicas del producto acabado. Un sistema lubricante desequilibrado puede dar como resultado bajas productividades, agregaciones a la extrusora y temperaturas del cuerpo altas o bajas, superficies rugosas, baja resistencia a los impactos y desgarramientos o huecos de las paredes intermedias y escaso control dimensional.

40 Si se desea, se añade un agente de nucleación opcional a las composiciones de la invención para ayudar en su cristalización si es necesario. Los agentes de nucleación para diversos polímeros son sustancias simples, compuestos metálicos incluyendo óxidos compuestos, por ejemplo, negro de carbono, carbonato cálcico, ácido silícico y sales sintetizados, sílice, blanco de cinc, arcilla, caolín, carbonato magnésico básico, mica, talco, cuarzo en polvo, diatomita, dolomita en polvo, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio, sulfato bórico, sulfato cálcico, alúmina, silicato cálcico, sales metálicas de organofosfatos, y nitruro de boro, ácido cianúrico y similares.

Promotores de la fusión

50 Los promotores de la fusión son compuestos de alto peso molecular que cuando se añaden en pequeñas cantidades mejoran las características de procesamiento de los PVCs al acelerar la fusión o gelificación del PVC así como mejoran las propiedades reológicas y mecánicas de los productos de PVC finales. De forma similar al efecto con adyuvantes del procesamiento de tipo lubricante, los promotores de la fusión se formulan típicamente con PVC para mejorar su fluidez, p. ej. para disminuir el tiempo de fusión y disminuir el tiempo de procesamiento global requerido. Normalmente, son compuestos poliméricos de alto peso molecular que son muy compatibles con PVC que cuando se añaden tienden a potenciar la adherencia a las paredes del PVC durante el procesamiento mecánico. El mecanismo de adherir el PVC a las paredes implica un incremento en el coeficiente de fricción entre los propios granos de PVC así como entre los granos de PVC y las superficies metálicas calientes de la maquinaria de procesamiento. El incremento de la fricción provoca la formación de patrones de flujo de cizalladura lo que da como resultado tiempos de permanencia más prolongados de la masa fundida de PVC cerca de las paredes lo que genera estreses de cizalladura térmica superiores que mejoran el comportamiento de fusión del PVC. Los promotores de la fusión típicos están compuestos por polímeros o copolímeros acrílicos tales como metacrilato de metilo, metacrilato de metilo-co-acrilato de etilo, metacrilato de metilo-co-acrilato de butilo. Proveedores comerciales de promotores de la fusión incluyen Dow (PARALOID®) y Arkema (PLASTISTRENGTH®).

Cargas

En la industria de los cables, el objetivo es obtener las características y propiedades mecánicas necesarias del producto de PVC tan económicamente como sea posible. Por lo tanto, el contraste con la mayoría de los otros termoplásticos, las cargas en el PVC se emplean generalmente para reducir el coste de los productos finales (extendedores). La aplicación más importante para las cargas es en formulaciones de PVC plastificado. Las cargas están compuestas habitualmente por componentes inorgánicos inertes (minerales, vidrio o materiales cerámicos) que se denominan "no reforzadoras" si su papel es simplemente reducir el coste e incrementar la rigidez del PVC. Las cargas se denominan "reforzadoras" en los casos en los que tienen un efecto favorable sobre la resistencia mecánica del PVC. El grado de adherencia entre la carga y una matriz polimérica y la conformación de la carga determinan a menudo la diferencia entre cargas no reforzadoras y reforzadoras. Generalmente, las cargas poseen resistencia química y a la temperatura de modo que no se ven afectadas por el procesamiento con polímeros de PVC rígidos, semirrígidos o flexibles. Cuando se añaden cargas al PVC, el objetivo durante el procesamiento es dispersar homogéneamente la carga en la matriz polimérica para formar una fase inorgánica discreta. Cargas típicas usadas para fabricar productos de PVC incluyen carbonatos cálcicos naturales, caolín, silicatos, hidróxido de aluminio, dolomita, ferrita bárica y talco para PVC plastificado; carbonato cálcico natural y precipitado, fibras de vidrio, harina de madera y talco para PVC rígido. Otras cargas que se pueden formular con PVC incluyen negro de carbono, fibras de carbono, trihidrato de aluminio, wollastonita, fibras de vidrio, nanoarcilla, almidón (cristalino y amorfo), sulfato cálcico, esferas de vidrio, mica, sílice, feldespato, nefelina, grafito, nitruro de boro, carburo de silicio, nitruro de silicio, óxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de hierro, óxido de magnesio u óxido de circonio

Propiedades reológicas del PVC

El reómetro de torsión es ampliamente usado para caracterizar las propiedades de fusión de composiciones de PVC. Consiste en una cámara de mezcladura calentada termostáticamente que aloja dos rotores montados en un cabezal de medida y accionados por un motor de velocidad variable. El instrumento está equipado para la medida continua del momento de torsión sobre los rotores (que es una función de la resistencia de la composición de PVC a la acción de mezcladura). El procedimiento de prueba implica la compactación del material de prueba hasta un volumen fijado, seguido por mezcladura y calentamiento. La cantidad de trabajo que se introduce en el material está indicada por el momento de torsión necesario para hacer girar las paletas mezcladoras. La cantidad de calor transferida al material es principalmente una función de las temperaturas del material y el cuenco del reómetro.

Durante una medida del momento de torsión frente al tiempo, inicialmente el PVC se compacta totalmente provocando valores del momento de torsión iniciales altos que disminuyen rápidamente a medida que los granos de resina se compactan en partículas menores. Este nivel del momento de torsión de compactación continúa a medida que se genera calor de fricción y el calor se transfiere desde el cuenco hasta que la temperatura del material alcanza un punto en el que los aglomerados de partículas primarias se empiezan a pegar entre sí iniciando un incremento en el momento de torsión. Este proceso de pegado de partículas entre sí se denomina fusión o gelificación y el tiempo para alcanzar el valor máximo del momento de torsión de llama el tiempo de fusión. Después de que se produzca la fusión, la temperatura de la mezcla continúa incrementándose mientras el momento de torsión disminuye y el material está entonces en la fase fundida. Obtener una cantidad de fusión adecuada en el producto final es muy importante para asegurar un buen comportamiento hidrostático y frente a los impactos.

Durante el procesamiento por extrusión del PVC, también sufre un proceso de fusión en múltiples fases por el que el PVC se calienta y se comprime eliminando en primer lugar el espacio libre entre los granos de PVC y a continuación los aglomerados de partículas primarias y finalmente las propias partículas primarias. La fusión entre partículas se inicia a medida que se incrementa la temperatura de fusión. Finalmente, a medida que se incrementa la cantidad de estrés por cizalladura, las partículas primarias sufren una elongación en la dirección de la cizalladura aplicada. Se producen variaciones de este mecanismo con diferentes extrusoras que imparten diferentes cantidades de cizalladura al compuesto durante las fases iniciales de fusión. El objetivo de la extrusión es aportar una masa fundida, a una temperatura y grados de fusión adecuados, a la boquilla.

Aplicación de las composiciones

El PVC y los sistemas poliméricos/las composiciones descritos en la presente se pueden usar para muchas aplicaciones, incluyendo, pero no limitadas a, materiales de construcción (p. ej., tuberías, tubos, revestimientos) y también aplicaciones médicas (p. ej. tubos o bolsas para el almacenamiento de líquidos).

Para la fabricación de artículos útiles, las composiciones descritas en la presente se procesan preferiblemente a temperatura por encima del punto de fusión cristalino de los polímeros, pero por debajo del punto de descomposición de cualquiera de los ingredientes (p. ej., los aditivos descritos anteriormente, con la excepción de algunos agentes de ramificación) de la composición polimérica. Mientras está en estado termoplastificado, la composición polimérica se procesa en una conformación deseada, y posteriormente se enfría para fijar la conformación e inducir la cristalización. Estas conformaciones pueden incluir, pero no se limitan a, una fibra, un filamento, una película, una lámina, una barra, un tubo, una botella u otra conformación. Este procesamiento se realiza usando cualquier técnica conocida en la

especialidad, tal como, pero no limitada a, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado o moldeo por soplado (p. ej., película soplada, soplado de espuma), calandrado, moldeo rotativo, colada (p. ej., lámina colada, película colada) o termoformación. La termoformación es un procedimiento que usa películas o láminas de material termoplástico. La composición polimérica se procesa en una película o lámina. A continuación, la lámina de polímero se introduce en un horno y se calienta. Cuando está suficientemente blanda para ser formada, se transfiere a un molde y se forma en una conformación.

Durante la termoformación, cuando se alcanza el punto de reblandecimiento de un polímero semicristalino, la lámina de polímero empieza a pandearse. Habitualmente, el margen entre el reblandecimiento y el colgamiento es estrecho. Por lo tanto, puede ser difícil mover la lámina de polímero reblandecido hasta el molde con suficiente rapidez. Por lo tanto, la medida del pandeo de una pieza de muestra de polímero cuando está calentada es un modo de medir el tamaño relativo de este margen de procesamiento para la termoformación.

Películas, láminas y cintas

Las composiciones de las invenciones se pueden usar para producir películas, láminas, blísteres, envolturas retráctiles, membranas para tejados, membranas geológicas y cinta con ciertas propiedades y/o características.

Las películas o láminas pueden ser de una sola capa o de múltiples capas. Grosos adecuados incluyen de 0,005 mm a aproximadamente 0,01 mm, 0,01 mm, 0,02 mm, 0,03 mm, 0,04 mm, 0,05 mm, 0,06 mm, 0,07 mm, 0,08 mm, 0,09 mm o 0,1 mm. La película o lámina puede ser ópticamente transparente u opaca. Las películas y láminas se pueden procesar adicionalmente como cintas. Las cintas pueden incluir opcionalmente una capa adhesiva sobre una o ambas caras. También se incluyen estratificados.

Otras aplicaciones

Las composiciones descritas en la presente se pueden procesar en películas de grosor variable, por ejemplo, películas de grosor uniforme que varían de 1-200 micras, por ejemplo, 10-75 micras, de 75 a 150 micras, o de 50-100 micras. Adicionalmente, se pueden apilar capas de película para formar películas de múltiples capas de grosos iguales o variables o composiciones de composiciones iguales o variables.

El moldeo por soplado, que es similar a la termoformación y se usa para producir productos de embutición profunda tales como botellas y productos similares con interiores profundos, también se beneficia de la elasticidad y la resistencia de la masa fundida incrementadas y el pandeo reducido de las composiciones poliméricas descritas en la presente.

Las composiciones descritas en la presente se proporcionan en cualquier forma adecuada conveniente para una aplicación pretendida. Por ejemplo, la composición se proporciona en pellas para la producción posterior de películas, revestimientos, artículos moldeados u otros artículos o las películas, los revestimientos, los artículos moldeados y otros artículos.

Las composiciones poliméricas de la presente invención se pueden usar para crear, sin limitación, una amplia variedad de productos útiles, p. ej., productos automovilísticos, de consumo perdurables, de consumo desechables, de construcción, eléctricos, médicos y de envasado. A modo de ejemplo, las composiciones poliméricas se pueden usar para elaborar, sin limitación, películas (p. ej., películas de envasado, envolturas para balas de heno, película cortada, envoltorios de alimentos, envoltorios de palés, envoltorios protectores para automóviles y electrodomésticos, etc.), bolsas (p. ej., bolsas de basura, bolsas de la compra, bolsas para alimentos, bolsas para compost, etc.), artículos higiénicos (p. ej., pañales, productos de higiene femenina, productos para incontinencia, toallitas desechables, etc.), revestimientos para productos en pellas (p. ej., fertilizante, herbicidas, plaguicidas, semillas, etc., en forma de pellas), envases (incluyendo, pero no limitados a, envases y recipientes para productos de bebida, productos cosméticos, detergentes y productos de limpieza, productos de cuidado personal, productos farmacéuticos y productos para el bienestar), metas, gorras y cierres para golf, soportes y postes agrícolas, revestimientos de papel y cartón (p. ej., para vasos, platos, cajas, etc.), productos termoformados (p. ej., bandejas, recipientes, artículos moldeados, etc.), carcasas (p. ej., para artículos electrónicos, p. ej., teléfonos móviles, receptáculos de PDA, receptáculos de reproductores de música, receptáculos de ordenadores, impresoras, calculadoras, proyectores de LCD, conectores, bandejas para recortes, interruptores, clavijas, y similares), productos de alambre y cable (incluyendo, pero no limitados a, alambre, cable y revestimientos para alambre y cable para vehículos, coches, camiones, aviones, industria aeroespacial, construcción, usos militares, telecomunicaciones, centrales electrotérmicas, energías alternativas y electrónica), productos industriales (tales como, pero no limitados a, recipientes, botellas, bidones, manipulación de materiales, engranajes, cojinetes, juntas y retenes, válvulas, turbinas eólicas y equipos de seguridad), productos para el transporte (tales como, pero no limitados a, repuestos para automóviles, parachoques, juntas para ventanas, paneles de instrumentos, consolas, piezas eléctricas bajo el capó y cubiertas de motores), electrodomésticos y piezas de electrodomésticos (tales como, pero no limitados a, frigoríficos, congeladores, lavadoras, secadoras, tostadoras, batidoras, aspiradoras, cafeteras, y mezcladoras), artículos para el uso en edificación y construcción (tales como, pero no limitados a, vallas, tarimas y barandillas, suelos, cobertura para suelos, tubos y empalmes, costaneras, adornos, ventanas, puertas, molduras y cubiertas de paredes), bienes de consumo y piezas para bienes de consumo (tales

5 como, pero no limitados a, herramientas manuales eléctricas, rastrillos, palas, cortacéspedes, zapatos, botas, palos de golf, cañas de pescar y embarcaciones), equipos sanitarios (incluyendo, pero no limitados a, sillas de ruedas, camas, equipos de prueba, analizadores, material de laboratorio, bolsas colectoras para estoma, conjuntos para infusión intravenosa, cuidado de heridas, aporte de fármacos, inhaladores y envasado). En resumen, los productos poliméricos descritos en la presente se pueden usar para elaborar los artículos elaborados actualmente a partir de polímeros de base petrolífera convencionales.

10 Los ejemplos específicos posteriores se han de considerar meramente ilustrativos y de ningún modo limitativos del resto de la divulgación. Sin más elaboración, se cree que un experto en la especialidad puede, basándose en la descripción de la presente, utilizar la presente invención en toda su extensión. Todas las publicaciones citadas en la presente se incorporan de ese modo mediante referencia en su totalidad.

Ejemplos

Aditivos de poliéster biodegradables

15 Para los siguientes ejemplos, se evaluaron dos polímeros de PHA como aditivos para uniones de PVC rígido. Estas incluían copolímeros de poli-3-hidroxitbutirato-4-hidroxitbutirato en los que el porcentaje de componente de monómero de 4-hidroxitbutirato era bien 10-12% (PHA A) o bien 40-50% en peso (PHA B). Otros materiales de poliéster biodegradables evaluados incluían poli(succinato de butileno) o PBS (S-ENPOL® G4560-ME272, Samsung Fine Chemicals) y poli(adipato-tereftalato de butileno) o PBAT (S-ENPOL® PBG7070, Samsung Fine Chemicals).

Material de poli(cloruro de vinilo)

20 El material de poli(cloruro de vinilo) usado en los ejemplos era PVC 2100 (K=70) de Axiall.

Ejemplo 1 (no según la invención). PVC rígido cargado con talco con aditivos de poliéster PHA A, PBAT o PBS

En este ejemplo, PVC rígido se combina con diversos aditivos de poliéster y se describen el efecto sobre variables de procesamiento tales como el momento de torsión y la presión en la boquilla, así como propiedades mecánicas tales como el módulo de flexión.

25 Se unió PVC con 1 phr de estabilizante de organoestaño MARK® 1900 (Chemtura Corp.) en un mezclador de alta cizalladura. A continuación, esta unión se mezcló con FLEXTALC® 610D (Specialty Minerals) y uno de los adyuvantes de procesamiento de poliéster PHA A, PHA B, PBAT (ENPOL® PBG7070, Samsung Chemicals) o PBS (ENPOL® G4560-ME272) y se alimentaron a una extrusora de doble tornillo de 16 mm Prism. La extrusora se hizo funcionar con un perfil de temperatura de 170°C /175°C /175°C /180°C /180°C /180°C /180°C /180°C /170°C (zonas 1 a 10) a 150 rpm. La velocidad de alimentación estaba entre 1,8 y 2,7 kg (4 y 6 libras)/h. El momento de torsión se midió durante la extrusión de las uniones de PVC y se representa como el porcentaje del resultado del momento de torsión máximo del eje para la extrusora que se presentó como 12 Nm. El extruido se recogió como hebras. Trozos de hebra se moldearon por compresión a 190°C en barras para ASTM. Las barras para ASTM se moldearon y el módulo de flexión se midió por ASTM D-790A. La Tabla 1 muestra un resumen de las formulaciones de PHA A preparadas.

Tabla 1. Resumen de formulaciones de PVC/PHA A. Todas las concentraciones de componentes están en partes por cien (pph) de PVC. También se da posteriormente el porcentaje en peso de talco.

Formulación	1	2	3	4	5	6	7	8
PVC	100	100	100	100	100	100	100	100
Estabilizante	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
PHA A	3	3	3	3	3	5	2	1
Talco	34 (25% p)	26 (20% p)	18 (15% p)	8,3 (7,4% p)	0	34 (25% p)	34 (25% p)	34 (25% p)

40 Se realizaron duplicados de las Formulaciones 1-5 en los que no estaba presente aditivo de poliéster así como en los que el PHA A se sustituía bien por PBAT o bien por PBS.

45 La Figura 1 muestra una gráfica de la presión en la boquilla frente al porcentaje en peso de talco en PVC cuando los aditivos de poliéster individuales se incorporaban cada uno en un nivel de agregación de 3 pph. La gráfica muestra que, con una concentración de talco creciente, la presión en la boquilla durante la extrusión disminuía cuando los aditivos de poliéster PHA A, PBAT o PBS eran parte de la formulación. La disminución en la presión en la boquilla, especialmente a las concentraciones de porcentaje en peso de talco superior con los aditivos de poliéster, representaba una mejora en el procesamiento del PVC que puede conducir a un incremento en las velocidades de

extrusión, una disminución en la degradación térmica y menos desgaste y desgarramiento en las bombas y los engranajes de la extrusora durante el procesamiento.

5 La Figura 2 muestra una gráfica del parámetro de procesamiento de PVC momento de torsión frente a las partes por cien (pph) de PHA A, donde la concentración de talco se fijaba a un valor alto de 25% en peso (34 pph de PVC) en las formulaciones. La gráfica muestra que el PHA A era capaz de reducir significativamente el momento de torsión durante el procesamiento de PVC cuando se añadía en 5 pph con alta concentración de talco.

10 La Figura 3 muestra una gráfica del módulo de flexión del PVC frente a partes por cien de PHA A, donde el porcentaje en peso de talco se fijaba de nuevo en 25% en peso (34 pph de PVC) para todas las muestras. La gráfica muestra que el módulo de flexión para la formulación de PVC alcanzaba un máximo en aproximadamente 1-2 pph de PHA A, indicando que el aditivo PHA A mejoraba el módulo de flexión del PVC. Con concentraciones de talco de 0% y 15% en peso (18 pph), también se encontró que el PHA A mejoraba el módulo a medida que se incrementaba la concentración de PHA A. Los datos para el módulo de flexión frente al % en peso de talco también mostraban que no había una disminución significativa del módulo cuando se añadían PHA A, PBAT o PBS en una concentración de 3 pph.

Ejemplo 2 (no según la invención). PVC rígido cargado con talco con aditivo de poliéster PHA B

Se prepararon uniones de PVC con PHA B según se esboza en el Ejemplo 1 que tenían 25% en peso (34 pph) de talco y 1 pph de estabilizante MARK® 1900 añadidos. Las formulaciones para estas se muestran posteriormente en la Tabla 2.

20 Tabla 2. Resumen de formulaciones de uniones de PVC/PHA B. Las concentraciones para los componentes en las Formulaciones son en partes por cien (pph) de PVC. También se da posteriormente el % en peso de talco.

Formulación	9	10	11	12
PVC	100	100	100	100
Estabilizante	1,0	1,0	1,0	1,0
PHA B	1	2	3	5
Talco	34 (25% p)	34 (25% p)	34 (25% p)	34 (25% p)

25 Muestras de cada formulación se recogieron, se moldearon y se probaron con respecto al módulo de flexión según se esboza en la Ejemplo 1.

30 La Figura 4 compara el cambio en el módulo de flexión con las partes por cien de carga de poliéster (PHA A, PHA B, PBAT y PBS) en PVC. Los resultados muestran que todos los aditivos de poliéster incrementaban el módulo de flexión de la unión de PVC hasta 5 pph de adición. Los datos para el momento de torsión frente al porcentaje en peso de aditivo de poliéster también mostraban que el PBAT incrementaba significativamente el momento de torsión durante el procesamiento de la unión de PVC en 4-5% mientras que PHA A y PHA B tendían a disminuir el valor del momento de torsión a medida que se incrementaba su concentración en la formulación de PVC. El PBS mostraba valores inferiores del momento de torsión en general cuando se añadía al PVC.

Ejemplo 3. Procesamiento de PVC rígido con los aditivos de poliéster PHA A y PHA B

35 En este ejemplo, se prepararon uniones de PVC rígido con la adición de los aditivos de poliéster tanto PHA A como PHA B. Las características de procesamiento de las uniones se evaluaron usando un reómetro de torsión.

40 Las formulaciones de PVC, mostradas en la Tabla 3, se unieron en primer lugar a 2000 rpm en un mezclador de alta velocidad, que generaba calor por cizalladura durante el procedimiento. La resina de PVC se introdujo a temperatura ambiente en el mezclador. En los 3 minutos en los que el calor de cizalladura se acumulaba dentro del mezclador, se introducía estabilizante de organoestaño (MARK® 1900, Chemtura Corp.) a 48,9°C (120°F), seguido por el lubricante (estearato cálcico), cera (polietileno oxidado, Honeywell) y adyuvantes del procesamiento (PHA A y PHA B) a 60-71,1°C (140-150°F). A continuación, las cargas carbonato cálcico (SUPER-PFLEX® 100, Minerals Technologies) y talco (MISTRON® VAPOR R, Imerys) se cargaron al mezclador a 87,8°C (190°F). Todo el procedimiento de unión se completó a una temperatura final de 107,2-112,8°C (225-235°F). Una vez que se preparaban las uniones, se enfriaron hasta temperatura ambiente antes del procesamiento adicional. A continuación, se cargaron aproximadamente 2500 g de cada formulación a un reómetro de torsión Brabender a escala de laboratorio con una paleta de mezcladura en forma de sigma para la evaluación reológica. Para todas las Formulaciones, el Brabender se accionó a 45 rpm y 180°C. El resultado de los datos de procesamiento para cada formulación está en la forma de una gráfica continua de momento de torsión frente al tiempo. A partir de esta gráfica, se registraron el tiempo de fusión, el momento de torsión máximo, el momento de torsión de equilibrio, la temperatura inicial (anterior a la fusión) y la temperatura de fusión más alta.

Tabla 3. Resumen de formulaciones de PVC rígido/aditivo de poliéster y sus resultados para la evaluación reométrica del momento de torsión. Las concentraciones de los componentes son en partes por cien (pph) de PVC. La Formulación 4 no es según la invención.

Formulación	1	2	3	4
PVC	100	100	100	100
PHA A	5	5	5	5
PHA B	4	4	4	4
Estabilizante	1,5	1,5	1,5	1,5
Lubricante	0,70	0,70	0,70	0,70
Cera	0,40	0,40	0,40	0,40
CaCO ₃	22,5	22,5	22,5	22,5
Talco	4,7	19,9	27,8	38,7
Tiempo de Fusión (s)	22	24	27	95
Momento de Torsión Máximo (Nm)	46	46	46	27
Momento de Torsión de Equilibrio (Nm)	19	19	19	16
Temp. anterior a la Fusión (°C)	177	178	178	183
Temp. de Fusión Más Alta (°C)	184	191	191	193

5 Según se muestra en la Tabla 3, el contenido de carga total en las Formulaciones se incrementaba de 27,2 pph (Nº 1) a 61,2 pph (Nº 4). Las partes por cien de aditivos de poliéster de PHA permanecían constantes a 9 pph a través de las Formulaciones Nº 1-4. El tiempo de fusión permanecía bajo para las Formulaciones Nº 1-3, mientras que a la agregación de carga más alta para la Formulación Nº 4, se observaba que el tiempo de fusión se incrementaba mientras que el momento de torsión máximo y el momento de torsión de equilibrio disminuían en comparación con las otras Formulaciones. Esto indicaba que los aditivos PHA A y PHA B a las agregaciones de carga de 27 a 61,2 pph actuaban como adyuvantes de procesamiento de tipo lubricante para formulaciones de uniones de PVC rígido.

Ejemplo 4 (no según la invención). Procesamiento de PVC semirrígido con aditivos de poliéster PHA A y PHA B

15 En este ejemplo, se prepararon formulaciones de PVC semirrígido que contenían los aditivos de poliéster PHA A y B según se describe en el Ejemplo 3 y a continuación se evaluaron usando el reómetro de torsión Brabender. Las condiciones de marcha para el Brabender eran 45 rpm y 190°C. La Tabla 4 muestra un resumen de las formulaciones de PVC semirrígido preparadas y sus resultados reológicos. Nótese que la carga de carbonato cálcico usada en este ejemplo era MAGNUM GLOSS® M (Mississippi Lime).

20 Tabla 4. Resumen de las formulaciones y resultados reológicos para uniones de PVC semirrígido/aditivo de poliéster. Las concentraciones de los componentes están en partes por cien (pph) de PVC.

Formulación	5	6
PVC	100	100
PHA A	5	5
PHA B	8	8,4
Estabilizante	1,4	1,4
Cera	1,0	1,0
CaCO ₃	35	35
Talco	26	35
Tiempo de Fusión (s)	70	115
Momento de Torsión Máximo (Nm)	28	27
Momento de Torsión de Equilibrio (Nm)	16	11
Temp. anterior a la Fusión (°C)	188	189
Temp. de Fusión Más Alta (°C)	196	213

Los resultados mostrados en la Tabla 4 son similares a los de la Tabla 3 en que la agregación de carga se incrementaba en las formulaciones de PVC semirrígido, el tiempo de fusión se incrementaba mientras que el momento de torsión máximo y el momento de torsión en equilibrio disminuían. Estos resultados indican que uno de los muchos comportamientos que son exhibidos por los aditivos de poliéster de PHA puede ser como adyuvantes de procesamiento de tipo lubricante para materiales de PVC semirrígido.

Ejemplo 5 (no según la invención). Procesamiento de PVC flexible con aditivos de poliéster PHA A y PHA B

En este ejemplo, se añaden PHA A y PHA B a una formulación de PVC flexible con un contenido de carga que varía de 39,9-72 pph de PVC a fin de evaluar su efecto sobre las condiciones de procesamiento de PVC, así como la estabilidad térmica durante el procedimiento y las propiedades mecánicas finales del PVC flexible. Se incluye en este ejemplo una Formulación comparativa (Nº 9) que se preparaba con un aditivo de copolímero de acrilato comercial (ELVALOY®, Dupont™) usado para mejorar el comportamiento de las propiedades mecánicas de PVC flexible. Se incluían como componentes en las formulaciones de PVC flexible CITROFLEX® A4 (plastificante, Vertellus), IRGANOX® (antioxidante, BASF), FLEXTALC® 610D (Specialty Minerals), SUPER® P-FLEX 100 (carbonato cálcico, Minerals Technology) para las Formulaciones Nº 7 y 8, MAGNUM GLOSS® M (carbonato cálcico, Mississippi Lime) para la Formulación Nº 9, termoestabilizante de bario y cinc, plastificante de DIDP (ftalato de diisodocilo). Los resultados del Brabender se recogieron a 45 rpm y 170°C. La Tabla 5 muestra un resumen de las Formulaciones de PVC flexible y sus resultados de propiedades reológicas, térmicas y mecánicas.

Tabla 5. Resumen de las formulaciones y los resultados de las pruebas reológicas, térmicas y mecánicas para uniones de PVC flexible/aditivo de poliéster. Las concentraciones de los componentes están en partes por cien (pph) de PVC.

Formulación	7	8	9
PVC	100	100	100
PHA A	4,2	4,1	-
PHA B	29	35	-
ELVALOY®	-	-	9,6
Estabilizante (BaZn)	1,6	1,6	2,0
CITROFLEX® A4	22,7	22,7	-
DIDP	-	-	40,2
Cera	0,50	0,50	0,47
Antioxidante	1,78	1,80	2,0
CaCO ₃	60	60	30,1
Talco	12	12	9,8
Tiempo de Fusión (s)	13	10	18
Momento de Torsión Máximo (Nm)	36	48	27
Momento de Torsión de Equilibrio (Nm)	10	8	6
Temp. anterior a la Fusión (°C)	162	150	156
Temp. de Fusión Más Alta (°C)	176	179	177
Dureza Shore A	101	-	98,5
Módulo de Tracción (MPa)	195	-	96,2
Elongación en la Rotura (%)	228	-	159
Tenacidad (J)	12,81	-	10,00

Formulación	7	8	9
Estabilidad Térmica	El material mostraba valores del momento de torsión estables incluso después de 20 minutos de procesamiento	El material mostraba valores del momento de torsión estables incluso después de 30 minutos de procesamiento	El material mostraba valores del momento de torsión inferiores después de 16 minutos de procesamiento debido a degradación térmica

5 Los datos de la Tabla 5 mostraban que las Formulaciones N° 7 y N° 9 eran comparables en cuanto a sus propiedades de procesamiento, aunque las concentraciones de carga totales casi se doblaran para la Formulación N° 7 y el nivel de plastificante se redujera a la mitad. Las Formulaciones N° 7 y N° 8 que contenían el PHA A y el PHA B como adyuvantes de procesamiento mostraban tiempos de fusión inferiores y mejores estabilidad térmica y propiedades mecánicas (módulo de tracción y tenacidad) que la Formulación N° 9 que contenía el aditivo para PVC comercial ELVALOY®. Las Formulaciones N° 1-7 del Ejemplo 3-5 han mostrado que es posible reducir sustancialmente o reemplazar completamente los aditivos para PVC comerciales estándar tales como copolímeros acrílicos, lubricantes de éster monomérico y plastificantes de ftalato mientras que simultáneamente se mantienen o en algunos casos se mejoran las propiedades reológicas, térmicas y mecánicas de formulaciones de PVC rígido, semirrígido y flexible.

15 Aparte de en los ejemplos de la presente, o a menos que se especifique expresamente otra cosa, todos los intervalos numéricos, las cantidades, los valores y los porcentajes, tales como aquellos para cantidades de materiales, contenidos elementales, tiempos y temperaturas de reacción, relaciones de cantidades y otros, en la siguiente porción de la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas se pueden leer como si estuvieran precedidos por la palabra "aproximadamente" aunque el término "aproximadamente" pueda no aparecer expresamente con el valor, la cantidad o el intervalo. Según esto, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos indicados en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se busque obtener por la presente invención. Como mínimo, y no como un intento de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico se debe considerar al menos a la luz del número de dígitos significativos presentados y aplicando técnicas de redondeo habituales.

25 A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que indican el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se presentan tan precisamente como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene inherentemente un error necesariamente resultante de la desviación estándar encontrada en sus medidas de prueba respectivas subyacentes. Por otra parte, cuando se indican en la presente intervalos numéricos, estos intervalos incluyen los puntos extremos del intervalo citado (es decir, los puntos extremos se pueden usar). Cuando se usan en la presente porcentajes en peso, los valores numéricos presentados son relativos al peso total.

35 Además, se debe entender que cualquier intervalo numérico citado en la presente pretende incluir todos los subintervalos incluidos en el mismo. Por ejemplo, un intervalo de "1 a 10" está destinado a incluir todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo citado de 1 y el valor máximo citado de 10, esto es, que tienen un valor mínimo igual a o mayor de 1 y un valor máximo de igual a o menor de 10. Los términos "uno(a)" o "un" según se usan en la presente están destinados a incluir "al menos uno" o "uno o más", a menos que se indique otra cosa.

REIVINDICACIONES

1. Un sistema polimérico que comprende:
- poli(cloruro de vinilo);
- una carga que es una combinación de talco y carbonato cálcico; y
- 5 un aditivo de poliéster que es un polihidroxicanoato (PHA),
- en donde la cantidad de PHA en el sistema polimérico es de 1 pph de PVC a 10 pph de PVC
- y en donde la carga está presente en la cantidad de 25 pph a 60 pph de PVC.
2. El sistema polimérico según la reivindicación 1, en el que el PHA es un copolímero o una unión de copolímeros.
- 10 3. El sistema polimérico según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el aditivo de poliéster es:
- (a) un PHA que comprende un copolímero de poli-3-hidroxi-butirato y uno o más monómeros seleccionados de ácido glicólico, ácido láctico, ácido 3-hidroxi-propiónico (3HP), 4-hidroxi-butirato (4HB), 3-hidroxi-valerato, 4-hidroxi-valerato (4HV), 5-hidroxi-valerato (5HV), 3-hidroxi-hexanoato (3HH), 6-hidroxi-hexanoato (6HH), 3-hidroxi-octanoato (3HO) y 3-hidroxi-decanoato (3HD), en donde el contenido de monómero es de 10 a 75% del peso del PHA;
- 15 (b) un copolímero de PHA seleccionado de 3-polihidroxi-butirato-co-4-polihidroxi-butirato, 3-polihidroxi-butirato-co-3-polihidroxi-valerato, 3-polihidroxi-butirato-co-5-polihidroxi-valerato y 3-polihidroxi-butirato-co-6-polihidroxi-hexanoato;
- (c) 3-polihidroxi-butirato-co-4-polihidroxi-butirato, que tiene un % en peso de 4HB de 10% a 15% del peso del PHA; o
- (d) 3-polihidroxi-butirato-co-4-polihidroxi-butirato, que tiene un % en peso de 4HB de 40% a 50% del peso del PHA.
- 20 4. El sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el aditivo de poliéster comprende una unión de copolímeros que incluye al menos un copolímero de poli-3-hidroxi-butirato-co-4-polihidroxi-butirato.
5. El sistema polimérico según la reivindicación 4, en el que la unión de copolímeros comprende un copolímero de 3-polihidroxi-butirato-co-4-polihidroxi-butirato que tiene un % en peso de 4HB de 10% a 15% del peso del PHA y
- 25 copolímero de 3-polihidroxi-butirato-co-4-polihidroxi-butirato que tiene un % en peso de 4HB de 15% a 30% del peso del PHA.
6. El sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además un
- 30 estabilizante y/o un plastificante.
7. El sistema polimérico según la reivindicación 6, en el que:
- el estabilizante es un estabilizante de bario/cinc o un estabilizante de organoestaño; y/o
- el plastificante es ftalato de diisodecilo.
8. El sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el PVC tiene:
- 35 (a) un valor K de 57-70; o
- (b) un valor K de 70 (en donde el valor K se calcula como en la presente descripción).
9. El sistema polimérico según la reivindicación 1, en el que el PVC es rígido.
- 40 10. El sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde la cantidad de carga en el sistema polimérico es de 25 pph a 40 o 50 pph de PVC.

11. El sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, que comprende además uno o más aditivos adicionales.
- 5 12. El sistema polimérico según la reivindicación 11, en el que el aditivo adicional se selecciona de plastificantes, iniciadores de peróxido, clarificadores, agentes de nucleación, estabilizantes térmicos u oxidativos, agentes antideslizantes, compatibilizadores o combinaciones de los mismos.
13. Un artículo que comprende el sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes.
- 10 14. Un método para preparar un sistema polimérico según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende la etapa de:
- 15 unir en estado fundido el poli(cloruro de vinilo), la carga y el aditivo de poliéster según una cualquiera de las reivindicaciones 1-12, usando una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, un molido de dos rodillos o un mezclador Banbury, formando de ese modo el sistema polimérico.

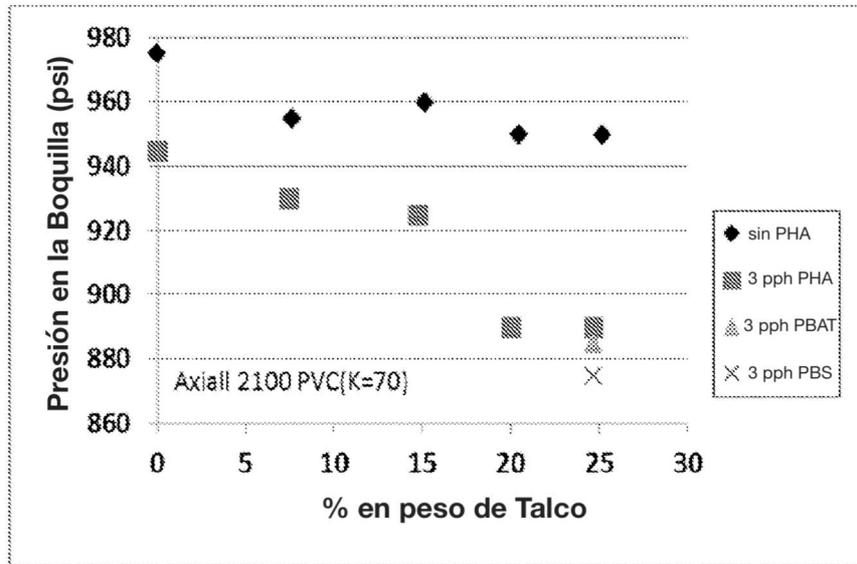


FIG. 1

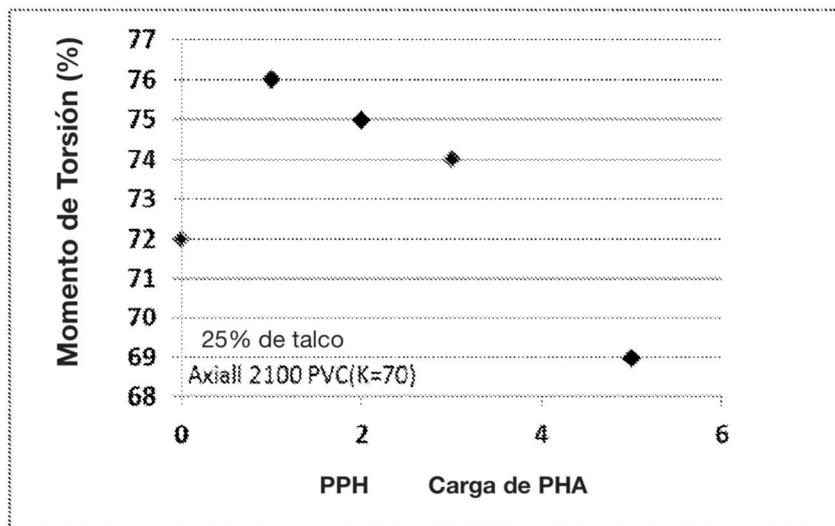


FIG. 2

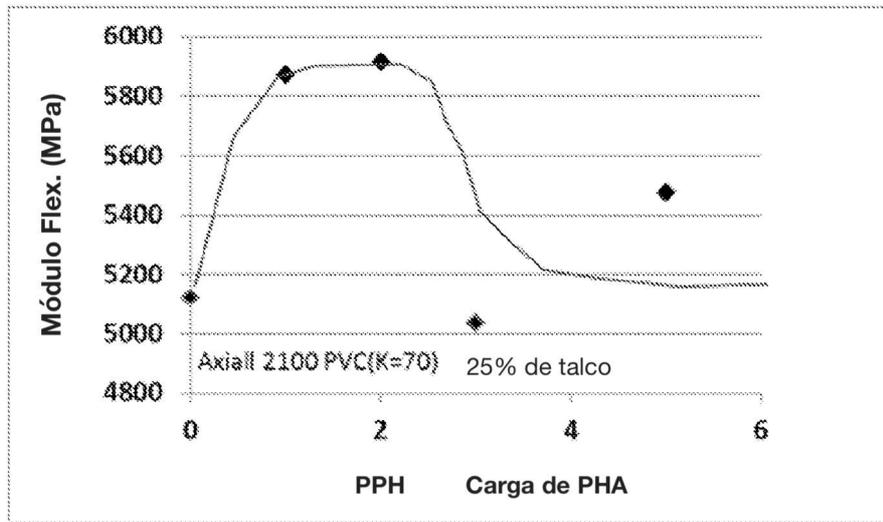


FIG. 3

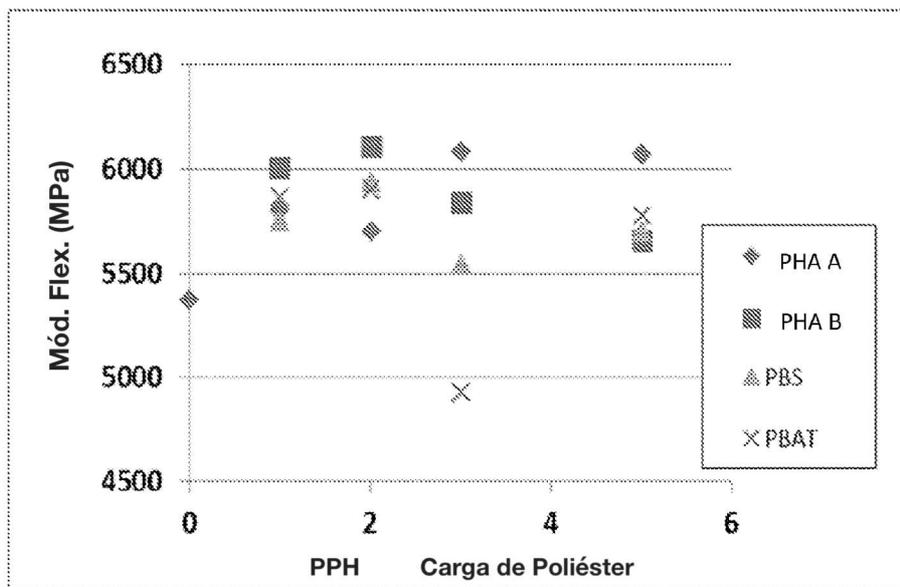


FIG. 4