

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 426 774**

51 Int. Cl.:

C08G 63/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.06.2009 E 09788807 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2291429**

54 Título: **Composiciones de PHA ramificado, procedimientos para su producción y uso en aplicaciones**

30 Prioridad:

25.06.2008 US 133023 P
25.06.2008 US 133026 P
20.11.2008 US 199817 P
02.12.2008 US 200619 P
23.12.2008 US 203542 P
12.02.2009 US 207493 P
06.04.2009 US 166950 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
25.10.2013

73 Titular/es:

METABOLIX, INC. (100.0%)
21 Erie Street
Cambridge, MA 02139, US

72 Inventor/es:

PADWA, ALLEN R. y
KANN, YELENA

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 426 774 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composiciones de PHA ramificado, procedimientos para su producción y uso en aplicaciones

Solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud reivindica los derechos de las solicitudes provisionales de Estados Unidos N° 61/133.026, presentada el 25 de junio de 2008; 61/207.493, presentada el 12 de febrero de 2009; 61/133.023, presentada el 25 de junio de 2008; 61/199.817, presentada el 20 de noviembre de 2008; 61/200.619 presentada el 2 de diciembre de 2008; 61/203.542 presentada el 23 de diciembre de 2008 y 61/166.950 presentada el 6 de abril de 2009.

Campo de la invención

10 La presente invención se refiere a composiciones de polihidroxialcanoato (PHA) ramificado y a procedimientos de fabricación de PHA ramificado. Los procedimientos descritos en el presente documento producen una ramificación más eficaz, usan menos agente de ramificación y producen menores cantidades de restos de descomposición malolientes en el polímero de PHA ramificado terminado. Las composiciones de PHA ramificado son útiles en aplicaciones tales como el termoconformado, particularmente en productos termoconformados desechables tales como utensilios, tarrinas, tazones, tapas, tapas de vasos, vasos de yogures, recipientes, botellas y recipientes parecidos a botellas, y otros artículos de tipo recipiente, espumas, películas, recubrimientos y similares.

Estado de la técnica

20 Los plásticos biodegradables tienen cada vez más interés industrial como sustitutos o suplementos de plásticos no biodegradables en una amplia serie de aplicaciones y, en particular, para aplicaciones de envasado. Una clase de polímero biodegradable es la de los polihidroxialcanoatos (PHA), que son poliésteres lineales alifáticos que pueden producirse por numerosos microorganismos para usarse como un material de almacenamiento intracelular. Los artículos fabricados a partir de los polímeros generalmente se reconocen por los microbios del suelo como una fuente de alimento. Por lo tanto, ha habido mucho interés en el desarrollo comercial de estos polímeros, particularmente para artículos de consumo desechables. Los polímeros presentan una buena biodegradabilidad y propiedades físicas útiles.

25 El peso molecular, la distribución de pesos moleculares y la ramificación de cadena larga son los factores dominantes que influyen en el procesamiento y las propiedades físicas clave de cualquier composición polimérica.

30 Los polímeros de PHA tienen una estabilidad térmica bastante limitada y experimentan escisiones de cadena por mecanismos de eliminación beta a temperaturas y condiciones de procesamiento generales. Esto puede reducir el peso molecular de una forma bastante significativa, lo que es indeseable para ciertas aplicaciones. La utilidad comercial de los PHA también puede estar limitada en algunas aplicaciones tales como películas, recubrimientos y termoconformado, debido a la baja resistencia en estado fundido o elasticidad en estado fundido que se encuentra a menudo en los polímeros lineales. De esta manera, existe la necesidad de abordar estos defectos.

Sumario

35 En el presente documento se describen procedimientos para ramificar un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) de partida, haciendo reaccionar el PHA de partida con un agente de ramificación y agentes de reticulación. La reacción con un agente de ramificación se realiza en presencia de un coagente (también denominado en el presente documento "agente de reticulación"), formando de esta manera un PHA ramificado. Las condiciones de la reacción son adecuadas para hacer reaccionar el agente de ramificación y el agente de reticulación con el PHA de partida. Un PHA "ramificado" es un PHA con una ramificación de la cadena del polímero o reticulación de dos o más cadenas de polímero.

40 También se describen composiciones de polímeros de polihidroxialcanoato (PHA) ramificado y artículos formados por estas composiciones. En un aspecto, un polímero de polihidroxialcanoato ramificado comprende una pluralidad de cadenas de PHA conectadas a través de un agente de reticulación. Como se usa en el presente documento, "pluralidad de cadenas de PHA" se refiere a la situación cuando el polímero de PHA de partida se ha hecho reaccionar con un agente de ramificación en presencia o antes de la reacción con un agente de reticulación. La molécula de PHA ramificada resultante comprende numerosas partes o cadenas ramificadas del polímero de partida que están conectadas.

45 El agente de reticulación, cuando se hace reaccionar, en su grupo o grupos epóxido o en sus dobles enlaces, se une a otra molécula, por ejemplo, un PHA o PHA ramificado. Como consecuencia, las múltiples moléculas se reticulan a través del grupo reactivo en el agente de reticulación. Un "compuesto con funcionalidad epoxi" es un agente de reticulación que comprende dos o más grupos epoxi funcionales.

50 El grupo funcional de uno de los agentes de reticulación es un compuesto con funcionalidad epoxi, por ejemplo, un polímero de estireno-acrílico con funcionalidad epoxi, un copolímero acrílico con funcionalidad epoxi, un copolímero de poliolefina con funcionalidad epoxi, oligómeros que comprenden grupos glicidilo con cadenas laterales con funcionalidad epoxi, un poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato) con funcionalidad epoxi o un aceite epoxidado, poli(etileno-co-metacrilato-co-glicidil-metacrilato, etileno-n-butyl acrilato-glicidil metacrilato o combinaciones de los mismos.

El otro agente de reticulación contiene al menos dos dobles enlaces reactivos. Estos agentes de reticulación incluyen, pero sin limitación los siguientes: ftalato de dialilo, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de dietilenglicol, bis(2-metacriloxietil)fosfato, o combinaciones de los mismos.

- 5 También se describe un procedimiento para ramificar polímeros de polihidroxicanoato (PHA) descritos más adelante para uso en los procedimientos y composiciones descritas en el presente documento. La expresión "PHA ramificado" se refiere a un PHA con una ramificación de la cadena y/o reticulación de dos o más cadenas. También se contempla la ramificación en cadenas ramificadas. La ramificación puede realizarse por diversos procedimientos. En ciertos aspectos de la invención, la ramificación del PHA se realiza por medio de un procedimiento de una etapa. Como alternativa, se
10 usa un procedimiento de dos etapas que utiliza una etapa de termólisis del PHA antes de la ramificación. Los dos procedimientos de ramificación del PHA son útiles en los procedimientos y composiciones de la invención.

- 15 El artículo obtenido por los procedimientos o con las composiciones descritas en el presente documento, por ejemplo, es una película, un artículo moldeado por soplado, un artículo termoconformado, un artículo de extrusión de perfil, un producto de fibra o no tejido, un producto de espuma, un producto de papel recubierto o un producto de cartón recubierto. El producto es una lámina de polímero adecuada para uso en el termoconformado de artículos. Por ejemplo, el artículo termoconformado incluye, pero sin limitación botellas, recipientes parecidos a botellas, vasos de yogur, tazones, tapas u otros recipientes y similares.

En otro aspecto, un PHA ramificado se mezcla con uno o más PHA para aumentar la resistencia en estado fundido de la composición.

- 20 Las composiciones de PHA ramificado resultantes se procesan solas o en combinación con PHA lineales u otros materiales por medio de una serie de técnicas de procesamiento de polímeros que incluyen moldeo por inyección, película colada, lámina colada, termoconformado, película soplada, moldeo por soplado, espumas, hilado de fibras o recubrimiento de extrusión y formación de gránulos sobre un sustrato para formar artículos. En el caso del recubrimiento de extrusión, los sustratos preferidos son papel o cartón.

- 25 En cualquiera de los procedimientos, artículos o PHA ramificados descritos en el presente documento, los PHA ramificados resultantes pueden incluir una o más de las siguientes características.

El PHA ramificado puede tener una resistencia en estado fundido (G'), por ejemplo, al menos de 2 a 20 veces mayor que la del PHA de partida cuando se mide a 160 °C y 0,25 rad/s. Adicionalmente, el PHA ramificado puede tener un índice de polidispersidad mayor que el PHA de partida.

- 30 El PHA ramificado puede tener un peso molecular ponderado medio equivalente que es al menos 1,2 veces mayor que el peso molecular ponderado medio del PHA original (de partida) (denominado en el presente documento $M_w/M_w,o$). Más preferiblemente, el $M_w/M_w,o$ es de al menos 1,5 y más preferiblemente de al menos 2,0. El límite superior práctico del $M_w/M_w,o$ está en el límite de la formación de gel del polímero, que puede actuar como imperfecciones en la formulación de PHA. El límite superior del $M_w/M_w,o$ depende del M_w,o de partida, ya que las cadenas de alto peso
35 molecular tienen una mayor predisposición a formar geles. De esta manera, según aumenta el M_w,o , se reducirá el límite superior de $M_w/M_w,o$. En la mayoría de los casos, el límite superior de $M_w/M_w,o$ es de 4,0, más preferiblemente de 3,5 y aún más preferiblemente de 3,0.

- La invención también incluye una composición que comprende un PHA ramificado (en lo sucesivo una "composición de PHA ramificado"). Estas composiciones también pueden contener opcionalmente un polímero lineal, por ejemplo un PHA lineal. El PHA lineal puede tener una resistencia en estado fundido de, por ejemplo, como máximo aproximadamente 50 Pa o como máximo aproximadamente 100 Pa a 0,25 rad/s a 160 °C. La expresión "PHA lineal" se refiere a un polímero de PHA en el que las moléculas son cadenas largas sin ramificaciones o reticulación. Ésta es la forma típica del PHA sintetizado biológicamente. Los ejemplos de un PHA lineal incluyen, pero sin limitación, homopolímeros tales como poli 3-hidroxipropionato, poli 3-hidroxibutirato, poli 4-hidroxibutirato y poli 5-hidroxipentanoato. Otros ejemplos útiles de PHA
45 lineal incluyen (pero sin limitación) copolímeros, y en particular copolímeros del isómero D (R) de 3-hidroxibutirato copolimerizado con uno o más co-monómeros de 3, 4 o 5-hidroxiácido distintos.

Los detalles de una o más realizaciones de la invención se proporcionan en la siguiente descripción. Otras características, objetos y ventajas de la invención serán evidentes tras la descripción y en las reivindicaciones.

Breve descripción de las figuras

- 50 La Fig. 1 es un gráfico de dispersión que muestra el cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin ftalato de dialilo (eje x).

La Fig. 2 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin cantidades variables del agente de reticulación triacrilato de pentaeritritol (eje x).

- 55 La Fig. 3 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin cantidades variables del agente de reticulación triacrilato de trimetilolpropano (eje x).

La Fig. 4 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin cantidades variables del agente de reticulación pentaacrilato de pentaeritritol (eje x).

La Fig. 5 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin cantidades variables del agente de reticulación tetraacrilato de pentaeritritol (eje x).

5 La Fig. 6 es un gráfico que muestra el efecto de hasta un 0,07 % de peróxido Triganox 117, con y sin cantidades variables del agente de reticulación tetraacrilato de pentaeritritol (eje x), sobre G'.

La Fig. 7 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin cantidades variables del agente de reticulación dimetacrilato de dietilenglicol (eje x).

10 La Fig. 8 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del peróxido total Triganox 117 con y sin cantidades variables de los diferentes agentes de reticulación (eje x).

La Fig. 9 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función del aumento de las cantidades del peróxido de dicumilo (eje x).

La Fig. 10 es un gráfico del cambio en G' (eje y) en función de cantidades variables de los peróxidos Triganox 117 y peróxido de dicumilo (eje x).

15 **Descripción detallada**

La invención proporciona composiciones de polímeros ramificados y procedimientos para preparar polímeros ramificados como se reivindica con mejores propiedades mecánicas y reológicas. El uso de agentes de reticulación mejora adicionalmente las propiedades deseadas del PHA con respecto al PHA de partida. El agente de reticulación comprende dos o más grupos reactivos tales como dobles enlaces o epóxidos. Estos agentes de reticulación reaccionan y se unen covalentemente (se conectan) al polímero. La conexión de múltiples cadenas a través de estos agentes de reticulación forma un polímero ramificado. El polímero ramificado tiene una mayor resistencia en estado fundido que el polímero de partida.

20 La mayor resistencia al estado fundido es útil, ya que permite que los polímeros se formen en un intervalo de temperaturas más amplio cuando se procesa el polímero. Esta propiedad permite temperaturas de procesamiento más amplias para aplicaciones de polímero, tales como en la producción de películas sopladas (es decir, para prevenir o reducir el hundimiento de la burbuja), o la extrusión de películas coladas, artículos termoconformados (es decir, para prevenir o reducir el combado de la lámina durante el termoconformado), artículos de extrusión de perfil (es decir, para prevenir o reducir el combado) y espumas (es decir, para prevenir o reducir el hundimiento de las celdas y el hundimiento de la espuma total), fibras no tejidas, monofilamentos etc. La estabilidad del polímero a las temperaturas de procesamiento, por consiguiente, puede experimentar una reducción en la resistencia en estado fundido. Esto puede producir dificultades en el procesamiento de estos polímeros.

25 Los procedimientos y composiciones ramificadas de la presente invención mejoran la resistencia en estado fundido de los PHA, una propiedad deseable para muchas aplicaciones de productos poliméricos. La resistencia en estado fundido es una propiedad reológica que puede medirse de varias maneras. Una medida es G'. G' es el módulo de almacenamiento del polímero medido a las temperaturas de procesamiento en estado fundido.

30 Las propiedades físicas y las propiedades reológicas de los materiales poliméricos dependen del peso molecular y de la distribución del polímero. El "peso molecular" se calcula de varias formas diferentes. A menos que se indique otra cosa, "peso molecular" se refiere al peso molecular ponderado medio.

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

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

45 Una forma para aumentar la resistencia al estado fundido es por medio de la ramificación del polímero de PHA, y en el presente documento se describen diversos procedimientos para conseguir esto. La ramificación de PHA es el resultado de la reacción con agentes de ramificación, por ejemplo peróxidos. También se usan agentes de reticulación, por ejemplo, compuestos reactivos (compuestos con grupos epoxi y compuestos con dobles enlaces reactivos) que aumentan o mejoran la ramificación del polímero. También puede emplearse la adición de otros compuestos poliméricos reactivos, tales como acrílicos reactivos, a la proporción de arquitectura de ramificación del PHA. Todos estos procedimientos se describen en el presente documento.

50 **Agentes de reticulación**

Los agentes de reticulación, también conocidos como co-agentes, usados en los procedimientos y composiciones de la invención son agentes de reticulación que comprenden dos o más grupos funcionales reactivos tales como epóxidos o dobles enlaces. Estos agentes de reticulación modifican las propiedades del polímero. Estas propiedades incluyen, pero

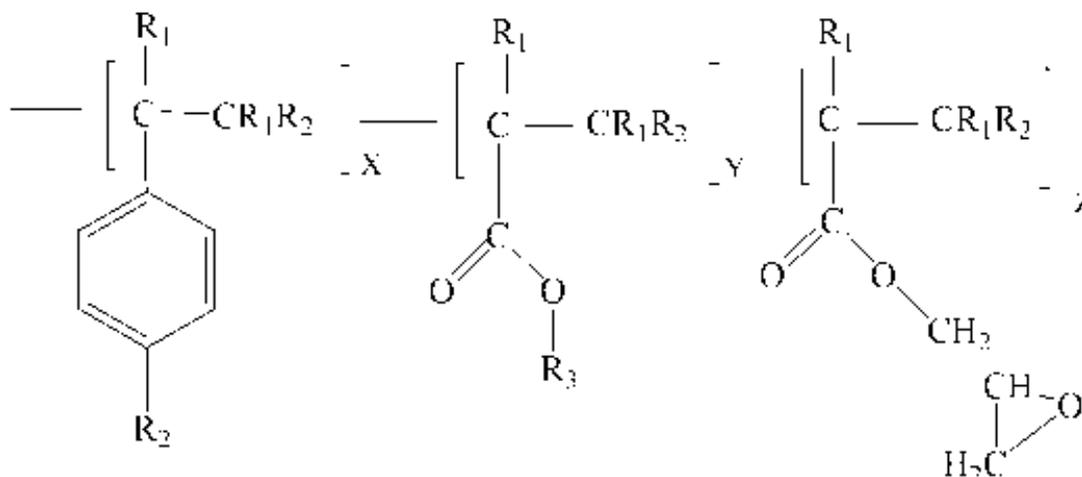
sin limitación, la resistencia en estado fundido o la tenacidad.

Un tipo de agente de reticulación es un "compuesto con funcionalidad epoxi". Como se usa en el presente documento, se entiende que "compuesto con funcionalidad epoxi" incluye compuestos con dos o más grupos epóxido capaces de aumentar la resistencia en estado fundido de los polímeros de polihidroxialcanoato por ramificación, por ejemplo ramificación terminal como se ha descrito anteriormente.

La invención es un procedimiento de ramificación de un polímero de polihidroxialcanoato de partida, que comprende hacer reaccionar un PHA de partida, un agente de ramificación y un compuesto con funcionalidad epoxi y un segundo agente de reticulación tal y como se reivindica.

Estos compuestos con funcionalidad epoxi pueden incluir polímeros estireno-acrílicos con funcionalidad epoxi (tales como, pero sin limitación, por ejemplo, Joncryl ADR-4368 (BASF), o MP-40 (Kaneka)), copolímeros acrílicos y/o de poliolefina y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales (tales como, pero sin limitación, por ejemplo, LOTADER® (Arkema), poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato)) y aceites epoxidados (tales como, pero sin limitación, por ejemplo, aceites epoxidados de soja, oliva, linaza, palma, cacahuete, coco, algas, hígado de bacalao o mezclas de los mismos, por ejemplo, Merginat® ESBO (Hobum, Hamburg, Germany) y Edenol® B 316 (Cognis, Dusseldorf, Germany)).

Por ejemplo, en las composiciones de polímero ramificado descritas en el presente documento, se usan acrílicos reactivos o acrílicos funcionales como agentes de reticulación para aumentar el peso molecular del polímero. Estos agentes de reticulación se venden en el mercado. BASF, por ejemplo, vende múltiples compuestos con el nombre comercial "Joncryl", que se describen en la patente de Estados Unidos N° 6.984.694 de Blasius *et al.*, "Oligomeric chain extenders for processing, post-processing and recycling of condensation polymers, synthesis, compositions and applications". Uno de estos compuestos es Joncryl ADR-4368CS, que es estireno glicidil metacrilato y se describe más adelante. Otro es MP-40 (Kaneka). Otro es Petra line de Honeywell, véase, por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 5.723.730. Estos polímeros a menudo se usan en el reciclado de plásticos (por ejemplo, en el reciclado de tereftalato de polietileno) para aumentar el peso molecular (o para imitar el aumento de peso molecular) del polímero que se está reciclando. Estos polímeros a menudo tienen la estructura general:



R₁ y R₂ son H o alquilo
 R₃ es alquilo
 x e y son 1-20
 z es 2-20

E.I. du Pont de Nemours & Company vende múltiples compuestos reactivos con el nombre comercial Elvaloy®, que son copolímeros de etileno, tales como copolímeros de acrilato, terpolímeros elastoméricos y otros copolímeros. Uno de estos compuestos es Elvaloy PTW, que es un copolímero de etileno-n-butil acrilato y glicidil metacrilato. Omnova vende compuestos similares con los nombres comerciales "SX64053" "SX64055" y "SX64056." Otras entidades también suministran estos compuestos en el mercado.

Los compuestos poliméricos polifuncionales específicos con grupos epoxi funcionales son los copolímeros de estireno-acrílico. Estos materiales se basan en oligómeros con bloques de construcción de estireno y acrilato que tienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Se usan un alto número de grupos epoxi por cadena de oligómero, por ejemplo 5, más de 10 o más de 20. Estos materiales poliméricos generalmente tienen un peso molecular mayor de 3000, específicamente mayor de 4000 y más específicamente mayor de 6000. Están disponibles en el mercado en S.C. Johnson Polymer, LLC (ahora perteneciente a BASF) con el nombre comercial material JONCRYL, ADR 4368. Otros

tipos de materiales poliméricos polifuncionales con múltiples grupos epoxi son copolímeros acrílicos y/o de poliolefina y oligómeros que contienen grupos glicidilo incorporados como cadenas laterales. Otro ejemplo de dicho material reactivo con carboxi polifuncional es un co- o terpolímero que incluye unidades de etileno y glicidil metacrilato (GMA), disponible con el nombre comercial resina LOTADER®, vendido por Arkema. Estos materiales también pueden comprender unidades de metacrilato que no son glicidilo. Un ejemplo de este tipo es poli(etileno-glicidil metacrilato-co-metacrilato).

También pueden usarse ésteres de ácidos grasos o aceites naturales que contienen grupos epoxi (epoxidados). Son ejemplos de aceites naturales aceite de oliva, aceite de linaza, aceite de soja, aceite de palma, aceite de cacahuete, aceite de coco, aceite de algas, aceite de hígado de bacalao o una mezcla de estos compuestos. Se prefiere particularmente el aceite de soja epoxidado (por ejemplo, Meginat® ESBO de Hobum, Hamburg o Edenol® B 316 de Cognis, Dusseldorf), pero también pueden usarse otros.

El otro tipo de agentes de reticulación son agentes con dos o más dobles enlaces. Los agentes de reticulación con dos o más dobles enlaces reticulan los PHA después de reaccionar en los dobles enlaces. Los ejemplos de éstos incluyen: ftalato de dialilo, tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de dietilenglicol y bis(2-metacriloxietil)fosfato.

En general, parece ser que los compuestos con epóxidos terminales pueden comportarse mejor que los que tienen grupos epóxido localizados en otras partes de la molécula.

Los más deseables son los compuestos que tienen un número relativamente alto de grupos terminales. El peso molecular también puede jugar un papel a este respecto, y es probable que los compuestos con mayores números de grupos terminales con respecto a su peso molecular (por ejemplo, los Joncryls están en el intervalo de 3000-4000 g/mol) se comporten mejor que los compuestos con menos grupos terminales con respecto a su peso molecular (por ejemplo, los productos Omnova tienen pesos moleculares en el intervalo de 100.000-800.000 g/mol).

Polihidroxicanoatos (PHA)

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

En general, un PHA se forma por la polimerización enzimática de una o más unidades monoméricas dentro de una célula viva. En los polímeros de PHA se han incorporado más de 100 tipos diferentes de monómeros (Steinbüchel y Valentin, 1995, *FEMS Microbiol. Lett.* 128; 219-228). Los ejemplos de unidades monoméricas incorporadas en los PHA incluyen 2-hidroxiacetato, ácido láctico, ácido glicólico, 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HB), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HP), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HV), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HH), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HHep), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HO), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HN), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HD), 3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 3HDd), 4-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 4HB), 4-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 4HV), 5-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 5HV) y 6-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo 6HH). Los monómeros de 3-hidroxiacetato incorporados en los PHA son el isómero de 3-hidroxiacetato (D) o (R) con la excepción de 3HP, que no tiene un centro quiral.

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

En ciertas realizaciones, el PHA de partida es un copolímero (contiene dos o más unidades monoméricas diferentes) donde los diferentes monómeros se distribuyen aleatoriamente en la cadena polimérica. Los ejemplos de copolímeros de PHA incluyen poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo PHB3HP), poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo PHB4HB), poli 3-hidroxiacetato-co-4-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo PHB4HV), poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo PHB3HV), poli 3-hidroxiacetato-co-3-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo PHB3HH) y poli 3-hidroxiacetato-co-5-hidroxiacetato (denominado en lo sucesivo PHB5HV). Por medio de la selección de los tipos de monómeros y el control de las relaciones de las unidades monoméricas en un copolímero de PHA dado se consigue una amplia gama de propiedades de los materiales. Aunque se han proporcionado ejemplos de copolímeros de PHA que tienen dos

5 unidades monoméricas diferentes, el PHA puede tener más de dos unidades monoméricas diferentes (por ejemplo, tres unidades monoméricas diferentes, cuatro unidades monoméricas diferentes, cinco unidades monoméricas diferentes o seis unidades monoméricas diferentes). Un ejemplo de un PHA que tiene cuatro unidades monoméricas diferentes sería PHB-co-3HH-co-3HO-co-3HD o PHB-co-3-HO-co-3HD-co-3HDd (estos tipos de copolímeros de PHA se denominan en lo sucesivo PHB3HX). Normalmente, cuando el PHB3HX tiene 3 o más unidades monoméricas, el monómero de 3HB constituye al menos un 70 % en peso de los monómeros totales, preferiblemente un 85 % en peso de los monómeros totales, más preferiblemente más de un 90 % en peso de los monómeros totales, por ejemplo un 92 %, 93 %, 94 %, 95 % o 96 % en peso del copolímero y el HX comprende uno o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd.

10 El homopolímero (en el que todas las unidades monoméricas son idénticas) de PHB y los copolímeros de 3-hidroxibutirato (PHB3HP, PHB4HB, PHB3HV, PHB4HV, PHB5HV y PHB3HHP, denominados en lo sucesivo copolímeros de PHB) que contienen 3-hidroxibutirato y al menos otro monómero, tienen un interés particular para la producción y las aplicaciones comerciales. Es útil describir estos copolímeros haciendo referencia a sus propiedades de material como se indica a continuación. Los copolímeros de PHB de Tipo 1 normalmente tienen una temperatura de transición vítrea (T_g) en el intervalo de 6 °C a -10 °C y una temperatura de fusión T_M comprendida entre 80 °C y 180 °C. Los copolímeros de PHB de Tipo 2 normalmente tienen una T_g de -20 °C a -50 °C y una T_m de 55 °C a 90 °C.

15 Los copolímeros de PHB de Tipo 1 preferidos tienen dos unidades monoméricas y tienen la mayor parte de sus unidades monoméricas como un monómero de 3-hidroxibutirato con respecto al peso del copolímero, por ejemplo, tienen más de un 78 % de monómero de 3-hidroxibutirato. Los copolímeros de PHB preferidos para la presente invención se producen biológicamente a partir de recursos renovables y se seleccionan entre el siguiente grupo de copolímeros de PHB:

20 PHB3HV es un copolímero de PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 3HV está en el intervalo del 3 % al 22 % en peso del polímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HV; 5 % de 3HV; 6 % de 3HV; 7 % de 3HV; 8 % de 3HV; 9 % de 3HV; 10 % de 3HV; 11 % de 3HV; 12 % de 3HV; 13 % de 3HV; 14 % de 3HV; 15 % de 3HV;

PHB3HP es copolímero un PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 3HP está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HP; 5 % de 3HP; 6 % de 3HP; 7 % de 3HP; 8 % de 3HP; 9 % de 3HP; 10 % de 3HP; 11 % de 3HP; 12 % de 3HP, 13 % de 3HP; 14 % de 3HP; 15 % de 3HP.

30 PHB4HB es un copolímero de PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 4HB está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 4HB; 5 % de 4HB; 6 % de 4HB; 7 % de 4HB; 8 % de 4HB; 9 % de 4HB; 10 % de 4HB; 11 % de 4HB; 12 % de 4HB; 13 % de 4HB; 14 % de 4HB; 15 % de 4HB.

35 PHB4HV es un copolímero de PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 4HV está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 4HV; 5 % de 4HV; 6 % de 4HV; 7 % de 4HV; 8 % de 4HV; 9 % de 4HV; 10 % de 4HV; 11 % de 4HV; 12 % de 4HV; 13 % de 4HV; 14 % de 4HV; 15 % de 4HV.

40 PHB5HV es un copolímero de PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 5HV está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 5HV; 5 % de 5HV; 6 % de 5HV; 7 % de 5HV; 8 % de 5HV; 9 % de 5HV; 10 % de 5HV; 11 % de 5HV; 12 % de 5HV; 13 % de 5HV; 14 % de 5HV; 15 % de 5HV.

45 PHB3HH es un copolímero de PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HH; 5 % de 3HH; 6 % de 3HH; 7 % de 3HH; 8 % de 3HH; 9 % de 3HH; 10 % de 3HH; 11 % de 3HH; 12 % de 3HH; 13 % de 3HH; 14 % de 3HH; 15 % de 3HH;

PHB3HX es un copolímero de PHB de Tipo 1 en el que el contenido de 3HX comprende 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido de 3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 4 % al 10 % en peso del copolímero, por ejemplo: 4 % de 3HX; 5 % de 3HX; 6 % de 3HX; 7 % de 3HX; 8 % de 3HX; 9 % de 3HX; 10 % de 3HX en peso del copolímero.

50 Los copolímeros de PHB de Tipo 2 tienen un contenido de 3HB comprendido entre el 80 % y el 5 % en peso del copolímero, por ejemplo 80 %, 75 %, 70 %, 65 %, 60 %, 55 %, 50 %, 45 %, 40 %, 35 %, 30 %, 25 %, 20 %, 15 %, 10 %, 5 % en peso del copolímero.

55 PHB4HB es un copolímero de PHB de Tipo 2 en el que el contenido de 4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 25 % al 50 % en el peso del copolímero, por ejemplo: 25 % de 4HB; 30 % de 4HB; 35 % de 4HB; 40 % de 4HB; 45 % de 4HB; 50 % de 4HB en peso del copolímero.

PHB5HV es un copolímero de PHB de Tipo 2 en el que el contenido de 5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en

peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 25 % al 50 % en peso del copolímero, por ejemplo: 25 % de 5HV; 30 % de 5HV; 35 % de 5HV; 40 % de 5HV; 45 % de 5HV; 50 % de 5HV en peso del copolímero.

5 PHB3HH es un copolímero de PHB de Tipo 2 en el que el contenido de 3HH está en el intervalo del 35 % al 95 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 40 % al 80 % en peso del copolímero, por ejemplo: 40 % de 3HH; 45 % de 3HH; 50 % de 3HH; 55 %; 60 % de 3HH; 65 % de 3HH; 70 % de 3HH; 75 % de 3HH; 80 % de 3HH en peso del copolímero.

10 PHB3HX es un copolímero de PHB de Tipo 2 donde el contenido de 3HX comprende 2 o más monómeros seleccionados entre 3HH, 3HO, 3HD y 3HDd y el contenido de 3HX está en el intervalo del 30 al 95 % en peso del copolímero y preferiblemente en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del copolímero, por ejemplo: 35 % de 3HX; 40 % de 3HX; 45 % de 3HX; 50 % de 3HX; 55 % de 3HX; 60 % de 3HX; 65 % de 3HX; 70 % de 3HX; 75 % de 3HX; 80 % de 3HX; 85 % de 3HX; 90 % de 3HX en peso del copolímero.

15 Los PHA para uso en los procedimientos, composiciones y gránulos descritos en la presente invención se seleccionan entre: PHB o un copolímero de PHB de Tipo 1; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 donde el contenido de PHB en peso de PHA en la mezcla de PHA está en el intervalo del 5 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 2 donde el contenido de PHB en peso del PHA en la mezcla del PHA está en el intervalo del 5 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de un copolímero de PHB de Tipo 1 con un copolímero de PHB de Tipo 1 diferente y donde el contenido del primer copolímero de PHB de Tipo 1 está en el intervalo del 5 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de un copolímero de PHB de Tipo 1 con un copolímero de PHA de Tipo 2 donde el contenido del copolímero de PHB de Tipo 1 está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; una mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 y un copolímero de PHB de Tipo 2 donde el contenido de PHB está en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de copolímero de PHB de Tipo 1 está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y donde el contenido de copolímero de PHB de Tipo 2 está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA.

25 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HP donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HP en el PHB3HP está en el intervalo del 7 % al 15 % en peso del PHB3HP.

30 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HV donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HV en el PHB3HV está en el intervalo del 4 % al 22 % en peso del PHB3HV.

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

35 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB4HV donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HV en el PHB4HV está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HV.

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

40 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HH donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB3HH.

45 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 1 es una mezcla de PHB con PHB3HX donde el contenido de PHB de la mezcla de PHA está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB3HX.

50 La mezcla de PHA es una mezcla de copolímero de PHB de Tipo 1 seleccionado entre el grupo PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX con un segundo copolímero de PHB de Tipo 1 que es diferente del primer copolímero de PHB de Tipo 1 y se selecciona entre el grupo PHB3HV, PHB3HP, PHB4HB, PHBV, PHV4HV, PHB5HV, PHB3HH y PHB3HX donde el contenido del primer copolímero de PHB de Tipo 1 en la mezcla de PHA está en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del total PHA en la mezcla.

La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 2 es una mezcla de PHB con PHB4HB donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

55 La mezcla de PHA de PHB con un copolímero de PHB de Tipo 2 es una mezcla de PHB con PHB5HV donde el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de PHA y el

% en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

5 Por ejemplo una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HH en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB5HV en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB5HV.

10 Por ejemplo una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HH en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HH en el PHB3HH está en el intervalo del 3 % al 15 % en peso del PHB3HH, y un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido del 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

15 Por ejemplo una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 35 % al 90 % en peso del PHB3HX.

20 Por ejemplo una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

25 Por ejemplo una mezcla de PHA puede tener un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, un contenido de PHB3HX en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA, donde el contenido de 3HX en el PHB3HX está en el intervalo del 3 % al 12 % en peso del PHB3HX, y un contenido de PHB5HV en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA donde el contenido de 5HV en el PHB5HV está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB5HV.

30 La mezcla de PHA es una mezcla como se describe en la Publicación de la Solicitud de Patente de Estados Unidos N° 2004/0220355, por Whitehouse, publicada el 4 de noviembre de 2004, que se incorpora en el presente documento como referencia en su totalidad.

35 En la Patente de Estados Unidos 4.477.654 de Holmes se describen sistemas microbianos para producir el copolímero de PHB PHBV. Los documentos PCT WO 02/08428 y U.S. 2002/0164729, de Skraly y Sholl describen sistemas útiles para producir el copolímero de PHB PHB4HB, que se incorpora como referencia en su totalidad. Se han descrito procedimientos útiles para producir el copolímero de PHB PHB3HH (Lee *et al.*, 2000, *Biotechnology and Bioengineering*, 67: 240-244; Park *et al.*, 2001, *Biomacromolecules*, 2: 248-254). Se han descrito procedimientos para producir los copolímeros de PHB PHB3HX por Matsusaki *et al.*, (*Biomacromolecules*, 2000, 1: 17-22).

40 Para determinar el peso molecular se usan técnicas tales como cromatografía de exclusión molecular (GPC). En la metodología se utiliza un patrón de poliestireno. El PHA puede tener un peso molecular ponderado medio 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 PHA generalmente tienen un peso molecular ponderado medio en el intervalo de 100.000 a 700.000. Por ejemplo, el intervalo de pesos moleculares para PHB y copolímeros de PHB de Tipo 1 para uso en esta solicitud están en el intervalo de 400.000 daltons a 1,5 millones de daltons como se determina por el procedimiento de GPC y el intervalo de pesos moleculares para los copolímeros de PHB de Tipo 2 para uso en la aplicación es de 100.000 a 1,5 millones de daltons.

45 En ciertas realizaciones, el PHA ramificado tiene un peso molecular ponderado medio equivalente lineal de aproximadamente 150.000 Daltons a aproximadamente 500.000 Daltons y un índice de polidispersidad de aproximadamente 2,5 a aproximadamente 8,0. Como se usa en el presente documento, el peso molecular ponderado medio y el peso molecular ponderado medio equivalente lineal se determinan por cromatografía de exclusión molecular usando, por ejemplo, cloroformo como eluyente y como diluyente para las muestras de PHA. Las curvas de calibración para determinar los pesos moleculares se generan usando poliestirenos lineales como patrones de peso molecular y un procedimiento de calibración de "log MW" frente a volumen de elución".

Producción de PHA ramificado

Los agentes de ramificación, también conocidos como iniciadores de radicales libres, para uso en las composiciones y procedimientos descritos en el presente documento incluyen peróxidos orgánicos. Los peróxidos son moléculas reactivas y pueden reaccionar con moléculas de PHA lineales o PHA ramificado previamente eliminando un átomo de hidrógeno del esqueleto del polímero, dejando detrás un radical. Las moléculas de PHA que tienen estos radicales en su esqueleto son libres de combinarse entre sí, creando moléculas de PHA ramificadas. Cuando los peróxidos se descomponen a las temperaturas de procesamiento, producen productos de descomposición y residuos, de los que muchos producen olores nocivos en el polímero terminado. Estos olores son desagradables para los consumidores. En la producción de otros polímeros ramificados tales como polipropileno, este problema es menor porque el polipropileno ramificado normalmente se obtiene a temperaturas de 200 °C a por encima de 250 °C y los subproductos se eliminan más fácilmente. Sin embargo, los polihidroxialcanoatos se procesan a temperaturas mucho menores y por lo tanto no se retiran de forma tan eficaz y permanecen en el polímero. Por lo tanto es deseable usar una cantidad de peróxido tan pequeña como sea posible cuando se producen PHA ramificados.

La ramificación de PHA puede realizarse por diversos procedimientos. Por ejemplo, en las Patentes de Estados Unidos N° 6.096.810, 6.620.869, 7.208.535, 6.201.083, 6.156.852 y 6.248.862, se describen procedimientos para producir PHA ramificados.

Como alternativa, puede usarse un procedimiento de dos etapas para ramificar PHA, como se describe en el presente documento. Se ha descubierto que en los polímeros de polihidroxialcanoato se induce una ramificación más eficaz primero sometiendo a termólisis (es decir, tratamiento térmico) el PHA y después tratándolo posteriormente con un agente de ramificación. Esto permite usar menos peróxido para conseguir la ramificación, reduciendo de esta manera el nivel de productos de descomposición de peróxido indeseables.

Durante la termólisis, las cadenas de polímero de polihidroxialcanoato lineales se escinden dando como resultado grupos terminales insaturados. Este polímero lineal termolisado, con sus grupos terminales insaturados, después se trata con uno o más peróxidos. Los peróxidos eliminan átomos de hidrógeno de los esqueletos del polímero y los radicales resultantes son libres de reaccionar no solo con otro radical producido de peróxido, sino también con los extremos de la cadena del PHA que se produjeron durante la termólisis. El resultado es una ramificación más eficaz, porque cada radical producido por peróxido puede encontrar más fácilmente un extremo de una cadena lineal que otro radical producido por peróxido, y es más probable que ocurra esto antes de que se descomponga el peróxido.

Por ejemplo, el polímero de PHA lineal se termolisa y su peso molecular se reduce aproximadamente a la mitad. Después, puede usarse un agente de ramificación, por ejemplo un peróxido, para ramificar el polímero y unir múltiples moléculas de polímero entre sí. Esto se muestra en los ejemplos presentados más adelante.

En ciertas realizaciones, el PHA ramificado se prepara como se indica a continuación. En primer lugar se termolisa (se trata térmicamente) un PHA lineal a temperatura elevada para romper las cadenas poliméricas lineales. Por ejemplo, un PHA (lineal o ramificado) se calienta a una temperatura elevada (por ejemplo de 170 °C a aproximadamente 220 °C, o de aproximadamente 190 °C a aproximadamente 220 °C durante un periodo de tiempo suficiente (por ejemplo, de aproximadamente 3,0 minutos a aproximadamente 0,5 minutos) antes de mezclarse con un iniciador de radicales libres. Normalmente, esta temperatura es mayor que la temperatura usada en la reacción de ramificación posterior. Sin deseo de limitarse por ninguna teoría, se cree que ciertas cadenas poliméricas de PHA se escinden durante el tratamiento térmico y se producen grupos reactivos terminales (durante la reacción de ramificación posterior, estos grupos reactivos terminales facilitarán la formación de ramificaciones por reacción con sitios radicales en otras moléculas de PHA que se forman cuando el iniciador de radicales libres se añade al polímero). Como resultado de esta escisión de cadena, el PHA tratado térmicamente tiene un peso molecular ponderado medio menor que antes del tratamiento térmico. En ciertas realizaciones, el PHA de partida se termolisa para reducir su peso molecular entre el 25 % y el 75 % antes de reaccionar con el agente de ramificación. En otras realizaciones, el peso de partida se reduce al 50 % o 40 %. En otros aspectos, el PHA de partida se termolisa en presencia de los agentes de reticulación descritos en el presente documento.

Como el PHA tratado térmicamente ya contiene grupos reactivos terminales cuando se añade el iniciador de ramificación, este procedimiento se usa para preparar PHA con un alto grado de ramificación.

El PHA termolisado después se mezcla con la cantidad requerida de un iniciador de radicales libres por medios adecuados. La etapa de mezcla preferiblemente puede realizarse en condiciones tales que el iniciador no experimente una descomposición sustancial. La reacción de ramificación después se realiza exponiendo la mezcla a una temperatura por encima de la temperatura de fusión del PHA y la temperatura de descomposición del iniciador durante un periodo de tiempo suficiente. Sin deseo de limitarse por ninguna teoría, se cree que la descomposición del iniciador forma radicales libres, que reaccionan con moléculas de PHA para generar sitios de radicales en el esqueleto polimérico. Después puede formarse un PHA ramificado por una reacción de acoplamiento entre estos sitios de radicales en las moléculas de PHA con otros de estos sitios de radicales, o los grupos insaturados reactivos en los extremos de las moléculas lineales que se crearon durante la etapa de termólisis.

Normalmente, el tiempo de reacción es suficiente para la ramificación entre moléculas de polímero mientras que se ha

descompuesto sustancialmente todo el iniciador. Por ejemplo, el tiempo de reacción debe ser al menos tres veces la semi-vida del agente de ramificación a la temperatura de reacción. El PHA ramificado preparado de esta manera contiene una cantidad mínima de iniciador residual y posee mejor estabilidad, reproducibilidad y propiedades reológicas. Normalmente, el PHA ramificado tiene un mayor grado de ramificación y peso molecular ponderado medio que el PHA inicial. Por ejemplo, el PHA ramificado puede tener un peso molecular ponderado medio de al menos aproximadamente 1,2 veces el del PHA lineal.

Tanto la etapa de termólisis como la reacción de ramificación se realizan en dos etapas separadas, por ejemplo, el PHA se termolisa y se extruye y después se combina con el agente de ramificación en un procedimiento separado.

Como alternativa, las dos etapas se realizan en un solo extrusor en diferentes zonas posteriores. Por ejemplo, la etapa de termólisis se realiza en un extrusor y, cuando se ha termolisado suficientemente el PHA, el agente de ramificación puede añadirse para realizar la etapa de ramificación. Es decir, la etapa de termólisis y la etapa de ramificación están separadas en el tiempo.

Las dos etapas también pueden realizarse en etapas separadas en zonas separadas en el extrusor. Por ejemplo, la etapa de termólisis se realiza en una zona de un extrusor y el agente de ramificación puede añadirse cuando el PHA termolisado entre en otra zona del extrusor.

Agentes de ramificación

Los agentes de ramificación, también conocidos como iniciadores de radicales libres, se seleccionan entre cualquier iniciador adecuado conocido en la técnica tales como peróxidos, azo-derivados (por ejemplo azo-nitrilos), perésteres y peroxicarbonatos. Los peróxidos adecuados para uso en la presente invención incluyen, pero sin limitación, peróxidos orgánicos, por ejemplo peróxidos orgánicos de dialquilo tales como 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano (disponible en Akzo Nobel como TRIGANOX 101), *terc*-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato (disponible en Akzo Nobel como TRIGANOX 117), *terc*-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (disponible en Akzo Nobel como TRIGANOX 131), *n*-butil-4,4-di(*terc*-butilperoxi)valerato (disponible en Akzo Nobel como TRIGANOX 17), 2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dicumilo (DCP, DiCuP), peróxido de benzoilo, peróxido de di-t-amilo, t-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (TAEC), t-butil cumil peróxido, *n*-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato, 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano, 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (CPK), 1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano, 1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano, 2,2-di(t-butilperoxi)butano, etil-3,3-di(t-butilperoxi)butirato, 2,2-di(t-amilperoxi)propano, etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato, t-butilperoxi-acetato, t-amilperoxiacetato, t-butilperoxibenzoato (TBPB), t-amilperoxibenzoato, di-t-butildiperoxifalato y similares. También pueden usarse combinaciones y mezclas de peróxidos. Los ejemplos de iniciadores de radicales libres incluyen los mencionados en el presente documento así como los descritos, por ejemplo, en *Polymer Handbook*, 3ª Ed., J. Brandrup & E.H. Immergut, John Wiley and Sons, 1989, Cap. 2. También puede usarse irradiación (por ejemplo, irradiación con haces de electrones o irradiación gamma) para generar la ramificación de PHA.

La eficacia de la ramificación y reticulación del polímero o polímeros también puede mejorarse significativamente por la dispersión de peróxidos orgánicos en un agente de reticulación, tal como un plastificante polimerizable (es decir reactivo). El plastificante polimerizable debe contener una funcionalidad reactiva, tal como un doble enlace insaturado reactivo, que aumenta la eficacia total de la ramificación y reticulación.

Como se ha descrito anteriormente, cuando se descomponen los peróxidos, forman radicales de muy alta energía que pueden extraer un átomo de hidrógeno del esqueleto de polímero. Estos radicales tienen semi-vidas cortas, limitando de esta manera la población de moléculas ramificadas que se producen durante el periodo de tiempo activo. Los agentes de reticulación reactivos son compuestos que contienen al menos dos dobles enlaces C-C insaturados, preferiblemente de naturaleza reactiva (por ejemplo, acrilatos, metacrilatos, alilos, metalilos, vinilo, etc.) y son reactivos en procedimientos de radicales libres. Los agentes de reticulación pueden reaccionar muy rápidamente y producen un radical que es más estable y tiene una mayor duración, de forma que tienen un mayor periodo de tiempo en el cual se acoplan con el esqueleto polimérico. Esto permite el uso de menos peróxido para inducir la misma cantidad de ramificación que se consigue con el peróxido solo.

Aditivos

En ciertas realizaciones se añaden diversos aditivos al PHA ramificado descrito anteriormente. Los ejemplos de estos aditivos incluyen antioxidantes, pigmentos, estabilizadores UV, cargas, plastificantes, agentes de nucleación y eliminadores de radicales.

Los aditivos ilustrativos incluyen, por ejemplo, plastificantes (por ejemplo, para aumentar la flexibilidad de una composición termoplástica), antioxidantes (por ejemplo, para proteger la composición termoplástica de la degradación por ozono u oxígeno), estabilizadores ultravioleta (por ejemplo para proteger contra las condiciones climáticas), lubricantes (por ejemplo para reducir la fricción), pigmentos (por ejemplo para añadir color a la composición termoplástica), pirorretardantes, cargas, agentes de refuerzo, agentes de liberación del molde y agentes antiestáticos. Está bien dentro de las capacidades del especialista en la técnica determinar si un aditivo debe incluirse en una composición termoplástica y, si es así, el aditivo y la cantidad que debe añadirse a la composición.

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

- 5 En otras realizaciones, la composición incluye uno o más plastificantes. Los plastificantes pueden usarse solos respectivamente o en combinaciones entre sí.

En ciertas realizaciones, las composiciones y procedimientos de la invención opcionalmente pueden incluir uno o más tensioactivos. Los tensioactivos generalmente se usan para desmoldar, lubricar, reducir la tensión superficial y/o densificar. Los ejemplos de tensioactivos incluyen, pero sin limitación, aceite mineral, aceite de ricino y aceite de soja. 10 Un tensioactivo de aceite mineral es Drakeol 34, disponible en Penreco (Dickinson, Texas, USA). Los tensioactivos sólidos Maxperse W-6000 y W-3000 están disponibles en Chemax Polymer Additives (Piedmont, South Carolina, USA). Pueden usarse tensioactivos no iónicos con valores de HLB que varían de aproximadamente 2 a aproximadamente 16, siendo ejemplos TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 y Span 85.

A las composiciones y procedimientos de la invención también se les pueden añadir uno o más lubricantes. Los 15 lubricantes normalmente se usan para reducir la adherencia a las superficies metálicas del procesamiento en caliente y pueden incluir polietileno, aceites de parafina y ceras de parafina en combinación con estearatos metálicos. Otros lubricantes incluyen ácido esteárico, ceras de amida, ceras de éster, carboxilatos metálicos y ácidos carboxílicos. Los lubricantes normalmente se añaden a los polímeros en el intervalo de aproximadamente un 0,1 por ciento a aproximadamente un 1 por ciento en peso, generalmente de aproximadamente un 0,7 por ciento a aproximadamente un 20 0,8 por ciento en peso en el compuesto. Los lubricantes sólidos se calientan y se funden antes o durante el procesamiento de la mezcla.

Agentes de nucleación

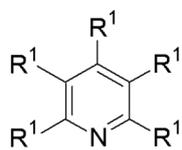
Por ejemplo, al PHA ramificado se le añade un agente de nucleación opcional para ayudar a su cristalización. Los 25 agentes de nucleación para diversos polímeros son sustancias simples, compuestos metálicos incluyendo óxidos compuestos, por ejemplo negro de humo, carbonato cálcico, ácido silícico sintetizado y sales, sílice, blanco de cinc, arcilla, caolín, carbonato de magnesio básico, mica, talco, polvo de cuarzo, diatomita, polvo de dolomita, óxido de titanio, óxido de cinc, óxido de antimonio, sulfato de bario, sulfato cálcico, alúmina, silicato cálcico, sales metálicas de organofosfatos y nitruro de boro; compuestos orgánicos de bajo peso molecular que tienen un grupo carboxilato metálico, por ejemplo, sales de metales de ácidos tales como el ácido octílico, ácido toluico, ácido heptanoico, ácido pelargónico, ácido láurico, ácido mirfístico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido behénico, ácido cerótico, ácido montánico, ácido melísico, ácido benzoico, ácido *p-terc*-butilbenzoico, ácido tereftálico, monometil éster del ácido tereftálico, ácido isoftálico y monometil éster del ácido isoftálico; compuestos orgánicos de alto peso molecular que 30 tienen un grupo carboxilato metálico, por ejemplo, sales de metales de compuestos tales como: polietileno que contiene un grupo carboxilo obtenido por oxidación de polietileno; polipropileno que contiene un grupo carboxilo obtenido por oxidación de polipropileno; copolímeros de olefinas tales como etileno, propileno y buteno-1, con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de estireno con ácido acrílico o metacrílico; copolímeros de olefinas con anhídrido maleico; y copolímeros de estireno con anhídrido maleico; compuestos orgánicos de alto peso molecular: alfa-olefinas ramificadas en su átomo de carbono en posición 3 y que no tienen menos de 5 átomos de carbono, tales como 3,3-dimetilbuteno-1,3-metilbuteno-1,3-metilpenteno-1,3-metilhexeno-1, y 3,5,5-trimetilhexeno-1; polímeros de vinilcicloalcanos tales como 40 vinilciclopentano, vinilciclohexano y vinilnorbornano; polialquilenglicoles tales como polietilenglicol y polipropilenglicol; poli(ácido glicólico); celulosa; ésteres de celulosa; y éteres de celulosa; ácido fosfórico o fosforoso y sus sales metálicas tales como difenil fosfato, difenil fosfito, sales metálicas de bis(4-*terc*-butilfenil)fosfato y metileno bis-(2,4-*terc*-butilfenil)fosfato; derivados de sorbitol tales como bis(*p*-metilbencilideno)sorbitol y bis(*p*-etilbencilideno)sorbitol; y anhídrido tioglicólico, ácido *p*-toluenosulfónico y sus sales metálicas. Los agentes de nucleación anteriores pueden 45 usarse solos o en combinaciones entre sí. En realizaciones particulares, el agente de nucleación es ácido cianúrico. En ciertas realizaciones, el agente de nucleación también puede ser otro polímero (por ejemplo agentes de nucleación poliméricos tales como PHB).

En ciertas realizaciones, el agente de nucleación se selecciona entre: ácido cianúrico, negro de humo, mica, talco, sílice, nitruro de boro, arcilla, carbonato cálcico, ácido silícico sintetizado y sales, sales metálicas de organofosfatos y caolín. 50 En realizaciones particulares, el agente de nucleación es ácido cianúrico.

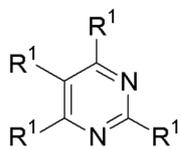
En diversas realizaciones, cuando el agente de nucleación se dispersa en un vehículo líquido, el vehículo líquido es un plastificante, por ejemplo un compuesto cítrico o un compuesto adípico, por ejemplo tributirato de acetil citrato (Citroflex A4, Vertellus, Inc., High Point, N.C.) o DBEEA (adipato de dibutoxi-etoxietilo), un tensioactivo, por ejemplo, Triton X-100, TWEEN-20, TWEEN-65, Span-40 o Span 85, un lubricante, un líquido volátil, por ejemplo, cloroformo, heptano o 55 pentano, un líquido orgánico o agua.

En otras realizaciones, el agente de nucleación es hidroxidifosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol.

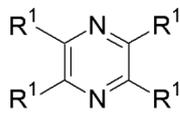
En realizaciones particulares, el agente de nucleación puede incluir hidroxidifosfato de aluminio o un compuesto que comprende un núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno. El núcleo heteroaromático que contiene nitrógeno es piridina, pirimidina, pirazina, piridazina, triazina o imidazol. El agente de nucleación puede tener una fórmula química seleccionada entre el grupo consistente en



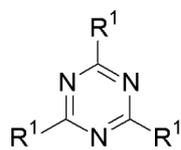
Fórmula 1



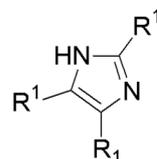
Fórmula 2



Fórmula 3

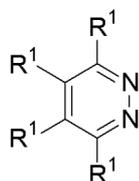


Fórmula 4



Fórmula 5

5 y



Fórmula 6

y combinaciones de los mismos, donde cada R1 es independientemente H, NR²R², OR², SR², SOR², SO₂R², CN, COR², CO₂R², CONR²R², NO₂, F, Cl, Br o I; y cada R² es independientemente H o alquilo C₁-C₆.

10 Otro agente de nucleación para uso en las composiciones y procedimientos descritos en el presente documento se trituran como se describe en el documento PCT/US2009/041023, presentado el 17 de abril de 2009, que se incorpora como referencia en su totalidad. En resumen, el agente de nucleación se tritura en un vehículo líquido hasta que al menos el 5 % del volumen de sólido acumulativo del agente de nucleación existe en forma de partículas con un tamaño de partículas de 5 micrómetros o menor. El vehículo líquido permite que el agente de nucleación se triture en húmedo. En otras realizaciones, el agente de nucleación se tritura en un vehículo líquido hasta que al menos el 10 % del volumen de sólido acumulativo, al menos el 20 % del volumen de sólido acumulativo, al menos el 30 % o al menos el 40 %-50 % del agente de nucleación puede existir en forma de partículas con un tamaño de partículas de 5 micrómetros o menor, 2 micrómetros o menor o 1 micrómetro o menor. En realizaciones alternativas, el agente de nucleación se tritura por otros procedimientos, tales como trituración en molino de chorro y similares. Además, se utilizan otros procedimientos que reducen el tamaño de partículas.

20 El volumen de sólido acumulativo de las partículas es el volumen combinado de las partículas en forma seca en ausencia de cualquier otra sustancia. El volumen de sólido acumulativo de las partículas se determina determinando el volumen de las partículas antes de dispersarlas en un polímero o vehículo líquido, por ejemplo, vertiéndolas en seco en un cilindro graduado u otro dispositivo adecuado para medir el volumen. Como alternativa, el volumen de sólido acumulativo se determina por dispersión de luz.

25 Templado

Las composiciones de PHA ramificado descritas en el presente documento y producidas por los procedimientos descritos en el presente documento pueden procesarse en películas de diversos espesores, por ejemplo, películas con un espesor uniforme que varía de 10-200 micrómetros, por ejemplo de 20-75 micrómetros, de 75 a 150 micrómetros o de 50-100 micrómetros.

30 El tratamiento térmico posterior a la fabricación (por ejemplo templado) de la película de polihidroxialcanoato ramificado producida por los procedimientos y composiciones descritas en el presente documento produce una película con aumentos en la resistencia a la punción y al desgarro. Estos aumentos no se observan en otras películas poliméricas, por ejemplo, polietileno. Este templado se usa para aumentar la tenacidad de los moldeos por inyección.

35 Por ejemplo, estas películas de PHA ramificado se tratan durante aproximadamente 10 a aproximadamente 120 minutos a temperaturas de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 120 °C. Este tratamiento mejora la resistencia a la punción de las películas hasta 16 veces, mientras que la resistencia al desgarro podría mejorarse hasta 35 veces (dirección transversal) y hasta 65 veces (dirección de la máquina).

40 Aunque diversos PHA pueden procesarse en un equipo de procesamiento convencional, se han encontrado muchos problemas con los polímeros que impiden su aceptación comercial. Estos incluyen la fragilidad y la fragilidad relacionada con el envejecimiento. Por ejemplo, se sabe que las propiedades mecánicas de los artículos fabricados a partir de polímeros de polihidroxialcanoatos cambian a lo largo del tiempo, durante el almacenamiento en condiciones ambientales. Específicamente, se sabe que la tenacidad de impacto y el alargamiento por tensión de rotura (ϵ_b) se

5 reducen sistemáticamente a lo largo del tiempo. No se conocen las razones exactas para esta reducción. Este aumento de fragilidad relacionado con el envejecimiento limita las aplicaciones comerciales disponibles para uso el polímero. Además, se entiende poco la cinética de cristalización del polímero y a menudo se requieren tiempos de ciclos más largos (con respecto al polietileno y polipropileno) durante el procesamiento de estos polímeros, lo cual limita adicionalmente su aceptación comercial. El tratamiento térmico posterior a la fabricación (por ejemplo, templado) proporciona ventajas a las propiedades mecánicas de los PHA ramificados.

Estas propiedades mecánicas incluyen la resistencia y la resistencia al desgarro. Por ejemplo, se descubrió que la resistencia a la punción de las películas podría mejorarse hasta 16 veces, mientras que la resistencia al desgarro podría mejorarse hasta 35 veces (dirección transversal) y hasta 65 veces (dirección de la máquina).

10 Los procedimientos y composiciones descritos en el presente documento pueden templarse en una película polimérica, donde el polímero es uno o más polímeros de polihidroxicanoato ramificado, y la película tiene una resistencia al impacto por dardo de al menos aproximadamente 30 g/milésima de pulgada, como se mide por ASTM D1709.

15 Como se describe en el presente documento, "templado" y "tratamiento térmico" significa un tratamiento en el que el polímero de polihidroxicanoato ramificado se procesa para obtener un producto en una forma no líquida que posteriormente (es decir, después de haberse formado la película) se calienta durante un periodo de tiempo. Se ha descubierto que esto proporciona propiedades sorprendentes e inesperadas de resistencia a la punción y resistencia al desgarro en las películas de PHA. Preferiblemente, la película plana se calienta a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 140 °C durante un periodo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 90 minutos, más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 130 °C durante un periodo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 70 minutos, y aun más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 125 °C durante un periodo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 60 minutos.

20 Como se usa en el presente documento, "templado" y "tratamiento térmico" significa un tratamiento en el que el polímero de polihidroxicanoato ramificado procesado hasta un producto en forma no líquida posteriormente (es decir, después de haberse formado el producto) se calienta durante un periodo de tiempo. Se ha descubierto que esto proporciona propiedades sorprendentes e inesperadas de resistencia a la punción y resistencia al desgarro en las películas de PHA. También se observa un aumento de tenacidad en los moldeos por inyección.

25 Preferiblemente, la película de PHA ramificado se calienta a una temperatura de aproximadamente 80 °C a aproximadamente 140 °C durante un periodo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente 90 minutos, más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 90 °C a aproximadamente 130 °C durante un periodo de aproximadamente 10 minutos a aproximadamente 70 minutos, y aún más preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 110 °C a aproximadamente 125 °C durante un periodo de aproximadamente 15 minutos a aproximadamente 60 minutos.

30 Por ejemplo, la película plana de polihidroxicanoato ramificado se temple a 120 °C durante 10 segundos. Esto se consigue, por ejemplo, en línea conformando la película en cualquiera de una diversidad de formas, y después pasando la película a través de un horno que se mantiene a la temperatura apropiada. El horno es suficientemente largo de manera que entre la entrada y la salida del horno, la película se exponga al calor durante un periodo de tiempo apropiado. Como alternativa, la película se "hace serpentear" a través del horno, por ejemplo, se coloca de un lado para otro en una serie de rodillos dentro del horno, de forma que la película quede expuesta al calor durante un periodo apropiado de tiempo antes de salir del horno.

35 En la práctica, el tiempo real de tratamiento global puede ser mayor. En el caso de una película de polihidroxicanoato ramificado que se ha recogido en rollos convencionales antes del tratamiento, por ejemplo, la película en el interior del rollo no se expondrá inmediatamente a la temperatura necesaria para producir el templado y la película en el interior del rollo no presentará las propiedades beneficiosas descritas en el presente documento. Por lo tanto, el rollo entero debe mantenerse a la temperatura necesaria durante un periodo de tiempo suficiente para que el polímero en el interior del rollo experimente las temperaturas de templado. Como alternativa, la película podría exponerse a las temperaturas apropiadas después de fabricarse pero antes de enrollarse en un rollo. En esta situación, la película solo necesita exponerse a la temperatura de templado durante el tiempo necesario para que el área a tratar alcance la temperatura apropiada.

40 La película se expone a temperaturas muy próximas al punto de fusión del polímero o polímeros que constituyen la película. En la práctica, sin embargo, esto se hace mejor con una película plana, ya que un rollo grande de película podría empezar a adherirse a sí mismo.

Para el templado de productos moldeados por inyección se usan procedimientos similares.

45 Se ha descubierto que el tratamiento térmico de una película de polihidroxicanoato ramificado imparte propiedades sorprendentes a la película tratada. Por ejemplo, se descubrió que el tratamiento térmico a aproximadamente 120 °C durante 60 minutos mejoraba la resistencia a la punción de las películas (medida por la resistencia al impacto por dardo) tres veces para las películas de PHA convencionales, mientras que la resistencia al desgarro en la dirección de la máquina (desgarro MD) también podía mejorarse tres veces, y la resistencia al desgarro en dirección transversal

(desgarro TD) podía mejorarse de 4 a 5 veces.

Las mejoras fueron especialmente notables con películas fabricadas a partir de un polímero de PHA ramificado. Cuando las películas hechas de polímero de PHA ramificado se sometieron al tratamiento térmico como se describe en el presente documento, la resistencia al impacto por dardo aumentó 16 veces, y el desgarro MD y el desgarro TD aumentaron 65 veces y 22 veces, respectivamente.

Se ha descubierto que el templado, es decir, el tratamiento térmico de las películas de PHA mejora en gran medida su comportamiento. Por ejemplo, el tratamiento de películas de PHA (no ramificado) durante aproximadamente 1 hora a 120 °C es suficiente para impartir las sorprendentes mejoras de resistencia que se muestran en los ejemplos presentados más adelante, y se observan notables mejoras a los 30 minutos de tratamiento. Se observan mejoras de resistencia con tratamientos de 80 °C durante 10 minutos. También pueden usarse temperaturas menores y/o tiempos de tratamiento más cortos, dependiendo de la resistencia de la película requerida para una aplicación dada.

Sin deseo de limitarse por ninguna teoría, es posible que cuando se fabrica una película de polihidroxialcanoato, la cristalización no se complete del todo y continúe durante algún tiempo después. La cristalización tardía puede producir unas tensiones de contracción internas, es decir, una forma de "cuello" a nivel molecular. Si es así, estas tensiones pueden reducir la resistencia a la punción o la resistencia al desgarro de la película. El tratamiento térmico descrito en el presente documento puede aliviar alguna de estas tensiones internas.

Por ejemplo, si deja caer un dardo de 100 gramos sobre una pieza de película no tratada de acuerdo con los procedimientos descritos en el presente documento, y dicha pieza de película ya contiene el equivalente de 50 gramos de tensiones internas, entonces la película está experimentando realmente 150 gramos de tensión cuando el dardo cae sobre ella. Por el contrario, una pieza equivalente de película tratada de acuerdo con los procedimientos descritos en el presente documento, puede haber eliminado sus tensiones internas por el tratamiento y solo experimentaría las tensiones suministradas por el dardo.

La mejora en las propiedades de la película de polihidroxialcanoato tratada es bastante sorprendente y no se observa en otros polímeros disponibles comúnmente. En los Estados Unidos, HMW-HDPE (polietileno de alta densidad y de alto peso molecular), LLDPE (polietileno de baja densidad lineal) y LDPE (polietileno de baja densidad) son los tres candidatos de materiales principales para bolsas y envases de artículos de consumo. En la selección entre estas opciones, los comerciantes generalmente equilibran la necesidad de resistencia al peso frente a la necesidad de resistencia a la punción. HMW-HDPE actualmente es la bolsa de plástico principal para uso en tiendas de comestibles en los Estados Unidos debido a su resistencia y capacidad de llevar cargas bastantes pesadas. Las películas/bolsas de HMW-HDPE tienen una resistencia a la punción razonable pero muy poca resistencia al desgarro. Las películas/bolsas de LLDPE tienen menor rigidez y por lo tanto menor capacidad de soporte de carga, pero ofrecen una resistencia al desgarro y una resistencia a la punción muy elevadas. Las bolsas y películas de LDPE tienen baja rigidez, baja resistencia a la punción y una resistencia al desgarro moderada. Sin embargo, el LDPE ayuda al procesamiento del LLDPE y HMW-HDPE y, por consiguiente, se usa a menudo como un componente de mezcla en las películas/bolsas de HMW-HDPE y LLDPE. A continuación se proporcionan las propiedades aproximadas de películas de los polietilenos mencionados anteriormente.

Polímero	Desgarro MD (g/milésima de pulgada)	Desgarro TD (g/milésima de pulgada)	Impacto de Dardo (g/milésima de pulgada)	Módulo Elástico a la Tracción (MPa)
HMW-HDPE	~10	~60-100	~300	~900
LLDPE (Ziegler-Natta)	~350	~500	~125	~150-200
LLDPE (metalloceno)	~250	~300	~1000	~150-200
LDPE	~100	~100	~75	~100-250

Cuando se extruyen o se someten a sopladura películas de polihidroxialcanoato ramificado, inicialmente tienen una resistencia a la punción y una resistencia al desgarro similares a las del HDPE. Sin embargo, sorprendentemente, cuando estas películas se tratan térmicamente de acuerdo con los procedimientos descritos en el presente documento, adquieren una resistencia a la punción y una resistencia al desgarro más similares a las del LDPE. Esto es sorprendente e inesperado, especialmente ya que HDPE y LDPE son dos polímeros diferentes y ninguno se "transmuta" en el otro por ningún tipo de tratamiento térmico. En general, cuando la película de polietileno se trata térmicamente como se describe en el presente documento, se reduce su resistencia al impacto. Esto se ensayó y se muestra en los Ejemplos presentados a continuación "Efecto del Templado Sobre la Película de Polietileno (PE)".

Cuando las películas de polihidroxialcanoato ramificado se templan después de la fabricación, su comportamiento mejora considerablemente de tal forma que ahora están a la par o son considerablemente mejores que las mejores películas de polietileno (PE) actualmente en el mercado. Por el contrario, todos los tipos de película de PE presentan solo un cambio marginal (en el mejor de los casos) en comportamiento con el templado después de la fabricación. Por lo tanto, el templado es capaz de producir una película de polihidroxialcanoato con características en el intervalo de las películas de LLDPE principales en la industria.

La viscosidad compleja de los polímeros de la película de PHA coincide muy bien con la del metaloceno-LLDPE a bajas frecuencias, y esto se traduce en una resistencia en estado fundido similar para los dos polímeros. De hecho, los copolímeros de PHA se convierten en películas sopladas en líneas comerciales equipadas con anillos de aire de doble labio y diseñados para funcionar usando la configuración de burbuja de bajo tallo. Otra consideración importante es el mayor tiempo de relajación en estado fundido para los copolímeros de PHA con respecto al LLDPE basado en metaloceno aunque sus viscosidades a cizalla cero sean similares. Esto significa que la contribución relativa aportada por el componente elástico a las mediciones viscoelásticas lineales es mayor para los copolímeros de PHA. De forma similar, el índice de ley de potencias es mucho menor para los copolímeros de PHA. Estas diferencias son al menos parcialmente atribuibles a la temperatura a la que se realizan las mediciones reológicas en estado fundido (y las temperaturas a las que se procesan) con respecto a sus puntos de fusión respectivos. Finalmente, la energía de activación del flujo para los copolímeros de PHA también es considerablemente mayor que la del polietileno lineal; E_a es de aproximadamente 27 kJ/mol para el polietileno lineal, mientras que es aproximadamente 45-47 kJ/mol para los copolímeros de PHA.

La fractura gruesa del fundido es una inestabilidad reológica del material fundido que es significativamente preocupante en el procesamiento de películas sopladas de LLDPE ya que limita la velocidad de producción. A menudo se añaden coadyuvantes del procedimiento tales como fluoroelastómeros al LLDPE para retrasar el inicio de la fractura gruesa del fundido a mayores velocidades. Esta tensión crítica a la que se vuelve evidente la fractura gruesa del fundido es muy similar a la tensión crítica para la fractura gruesa del fundido en el polietileno (D. S. Kalika y M. M. Denn, *Journal of Rheology*, 31, 815 (1987)). En el procesamiento de películas sopladas de copolímero de PHA, la mayor energía de activación de flujo (en comparación con el polietileno) junto con la modesta degradación de peso molecular a mayores temperaturas, hace que sea considerablemente más fácil mitigar esta inestabilidad reológica (cuando es evidente) con un pequeño aumento en la temperatura de la punta del troquel.

Las películas sopladas de copolímero de PHA son adecuadas para cubresuelos agrícolas, bolsas de fertilizantes y otras aplicaciones de envasado. En comparación con el LLDPE y el papel (dos de los materiales importantes usados comercialmente en estas aplicaciones), el módulo elástico a la tracción de los copolímeros de PHA es mayor que el de LLDPE y los copolímeros de PHA son más satisfactorios en comparación con el papel. La resistencia a la tracción de la película de copolímero de PHA es similar a la de las películas de LLDPE y es considerablemente superior a la del papel. La extensibilidad a la tracción, o alargamiento de rotura, de las películas de copolímero de PHA es similar a la de LLDPE y considerablemente superior a la del papel. La resistencia a la punción y la resistencia a la propagación del desgarro son ligeramente menores que las de las películas de LLDPE pero son considerablemente superiores a las del papel.

El tratamiento de templado posterior a la fabricación produce una tremenda mejora en resistencia a la punción y la resistencia al desgarro. Estas mejoras de comportamiento no son evidentes cuando se templan las películas de LLDPE. Esta mejora del comportamiento inesperada se explica mejor considerando la cinética de cristalización del polímero. Generalmente se sabe que los copolímeros de PHA cristalizan lentamente en comparación con el polietileno y el polipropileno. La cristalización depende de la velocidad de refrigeración para los copolímeros de PHA, más que para HDPE y LLDPE, lo que sugiere que el procedimiento de cristalización puede no ser completo durante la fabricación de la película soplada de copolímero de PHA. La cristalización adicional y las reorganizaciones estructurales asociadas que se producen después de que la película se recoja en los rollos conducen a la acumulación de tensiones residuales que aumentan las limitaciones sobre las partes amorfas de la estructura semicristalina. El templado posterior a la fabricación a temperaturas elevadas hace que una parte de las tensiones residuales se relajen y esto mejora el comportamiento mecánico de la película considerablemente. También se demostró que este tratamiento de templado reducía las limitaciones impuestas sobre la movilidad de los segmentos de cadena no cristalinos.

Aplicación de PHA ramificado

Para la fabricación de artículos útiles, el PHA ramificado se procesa normalmente a un punto cerca del punto cristalino del PHA ramificado para minimizar la pérdida de peso molecular. Se eligen aditivos que sean estables a estas temperaturas. Mientras está en estado fundido, la composición polimérica se procesa hasta que consigue una forma deseada y posteriormente se enfría para fijar la forma e inducir la cristalización. Estas formas pueden incluir, pero sin limitación, una fibra, filamento, película, lámina, varilla, tubo, frasco u otra forma. Este procesamiento se realiza usando cualquier técnica conocida en este campo tal como, pero sin limitación, extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por insuflación o soplado (por ejemplo, película soplada, soplado de espuma), calandrado, moldeo rotacional, colada (por ejemplo, lámina colada, película colada) o termoconformado.

Las composiciones de PHA ramificado se usan para crear, sin limitación, una amplia diversidad de productos útiles, por ejemplo, productos de automoción, productos de consumo duraderos, productos de construcción, eléctricos, médicos y de envasado. Por ejemplo, las composiciones poliméricas se usan para fabricar, sin limitación, películas (por ejemplo, películas de envasado, películas agrícolas, películas acolchadas, películas para el control de la erosión, envoltorios de pacas de heno, películas cortadas, envoltorios de alimentos, envoltorios de película transparente, envoltorios protectores de automóviles y aparatos, etc.), tees de golf, tapas y precintos, soportes y postes agrícolas, recubrimientos de papel y cartón (por ejemplo, para tazas, platos, cajas, etc.), productos termoconformados (por ejemplo, bandejas, recipientes, tapas, vasos para yogur, tapas de tazas, tiestos para plantas, tazones para fideos, molduras, etc.), carcasas (por ejemplo, para artículos electrónicos, por ejemplo, teléfonos móviles, fundas de PDA, fundas de reproductores de

música, fundas de ordenadores y similares), bolsas (por ejemplo, bolsas de basura, bolsas de la compra, bolsas de alimentos, bolsas de fertilizantes, etc.), artículos de higiene (por ejemplo, pañales, productos para la higiene femenina, productos para la incontinencia, paños desechables, etc.), recubrimientos para productos granulados (por ejemplo, fertilizantes granulados, herbicidas, pesticidas, semillas, etc.), artículos moldeados por inyección (instrumentos de escritura, utensilios, carcasas de discos etc.), fibras de solución e hiladas y tejidos soplados en estado fundido y no tejidos (hebras, hilos, toallitas, algodón hidrófilo, artículos absorbentes desechables), artículos moldeados por soplado (recipientes profundos, botellas, etc.) y artículos espumados (tazas, tazones, platos, envases, etc.).

El termoconformado es un procedimiento que usa películas o laminas de termoplásticos. La composición polimérica se procesa en una película o lámina. La lámina de polímero después se pone en un horno y se calienta. Cuando está suficientemente blando como para conformarse, se transfiere a un molde y adquiere una forma.

Durante el termoconformado, cuando se alcanza el punto de reblandecimiento de un polímero semicristalino, la lámina de polímero empieza a combarse. La ventana entre el reblandecimiento y la caída normalmente es estrecha. Por lo tanto, puede ser difícil llevar la lámina de polímero reblandecido al molde suficientemente rápido. La ramificación del polímero como se describe en el presente documento aumenta la resistencia en estado fundido del polímero de forma que la lámina se procese más fácilmente y mantenga su integridad estructural. La medición del combado de una pieza de muestra de polímero cuando se calienta, por lo tanto, es una manera de medir el tamaño relativo de esta ventana de procesamiento para el termoconformado.

Como los polímeros ramificados descritos en el presente documento tienen una mayor resistencia en estado fundido y mayor procesabilidad, son más fáciles de convertir en forma de película o en forma de lámina. Por lo tanto, son excelentes candidatos para el termoconformado. Los productos moldeados incluyen varios tipos de productos diferentes, por ejemplo, incluyendo productos tales como cucharas, tenedores y cuchillos desechables, tarrinas, tazones, tapas, tapas de tazas, vasos de yogurt y otros recipientes, botellas y recipientes parecidos a botellas etc.

El moldeo por soplado, que es similar al termoconformado y se usa para producir productos de embutición profunda tales como botellas y productos similares con interiores profundos, también se aprovecha de la mayor elasticidad y resistencia en estado fundido y menor combado de las composiciones de polímero ramificado descritas en el presente documento.

Las composiciones de PHA ramificado descritas en el presente documento se proporcionan cualquier forma conveniente para una aplicación deseada. Por ejemplo, el PHA ramificado se proporciona en gránulos para producir posteriormente películas, recubrimientos, molduras y otros artículos, o las películas, recubrimientos, molduras y otros artículos se fabrican directamente cuando se produce el PHA ramificado. Por ejemplo, los artículos se preparan a partir de un PHA lineal o ramificado por extrusión reactiva, en la que la termólisis y la ramificación se realizan en procedimiento, y donde las partes de la temperatura de extrusión y el tiempo de residencia son suficientes para las etapas de termólisis y ramificación. Estas etapas después se continúan inmediatamente por extrusión del PHA en forma de gránulo (para la producción en otro momento de artículos terminados) o el procesamiento del PHA ramificado en artículos terminados inmediatamente.

Los ejemplos específicos proporcionados a continuación se deben considerar simplemente ilustrativos y de ninguna manera limitantes del resto de la descripción. Sin elaboración adicional, se cree que un especialista en la técnica, puede, basándose en la descripción de el presente documento, utilizar la presente invención a su mayor medida.

Ejemplos

40 Procedimientos de ensayo

Medición del Peso Molecular de los Polímeros

El peso molecular (peso molecular ponderado medio (Mw) o peso molecular numérico medio (Mn)) del PHA se estima por cromatografía de exclusión molecular (GPC) usando, por ejemplo, un Waters Alliance HPLC System equipado con un detector del índice de refracción. La preparación de la columna es, por ejemplo, una serie de tres columnas PLGel 10 micrometer Mixed-B (Polymer Labs, Amherst, MA) con cloroformo como fase móvil bombeado a 1 ml/min. La columna se calibra con patrones de poliestireno de distribución estrecha.

La muestra de PHA se disuelve en cloroformo a una concentración de 2,0 mg/ml a 60 °C. La muestra se filtra con filtro de jeringa de Teflon de 0,2 micrómetros. Para el análisis se usa un volumen de inyección de 50 microlitros.

El cromatograma se analiza, por ejemplo, con el software Waters Empower GPC Analysis. Los pesos moleculares y PD se presentan como pesos moleculares de equivalente de poliestireno.

El procedimiento GPC se vuelve impreciso cuando se miden pesos moleculares por encima de aproximadamente 1 millón. En el caso de polímeros con pesos moleculares tan altos, el peso molecular ponderado medio se estima por medio de un sistema de análisis de polímeros por inyección de flujo (FIPA) (disponible en el mercado, por ejemplo, en Viscotek Corp, Houston, TX). La solución de polímero se eluye a través de una sola exclusión de tamaño de bajo volumen para separar el polímero, el disolvente y las impurezas. El sistema de detección consiste en índice de

refracción, dispersión de luz y grupo de viscosidad.

La muestra de polímero se disuelve en cloroformo a una concentración de 2,0 mg/ml a 60 °C. La muestra se filtra con un filtro de jeringa de Teflon de 0,2 micrómetros. La unidad FIPA funciona a 45 °C con fase móvil de tetrahidrofurano a un caudal de 1,0 ml/min. Para el análisis se usa un volumen de inyección de 100 microlitros.

- 5 El cromatograma se analiza, por ejemplo, con el software Viscotek Omni-Sec. El Mw absoluto se presenta en gramos/mol.

Para los polímeros de PHA el Mw absoluto (medido por FIPA) está relacionado con el Mw (medido por GPC en equivalentes de poliestireno) dividiendo el valor de GPC por aproximadamente 1,3.

Medición de la Estabilidad Térmica

- 10 La estabilidad térmica de una muestra de polímero se mide de dos maneras diferentes. La estabilidad térmica se representa en el presente documento por una "k" de la muestra, que representa el cambio de Mw a lo largo del tiempo. También pueden medirse por estabilidad capilar en estado fundido (MCS), que muestra el cambio en la viscosidad-cizalla capilar a lo largo del tiempo.

- 15 Para medir la estabilidad térmica ("k") de una muestra, una muestra de polímero (por ejemplo de 2 mg) se expone a 170°C en una cámara de ensayo de DSC (por ejemplo, un TA Instrument Q-2000), y la muestra se calienta durante 0, 5 y 10 minutos. El recipiente de muestra enfriada se deja sin tapar y la muestra se disuelve en cloroformo hasta la concentración requerida para la cromatografía de exclusión molecular (GPC). Se usa GPC para medir los pesos moleculares medios Mw, Mn y Mz de los polímeros, con respecto a un control de poliestireno de 900K.

- 20 La pendiente de la línea recta de mejor ajuste de la inversa del peso molecular ponderado medio ($1/M_w$) frente al tiempo es la estabilidad térmica de la muestra en moles por gramo por minuto. Un valor menor de "k" se traduce en una mejor estabilidad térmica.

- 25 La estabilidad térmica de una muestra se mide usando el ensayo de reometría capilar. Los reómetros capilares generalmente se usan para medir la viscosidad en estado fundido de plásticos en función de la velocidad de cizalla (normalmente de aproximadamente 0,1 a 10.000 s^{-1}). Sin embargo, la medición de la viscosidad en estado fundido de los polímeros de PHA se complica porque la reacción de degradación de peso molecular tiene lugar en las propias condiciones de ensayo, lo cual tiene como resultado una reducción de la viscosidad en función del tiempo de mantenimiento en estado fundido.

- 30 Este obstáculo se soluciona midiendo la viscosidad en estado fundido a diversos tiempos de mantenimiento y extrapolando a tiempo cero (esto se describe en ASTM D3835-08). En los ensayos usados en el presente documento, las mediciones se realizan a 180 °C. El material se precalienta durante 240 segundos (4 minutos) antes de comenzar el ensayo, y se usa un troquel capilar de 0,75 mm de diámetro y 30 mm de longitud. La viscosidad aparente medida (calculada a partir de la presión y la velocidad) se reduce al aumentar el tiempo de mantenimiento en el reómetro. Cuando se representa la viscosidad aparente medida (a una velocidad de cizalla aparente de 10 s^{-1}) en función del tiempo, la pendiente de esta línea recta de mejor ajuste se usa como otra indicación de la estabilidad térmica. Esta pendiente se denomina "estabilidad capilar en estado fundido" o MCS. El número de MCS es negativo porque la viscosidad se reduce con el tiempo y una mayor magnitud (es decir, un menor número) corresponde a una peor estabilidad térmica. En otras palabras, es más deseable un número negativo más próximo a cero y es menos deseable un número negativo mayor.

Medición de G' Usando la Reometría Torsional en Estado Fundido

- 40 Se usa reometría torsional para medir la resistencia en estado fundido de un polímero. Para simplificar, en el presente documento se usará G', medida a una frecuencia impuesta de 0,25 rad/s como medida de "resistencia en estado fundido" (a menos que se indique otra cosa). Los mayores valores de G' se traducen en una mayor resistencia en estado fundido.

- 45 Todas las medidas de reología oscilatorias se realizan usando un reómetro TA Instruments AR2000 empleando una amplitud de tensión del 1 %. En primer lugar, se moldean gránulos secos (o polvo) en discos de 25 ml de diámetro que tienen un espesor de aproximadamente 1200 micrómetros. Las muestras de disco se moldean en un moldeador de compresión fijado a aproximadamente 165°C, con un tiempo de moldeo de aproximadamente 30 segundos. Estos discos moldeados después se ponen entre las placas paralelas de 25 mm del reómetro AR2000, se equilibran a 180°C y posteriormente se enfrían a 160°C para el ensayo de barrido de frecuencia. Se usa un espacio de 800-900 micrómetros, dependiendo de las fuerzas normales ejercidas por el polímero. Se determina que la densidad en estado fundido del PHB es de aproximadamente 1,10 g/cm^3 a 160°C; este valor se usa en todos los cálculos.

- 55 Específicamente, el disco de muestra se pone entre las placas del reómetro de placas paralelas a 180°C. Después de conseguir el espacio final, se raspa el exceso de material de los lados de las placas. La muestra después se enfría a 160°C donde se realiza la exploración de frecuencia (de 625 rad/s a 0,10 rad/s); se evitan frecuencias menores de 0,1 rad/s debido a la degradación considerable a lo largo del tiempo que se requiere para estas medidas de frecuencia

menores. La carga de la muestra, el ajuste del espacio y el corte del exceso, todo ello realizado con las placas a 180°C, dura aproximadamente 2,5 minutos. Esto se controla a ± 10 segundos para minimizar la variabilidad y la degradación de la muestra. La refrigeración de 180°C a 160°C (temperatura de ensayo) se realiza en aproximadamente 4 minutos. La exposición a 180°C asegura un polímero completamente fundido, mientras que el ensayo a 160°C asegura una degradación mínima durante la medición.

Durante el barrido de frecuencia realizado a 160°C, se recogen los siguientes datos como función de la frecuencia de medición: $|\eta^*|$ o viscosidad compleja, G' o módulo elástico (contribución elástica o de tipo sólido a la viscosidad) y G'' o módulo de pérdida (contribución viscosa o de tipo líquido a la viscosidad).

Como se usa en el presente documento, el valor de G' medido a una frecuencia impuesta de 0,25 rad/s (a menos que se indique otra cosa) se usa como medición de la "resistencia en estado fundido". Un mayor valor de G' se traduce en una mayor resistencia en estado fundido.

Ejemplo 1. Efecto del Tratamiento Térmico sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

Se realizaron experimentos para demostrar el efecto de la etapa de termólisis sobre la ramificación de poli(3-hidroxibutirato-co-8 %-3-hidroxivalerato) ("PHBV8") con t-butilperoxibenzoato (TBPB; de R.T. Vanderbilt Co., Norwalk Ct). Específicamente, PHBV8 se termolisó por calentamiento a 210°C en una extrusora de un solo tornillo (diámetro del tornillo 1 pulgada (2,54 cm), Welex Inc, Blue Bell, PA) que funcionaba a 40 RPM, dando como resultado un tiempo medio de residencia de aproximadamente 1,6 minutos, que redujo su peso molecular ponderado medio a 263.000 desde 458.000. El PHBV8 termolisado así como el PHBV8 original, después se mezclaron con un 0 %, 0,15 % o 0,30 % (en peso) del peróxido TBPB, y se suministraron a una extrusora de un solo tornillo que funcionaba a 165°C y 30 RPM, con un tiempo medio de residencia de aproximadamente 2 minutos. A 165°C, CPK tiene una semivida de aproximadamente 0,3 minutos. Los pesos moleculares de los polímeros ramificados obtenidos a partir de la extrusora se determinaron por GPC y se muestran en la Tabla 1, presentada a continuación. Mw/Mw,0 es el peso molecular del polímero tratado con peróxido dividido por el Mw del polímero inicial o de partida correspondiente que no se trató con peróxido.

Tabla 1. Efecto de la termólisis sobre los pesos moleculares de polímeros de PHA ramificados.

Peróxido	% en Peso de Peróxido	Termolisado	Mw	PD	Mw/Mw,0
TBPB	0	Y	263.000	2,4	1,0
TBPB	0,15	Y	343.000	3,2	1,3
TBPB	0,30	Y	525.000	4,1	2,0
TBPB	0	N	458.000	2,3	1,0
TBPB	0,15	N	536.000	2,9	1,2
TBPB	0,30	N	616.000	4,4	1,3
TBPB	0,45	N	666.000	3,9	1,5

En ambos casos, se observan aumentos en la ramificación como se indica por el aumento en la relación de peso molecular ponderado medio Mw/Mw,0. Claramente, el aumento del peso molecular, y por lo tanto la cantidad de ramificación, es mayor para el PHBV8 termolisado como se indica por los mayores valores de Mw/Mw,0 a niveles comparables de peróxido.

Ejemplo 2. Ramificación de polímeros de PHA con TAEC. (ejemplo de referencia)

Se prepararon PHA ramificados usando poli(3-hidroxibutirato-co-8 %-3-hidroxivalerato) ("PHBV8") y poli(3-hidroxibutirato-co-7 %-4-hidroxibutirato) ("PHB7") como materiales de partida, y ramificándolos con t-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (TAEC). Como se mide por GPC, el polímero de partida PHBV8 tenía un peso molecular ponderado medio de 734.850 y un peso molecular numérico medio de 288.571 g/mol. El polímero de partida PHB7 tenía un peso molecular ponderado medio de 505.000 y un peso molecular numérico medio de 207.000 g/mol.

El PHBV8 y el PHB7 se termolisaron por calentamiento a 210°C en una extrusora de un solo tornillo (diámetro del tornillo 1 pulgada (2,54 cm), Welex Inc, Blue Bell, PA) que funcionaba a 40 RPM, dando como resultado un tiempo medio de residencia de aproximadamente 1,6 minutos. El PHBV8 termolisado tenía un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 220.000 Daltons y un índice de polidispersidad (PD) de aproximadamente 2,7, mientras que el PHB7 tenía 214.000 Daltons y un PD de 8,4. Posteriormente, el PHBV8 se mezcló con un 0,30, 0,45 o 0,60 % en peso y el PHB7 se mezcló con un 0,40 % en peso de t-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (TAEC). Las mezclas se suministraron a la misma extrusora que funcionaba a 165°C y 30 RPM, que tenía un tiempo medio de residencia de aproximadamente 2 minutos. El TAEC tiene una semivida de aproximadamente 0,3 minutos a 165°C. Los pesos moleculares de los polímeros ramificados obtenidos a partir de la extrusora se determinaron por cromatografía de exclusión molecular (GPC). También se calcularon las relaciones de peso molecular ponderado medio del PHA ramificado con respecto al peso molecular ponderado medio del PHA de partida. Estos datos se proporcionan en la Tabla 2 mostrada a continuación.

Tabla 2. Pesos Moleculares de Polímeros de PHA Termolisados y Ramificados con TAEC.

Polímero	% En Peso de TAEC	Mw	PD	Mw/Mw,o
PHBV8	0	220.000	2,7	1,0
PHBV8	0,30	380.000	3,6	1,7
PHBV8	0,45	600.000	5,7	2,8
PHBV8	0,60	600.000	8,4	2,8
PHB7	0	214.000	2,6	1,0
PHB7	0,40	475.000	4,0	2,2

Inesperadamente, el polímero ramificado obtenido a partir de la mezcla que contenía un 0,30 % en peso de TAEC tenía un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 380.000 Daltons y un índice de polidispersidad de aproximadamente 3,8. El polímero ramificado obtenido a partir de la mezcla que contenía un 0,45 % en peso de TAEC tenía un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 600.000 Daltons y un índice de polidispersidad de aproximadamente 5,8. El polímero ramificado obtenido a partir de la mezcla que contenía un 0,60 % en peso de TAEC tenía un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 600.000 Daltons y un índice de polidispersidad de aproximadamente 7,0. La columna Mw/Mw,o muestra el aumento normalizado en peso molecular ponderado medio.

Estos resultados demuestran que se produjo ramificación, como se demuestra por el aumento en el peso molecular ponderado medio y la polidispersidad. Además, el nivel de aumento de peso molecular (Mw/Mw,o) es similar para PHBV8 y PHB7 a niveles comparables de TAEC, lo que indica que el componente co-monomérico tiene un efecto insignificante sobre la reacción de ramificación.

Ejemplo 3. Ramificación de Polímeros de PHA con TBPB y CPK. (ejemplo de referencia)

Se ensayaron otros iniciadores con respecto a su capacidad de inducir la ramificación. Se termolisó poli(3-hidroxi butirato-co-11 %-4-hidroxi butirato) (PHB11) con un peso molecular ponderado medio de 559.000 y un peso molecular numérico medio de 278.000 usando condiciones similares a las del Ejemplo 1, hasta un peso molecular ponderado medio de aproximadamente 270.000 Daltons. El polímero después se ramificó con t-butilperoxibenzoato (TBPB; Varox TBPB de R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT) y 1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano (CPK; Varox 231 de R.T. Vanderbilt Co., Norwalk, CT) a niveles del 0,15 y 0,30 % en peso. La extrusora se mantuvo a 165°C. Para CPK, la extrusora se hizo funcionar a 60 RPM con un tiempo medio de residencia de aproximadamente 1 minuto. A 165°C, la semivida de CPK es de aproximadamente 0,3 minutos. Para TBPB, la extrusora se hizo funcionar a 10 RPM con un tiempo de residencia medio de aproximadamente 4,5 minutos. A 165°C, la semivida de TBPB es de aproximadamente 1 minuto. Los pesos moleculares de los polímeros ramificados obtenidos a partir de la extrusora se determinaron por GPC como se muestra en la Tabla 3, proporcionada a continuación.

Tabla 3. Pesos moleculares de Polímeros de PHA Termolisados y Ramificados con TBPB y CPK.

Peróxido	% En Peso de Peróxido	Mw	PD	Mw/Mw,o
TBPB	0	270.000	2,0	1,0
TBPB	0,15	489.000	2,8	1,8
TBPB	0,30	537.000	3,2	2,0
CPK	0	267.000	2,6	1,0
CPK	0,15	315.000	2,6	1,2
CPK	0,30	382.000	2,6	1,4

Cuando se usó CPK como iniciador, el polímero ramificado obtenido a partir de PHB11 termolisado tenía un peso molecular ponderado medio hasta 2,0 veces mayor que el polímero de partida con peróxido TBPB. De forma similar, el peróxido CPK aumenta eficazmente el peso molecular ponderado medio.

Estos resultados demuestran que diversos peróxidos se usan eficazmente si la temperatura de descomposición y el tiempo de residencia para la reacción de ramificación están proporcionada con la velocidad de descomposición (semivida) del peróxido.

Ejemplo 4. Efecto de Ramificación sobre la Resistencia en Estado Fundido. (ejemplo de referencia)

Se realizaron mediciones reológicas para determinar el efecto de la ramificación sobre la resistencia en estado fundido del PHA. Las muestras de PHB11 del Ejemplo 3 que se ramificaron usando peróxido TBPB se analizaron adicionalmente por reología dinámica en estado fundido a 160°C usando un reómetro de placas paralelas Rheometrics RSA. El valor de (G') medido a 0,25 s⁻¹ se usó como medida de resistencia en estado fundido del polímero ramificado. Los resultados se muestran en la Tabla 5 proporcionada a continuación.

Tabla 4. Efecto de la Ramificación sobre la Resistencia en Estado Fundido.

Muestra	Mw	PD	Mw/Mw,o	G'(Pa)
1	270.000	2,0	1,0	19,3
2	489.000	2,8	1,8	2094
3	537.000	3,2	2,0	3752

El polímero ramificado obtenido a partir de la mezcla sin peróxido TBPB tenía una resistencia en estado fundido de aproximadamente 19 Pa a 0,25 rad/s. El polímero ramificado obtenido a partir de la mezcla que contenía un 0,15 % en peso de TBPB tenía una resistencia en estado fundido de casi 2100. El polímero ramificado obtenido a partir de la mezcla que contenía un 0,30 % en peso de TBPB tenía una resistencia en estado fundido de aproximadamente 3800. La resistencia en estado fundido (G') es otra medida de la ramificación del polímero y confirma que el polímero está ramificado.

Ejemplo 5. Efecto de Agentes de Reticulación sobre la Ramificación de Peróxido (ejemplo de referencia)

El plastificante polimerizable ftalato de dialilo (DAP) se ensayó con respecto a su capacidad de aumentar la ramificación de una mezcla de PHA (un homo-polímero de aproximadamente un 58-62 % de ácido 3-hidroxibutanoico y un copolímero de aproximadamente un 38-42 % de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 % por ciento en peso) por peróxido orgánico. Como peróxido se usó terc-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato (Triganox 117, fabricado por Akzo Nobel). Con fines comparativos, se prepararon las mismas composiciones con el plastificante Citroflex A4 (acetil tri-n-butil citrato, Vertellus) en lugar de DAP, y se mezclaron con peróxido en las mismas condiciones en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX a las temperaturas (de zona de alimentación a troquel) 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 180 / 180 °C a 100 rpm y 50 libras/hora (22,68 kg/h). La mezcla de peróxido/plastificante se bombeó a una velocidad controlada constante a la zona de alimentación de la extrusora. Las temperaturas y presiones del material fundido variaron dependiendo de las formulaciones y estaban en un intervalo de 198-227 °C para la temperatura del material fundido y de 1148 a 2810 psi (de 7,91 a 19,37 MPa) para la presión del material fundido. La mayor temperatura y presión del estado fundido corresponden a los compuestos que contienen mayores niveles de DAP. Las composiciones y condiciones de procedimiento de los compuestos se presentan en la Tabla 5, proporcionada a continuación.

Tabla 5. Composiciones y Condiciones de Composición para Muestras que Contienen Peróxido Disperso en Agente de Reticulación Reactivo y Plastificante No Reactivo.

Ingredientes (% en peso)	1	2	3	4	5	6	7
PHA	97	95	93	91	95	93	91
Ácido cianúrico al 33 %	3	3	3	3	3	3	3
Triganox 117 al 5 % en Citroflex A4		2	4	6			
117 al 5 % en DAP					2	4	6
% Total de Triganox 117		0,1	0,2	0,3	0,1	0,2	0,3
Condiciones de Leistritz							
N rpm	100	100	100	100	100	100	100
Q libras/h (kg/h)	50 (22,68 kg/h)						
Velocidad de bombeo	0	6,09	8,19	10,30	6,09	8,19	9,67
Tm Mínima	203,	198,	198,	198,	214,	218,	223,
Tm Máx	204	198	202	199	214	220	227
Pm mínima	1238,	1300,	1291,	1324,	2506,	2792,	2658,
Pm máx	1148	1344	1398	1377	2515	2810	2788
Par de torsión %	63	60	56-58	56-57	69-70	69-70	61

El valor de G' medido a bajas frecuencias se usa como una evaluación de la resistencia en estado fundido, que es importante para varias aplicaciones incluyendo el termoconformado, la extrusión de la película soplada, recubrimiento de extrusión, etc. Cuando el peróxido se dispersa en DAP, la resistencia en estado fundido aumenta aproximadamente ocho veces la de la mayor carga de Triganox 117 solo, y aproximadamente tres veces la de la menor carga del peróxido solo. Esto demuestra claramente que G' aumenta significativamente cuando el peróxido Triganox 117 se mezcla con el plastificante DAP. Aunque el aumento de los niveles del peróxido (en Citroflex A4) produjo un aumento en G', este efecto se aumentó en gran medida por la inclusión de DAP.

El peso molecular (Mw y Mn), la temperatura de cristalización y las temperaturas de fusión y transición vítrea se midieron por GPC y DSC y se muestran en la Tabla 6 proporcionada más adelante.

Tabla 6. Propiedades de Formulaciones que Contienen Peróxido Disperso en Agentes de Reticulación Reactivos y Plastificantes No Reactivos.

Formulación	1	2	3	4	5	6	7
G' a 0,25 rad/s	28,97	287	274	377	917	2453	3100
Mw	350.075	409.206	441.435	486.204	505.992	385.091	299.409
Mn	129.448	151.192	156.825	166.486	142.473	114.762	94.538
PD	2,704	2,707	2,815	2,920	3,551	3,356	3,167
% de aumento de Mw		16,891	26,097	38,886	44,538	10,003	-14,473
% de aumento de Mn		16,797	21,149	28,612	10,062	-11,345	-26,969
Tg	-1,21	-7,27	-13,13	-18,14	-4,41	-3,29	-1,18
T máx crist	111,28	108,98	108,24	107,60	107,93	108,37	108,87
T inicio crist	114,42	112,10	111,36	110,69	111,39	112,94	114,20
ΔH crist	54,23	50,40	48,30	46,91	50,19	47,91	45,16
Tm1	162,64	158,17	156,86	150,81	156,51	157,45	157,25
Tm2	172,68	168,65	167,51	166,74	167,42	167,47	167,01

5 Por norma, el peso molecular de PHA aumenta con la adición de la mezcla de peróxido/plastificante. Las excepciones son los compuestos con altas cargas de peróxido/DAP cuando el material altamente ramificado puede tener una solubilidad limitada en un disolvente durante el análisis de GPC, o cuando los productos de descomposición del peróxido durante la extrusión pueden haber interferido debido a la mala ventilación en ese momento.

10 Se vio que la temperatura máxima de cristalización y la temperatura de inicio de cristalización se veían afectadas negativamente por la adición de la mezcla de plastificante/peróxido. Si la velocidad de cristalización es un requisito importante del procesamiento, debe realizarse la modificación de un compuesto para mejorar su velocidad de cristalización. Para algunos procedimientos, por ejemplo, termoconformado o líneas de extrusión de menor velocidad con un buen intercambio de calor, la cristalización más lenta no debería ser un factor importante que afectara al comportamiento.

15 Esto demuestra que la mezcla de un peróxido orgánico y DAP se usa como un adyuvante del procesamiento importante para aplicaciones que requieren una alta resistencia en estado fundido.

Ejemplo 6. Efecto de Diferentes Agentes de Reticulación de Ésteres de Ácido Acrílico y Metacrílico sobre la Ramificación.

20 Algunos de los polímeros fabricados en los ejemplos anteriores tenían un fuerte olor residual debido al peróxido. Esto generalmente es indeseable en un producto comercial. Otros experimentos adicionales demostraron que el ftalato de dialilo (DAP) a niveles del 0,1 % permitió reducir la cantidad de Triganox 117 al 0,05 % consiguiendo al mismo tiempo una ramificación eficaz. Por lo tanto, este ejemplo examinó candidatos de agentes de reticulación adicionales por su capacidad de mejorar la ramificación inducida por peróxido y para superar al DAP al hacer esto. Se seleccionaron diversos ésteres de ácidos acrílicos y metacrílicos, incluyendo tetraacrilato de pentaeritritol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritritol, pentaacrilato de dipentaeritritol, dimetacrilato de dietilenglicol y bis(2-metacriloxietil)fosfato.

30 Éstos se usaron por su capacidad de mejorar la ramificación de una mezcla de PHA (aproximadamente un 34-38 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y aproximadamente un 22-26 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso y aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente del 25-33 por ciento en peso) por el peróxido orgánico terc-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato (Triganox 117, fabricado por Akzo Nobel).

35 Cada formulación de ensayo contenía un 95 % de PHA y un 3 % de agente de nucleación (33 %). El 2 % restante en cada formulación estaba constituido por Triganox 117 y ésteres reactivos en Citroflex A4. Las formulaciones se compusieron en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX a 100 rpm, 60 libras/hora (27,22 kg/h), con un par de torsión del 57-59 % con una Tm (temperatura de fusión) de 205-209 °C, y una Pm (presión de fusión) de 1915-2090 psi (13,20 -14,41 MPa). Para cada combinación ensayada, se midieron el módulo elástico o la resistencia en estado fundido (G') a 160 °C y 0,25 rad/segundo.

La cantidad de Triganox 117 y ésteres reactivos en cada formulación son los indicados en la Tabla 7, proporcionada a continuación, que también proporciona el valor de G' medido para cada una de estas formulaciones de ensayo.

40

Tabla 7. Formulaciones que Contienen Triacrilato de Pentaeritritol como Agente de Reticulación y el Valor de G' (resistencia al estado fundido) medido para cada uno.

Agente de Reticulación Reactivo	0 %	0,03 %	0,05 %	0,07 %
	117	117	117	117
0 % de triacrilato de pentaeritritol	128,8		247,8	
0,05 % de triacrilato de pentaeritritol			552,8	
0,09 % de triacrilato de pentaeritritol		520,5	605,35	
0 % de triacrilato de trimetilolpropano	128,8		247,8	
0,05 % de triacrilato de trimetilolpropano			524,2	
0,08 % de triacrilato de trimetilolpropano		505,4	547,6	
0 % de pentaacrilato de dipentaeritritol	128,8		247,8	
0,04 % de pentaacrilato de dipentaeritritol		347,3	471,3	
0,07 % de pentaacrilato de dipentaeritritol			538,6	
0 % tetraacrilato de pentaeritritol	128,8		247,8	310,8
0,05 % tetraacrilato de pentaeritritol			384,5	
0,08 % tetraacrilato de pentaeritritol		416,6	472,4	
0 % de dimetacrilato de dietilenglicol	128,8		247,8	
0,06 % de dimetacrilato de dietilenglicol			241,5	
0,10 % de dimetacrilato de dietilenglicol			237,8	
0 % de bis(2-metacriloxietil)fosfato	128,8		247,8	
0,10 % de bis(2-metacriloxietil)fosfato			460,0	

5 Como se muestra en la Fig. 2, el triacrilato de pentaeritritol aumentó el valor de G' de 247,8 Pa a 552,8 Pa al 0,05 % del agente de reticulación, y a 605,3 Pa al 0,09 % de agente de reticulación junto con un 0,05 % de Triganox 117.

La Fig. 3 muestra el efecto del agente de reticulación triacrilato de trimetilolpropano sobre la ramificación (medida por G') con Triganox 117. El agente de reticulación también mostró un aumento significativo en G'.

La inclusión del agente de reticulación pentaacrilato de dipentaeritritol (Fig. 4) hizo que G' aumentará a 471,3 a un 0,04 % de agente de reticulación y a 538,6 Pa para un 0,07 % de agente de reticulación.

10 Cuando se añadió tetraacrilato de pentaeritritol como agente de reticulación, el 0,08 % hizo que G' casi se duplicara (Fig. 5).

Como se muestra en la Fig. 6, se consigue un aumento de G' con un 0,07 % de Triganox 117. Todos los agentes de reticulación tenían menos efecto cuando se añadieron al 0,03 % de Triganox 117, pero su aumento de G' aún era evidente.

15 De manera interesante, el dimetacrilato de dietilenglicol parecía no producir un aumento en G'. Esto se muestra en la Fig. 7. Este agente de reticulación contiene un metacrilato en lugar de un acrilato. Los metacrilatos son monómeros con una temperatura superior (es decir una temperatura máxima) para la polimerización por encima de la cual no aumenta la cristalización. Los acrilatos no tienen temperaturas superiores. Es posible que esta temperatura superior pueda limitar la eficacia de este compuesto como agente de reticulación.

20 La inclusión de bis(2-metacriloxietil)fosfato como agente de reticulación hace que G' aumente de 247,8 Pa a 460,0 Pa para un 0,05 % de Triganox 117.

25 La Fig. 8 resume los efectos de los diversos agentes de reticulación cuando se añaden a PHA con un 0,05 % de Triganox 117. Este ejemplo demuestra que incluso cuando se usa en cantidades muy pequeñas (0,04-0,09 %), los acrilatos son extremadamente eficaces en la formación de redes ramificadas en PHA, y superan al DAP en un factor de 2,5 cuando se añaden al 0,05 % de Triganox 117. Los agentes de reticulación se usan para inducir cambios en las propiedades físicas y reológicas, mejorando la resistencia en estado fundido, la elasticidad y la resiliencia, y aumentando el módulo y la resistencia a la tracción.

Ejemplo 7. Efecto de Peróxido de Dicumilo sobre la Ramificación

30 También se ensayó el peróxido de dicumilo con respecto a su efecto sobre la ramificación en comparación con el Triganox 117. Se fabricaron formulaciones que contenían peróxido de dicumilo como en el Ejemplo 7 anterior. Las formulaciones obtenidas y los valores de G' medidos para cada uno se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 8. Efecto de Peróxido de Dicumilo sobre G'

Agente de reticulación reactivo	0 %	0,03 %	0,05 %
	T117	T117	T117
0 % de peróxido de dicumilo	128,8		247,8
0,025 % de peróxido de dicumilo		220,1	
0,05 % de peróxido de dicumilo			408,4

Estos resultados también se muestran en la Fig. 9. Los datos adicionales demostraron que el peróxido de dicumilo por sí mismo es más eficaz en la ramificación que el Triganox 117, como se muestra en la Fig. 10.

5 Ejemplo 8. Comparación de Terc-Amilperoxi 2-Etilhexil Carbonato y Terc-Butilperoxi 2-Etilhexil Carbonato (ejemplo de referencia)

10 Se compararon dos peróxidos, terc-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato (Triganox 117, disponible en Akzo Nobel) y terc-amilperoxi-2-etilhexilcarbonato (Triganox 131, disponible en Akzo Nobel) a niveles del 0,05, 0,15 y 0,25 % en peso en una mezcla de PHA (aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % por ciento en peso). El peróxido se bombeó en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX que funcionaba a un perfil de temperaturas de 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 (°C, de garganta a troquel) y 130 rpm. La mezcla de PHA se suministró a 85 libras/hora (38,56 kg) junto con un 1 % de agente de nucleación y un 8 % de plastificante (por ejemplo, acetil tri-n-butil citrato, por ejemplo Citroflex A4). El par de torsión fue del 44-47 %, la temperatura de fusión de 179-182°C y la presión del troquel de 1900-2200 psi (13,10 - 15,16 MPa) para todas las mezclas.

15 Las formulaciones de PHA resultantes se compararon con respecto a la cristalización y las propiedades reológicas, que se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 9. Composiciones de PHA que Contienen Dos Peróxidos Diferentes y Resultados de Ensayo

Peróxido	% En Peso	G' (Pa)	G' / G' 0	Tcr (°C)
Triganox 117	0,00	92,8	-	103,7
Triganox 117	0,05	285,3	3,07	103,9
Triganox 117	0,15	801,6	8,64	104,2
Triganox 117	0,25	1078,0	11,62	104,0
Triganox 131	0,00	92,8	-	103,
Triganox 131	0,05	314,0	3,38	104,2
Triganox 131	0,15	570,5	6,15	103,7
Triganox 131	0,25	759,2	8,18	103,7

20

Estos resultados demuestran que puede conseguirse fácilmente un aumento similar en la resistencia en estado fundido con cualquiera de estos dos peróxidos. La temperatura de cristalización máxima no se ve afectada por el procedimiento de ramificación.

25 Ejemplo 9. Comparación de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano, n-butil-4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato y terc-butilperoxi-2-etilhexilcarbonato.

30 Se compararon dos peróxidos adicionales 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)hexano (Triganox 101) y n-butil-4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato (Triganox 17) (ambos disponibles en Akzo Nobel) con terc-butilperoxi-2-etilhexil carbonato (Triganox 117). Dos mezclas de PHA, una mezcla de aproximadamente un 18-22 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y aproximadamente un 78-82 % co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso (Mezcla 1 de PHA), y una mezcla de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso (Mezcla 2 de PHA), se mezclaron como en el Ejemplo 9 con la excepción de que la extrusora se hizo funcionar con un perfil de temperaturas de 150 / 180 / 180 / 150 / 160 / 165 / 165 / 165 / 165 / 165 °C, 100 rpm y 35 libras/hora (15,88 kg). Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

35

Tabla 10. Composiciones de PHA que Contienen Tres Peróxidos Diferentes, y Resultados del Ensayo

Peróxido	% En Peso	Mezcla de PHA	G' (Pa)	G' / G' 0
Triganox 117	0,00	Mezcla 1 de PHA	10,4	-
Triganox 117	0,16	Mezcla 1 de PHA	202,8	19,50
Triganox 117	0,33	Mezcla 1 de PHA	294,3	28,30
Triganox 101	0,00	Mezcla 1 de PHA	51,3	-
Triganox 101	0,30	Mezcla 1 de PHA	192,9	3,76

Triganox 17	0,00	Mezcla 1 de PHA	10,4	-
Triganox 17	0,16	Mezcla 1 de PHA	3,3	0,32
Triganox 17	0,33	Mezcla 1 de PHA	80,6	7,75
Triganox 17	0,50	Mezcla 1 de PHA	214,7	20,64
Triganox 117	0,00	Mezcla 2 de PHA	92,8	-
Triganox 117	0,16	Mezcla 2 de PHA	134,2	1,45
Triganox 117	0,33	Mezcla 2 de PHA	272,3	2,93

Todos estos peróxidos inducen la ramificación de PHA a niveles comparables. El grado de ramificación se controla ajustando la cantidad de peróxido añadido.

Ejemplo 10. Termoconformado de Polihidroxicanoato Ramificado.

5 Una mezcla de copolímero de composición media de poli(3-hidroxi-*butirato-co-6,6* %4-hidroxi-*butirato*) y un 1 % de agente de nucleación se compuso conjuntamente y se ramificó en una extrusora de tornillo doble Leistritz 27MAXX que funcionaba a temperaturas de 175 °C (zonas 1 a 5) seguido de 170 °C (zonas 6 a 10), 185 RPM y 80 libras (36,29 kg) por hora de velocidad de alimentación. Se añadieron un 0,09 % de Triganox 117 (peróxido) y un 0,09 % de triacrilato de pentaeritritol (agente de reticulación) junto con un 2 % de acetilcitrato tributirato como plastificante (un plastificante no reactivo). Se añadió un 10 % Flextalc 610D aguas abajo a través de una alimentación lateral. La cadena extruida se hizo pasar a través de un baño de agua a 60 °C, se granuló y se secó durante 4 horas en un secador de aire seco con un punto de rocío de -40 °C que funcionaba a 80 °C. De forma similar se produjo una muestra de control sin peróxido y co-agente.

15 Los gránulos se extruyeron en una lámina de 0,020 pulgadas (0,05 cm) de espesor en una extrusora de un solo tornillo de 2 pulgadas (5,08 cm) Johnson que funcionaba a 170 °C, 75 rpm y equipada con un troquel de percha de labio variable de 24 pulgadas (60,96 cm) que funcionaba a 160 °C.

20 El combado de la lámina se evaluó por calentamiento de una pieza de 6 por 6 pulgadas (15,24 x 15,24 cm) sujeta de una lámina con un calentador infrarrojo (Model 101 vacuum former, T&S Dental and Plastics, Myerstown, PA) que funcionaba a 77 voltios durante un tiempo de calentamiento de 30 segundos. Al final del periodo de calentamiento, el calentador se retiró de la muestra sujeta y se dejó que la muestra se combara y se enfriara hasta que se recristalizó (aproximadamente 1 minuto). Se midió un combado de aproximadamente 1 pulgada (2,54 cm) para la muestra de control y de esencialmente 0 para el material ramificado.

25 La lámina se termoconformó en un termoconformador Lyle Model PM (Lyle Co., Beaverton, MI) equipado con un molde de cuenco que tenía un hueco de aproximadamente 1,5 pulgadas (3,81 cm) de profundidad. Los calentadores se fijaron a 260 °C y la lámina se calentó durante aproximadamente 12 segundos. La pieza se conformó por conformado asistido con tapón y presión y después se dejó cristalizar en el molde. Se fabricaron piezas de calidad uniforme.

Ejemplo 11. Efecto de Polibutilmetacrilato (PBMA) sobre la Ramificación.

El polibutilmetacrilato (PBMA o P(BMA)) es un acrilato y se evaluó en este ejemplo para su uso potencial como agente de reticulación en la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'.

30 Tabla 11. Composiciones de PHA que Contienen PBMA y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% En Peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Mezcla de PHA	97	92	87	77
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3
PBMA	0	5	10	20
G'	20,89	42,3	121,6	292
G' / G'0	1,0	2,0	5,8	14,0
Tg (°C)	- 6,76	- 6,07	- 5,24	- 7,67
Tpc (°C)	112,8	113,13	111,91	111,77
Toc (°C)	115,46	115,98	115,38	115,09
Mw (g/mol)	540.202	536.120	561.865	626.521
Mn (g/mol)	216.001	191.095	206.611	168.545
PD (Mw/Mn)	2,5	2,8	2,7	3,7
% de aumento de Mw	-	- 0,76	4,01	15,98
% de aumento de Mn	-	- 11,53	- 4,35	- 21,97

La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-*butanoico* y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-*butanoico* y ácido 4-hidroxi-*butanoico*, donde el ácido 4-hidroxi-*butanoico* es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico

que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

El PBMA se obtuvo en Scientific Polymer Products, Inc. (Ontario, Nueva York, USA), y tenía un peso molecular de 180.000 g/mol y una Tg (temperatura de transición vítrea) de 15 °C (como se indica por el fabricante).

5 La composición se realizó en una extrusora de tornillo doble Brabender a 180 / 175 / 170 °C, a 50 RPM. La extrusora disponía de un troquel de una sola cadena, y la cadena se pasó a través de un baño de agua mantenido a 60 °C, y se cortó en gránulos.

10 Los datos de la tabla anterior muestran un aumento de 14 veces en G' / gG'0 con la adición de un 20 % de PBMA. Se observaron aumentos de 2x y casi 6x con adiciones de un 5 % y un 10 % de PBMA, respectivamente. También hubo un ligero aumento en moléculas que tenían un mayor peso molecular ponderado medio (Mw), y una reducción en Mn, indicando una reducción de las moléculas de menor peso molecular ponderado medio. También aumentó la polidispersidad, indicando un aumento de la falta de uniformidad en las longitudes de las cadenas. Las cinéticas de cristalización no se vieron afectadas en gran medida y lo mismo ocurrió para la temperatura máxima de cristalización (Tpc) y la temperatura de inicio de cristalización (Toc).

15 Ejemplo 12. Efecto de Polibutilmetacrilato (PBMA) sobre la Ramificación

Se obtuvo polibutilmetacrilato (PBMA) de Sigma Aldrich (St. Louis, Missouri, USA). El polibutilmetacrilato (PBMA o P(BMA)) es un acrilato y se evaluó en este ejemplo para su uso potencial como agente de reticulación para aumentar el peso molecular eficaz de PHA medido por G'. El PBMA tenía un peso molecular de 337.000 g/mol.

Tabla 12. Composiciones de PHA que Contienen PBMA, y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% En Peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Mezcla de PHA	97	92	87	82
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3
PBMA	0	5	10	15
G'	125,1	458,5	1011	1698
G' / G'0	1,0	3,67	8,08	13,57
Tg (°C)	- 3,1	- 3,5	- 2,59	- 3,64
Tpc (°C)	112,47	111,66	112,5	112,66
Mw (g,mol)	528.597	513.775	549.755	641.317
Mn (g,mol)	221.084	184.207	190.368	165.481
PD (Mw/Mn)	2,4	2,8	2,9	3,9
% de aumento de Mw	-	- 2,80	4,00	21,32
% de aumento de Mn	-	- 16,68	- 13,89	- 25,15

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

25 La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender a 180 / 175 / 170 °C, a 50 RPM. La extrusora disponía de un troquel de una sola cadena y la cadena se pasó a través de un baño de agua mantenido a 60 °C y se cortó en gránulos.

30 Los datos de la tabla anterior muestran un aumento de 4 veces, 8 veces y 14 veces en G' / G'0 con la adición de un 5 %, 10 % y 15 % de PBMA, respectivamente. La representación de los datos (no mostrada) revela que los menores niveles de PBMA mejoran G' en más de un orden de magnitud. El PBMA de mayor peso molecular parece tener un mayor efecto sobre G' que el PBMA de menor peso molecular. También hubo un aumento en moléculas que tenían un peso molecular ponderado medio (Mw) mayor y una reducción en Mn, indicando una reducción de moléculas de menor peso molecular ponderado medio. También aumentó la polidispersidad, indicando un aumento de la falta de uniformidad de las longitudes de las cadenas.

35 Ejemplos 13-15 OMITIDOS.

Ejemplo 16. Efecto de Estireno Glicidil Metacrilato sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

40 Joncryl ADR 4368-CS es estireno glicidil metacrilato y se evaluó la posibilidad de utilizarlo para aumentar el peso molecular eficaz de los PHA como se mide por G'. El Joncryl ADR 4368-CS se adquirió en BASF. Se añadió a una mezcla de PHA a niveles del 0,5, 1 y 2 % en peso, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 16. Composiciones de PHA que Contienen Estireno Glicidil Metacrilato y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Mezcla de PHA	97	96,5	96	95
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3
Joncryl ADR 4368-CS	0	0,5	1	2
G'	30,5	40,0	52,3	84,4
G'/G'0	-	1,31	1,71	2,77
Tg (°C)	- 7,12	- 5,47	- 4,94	- 5,06
Tpc (°C)	112,29	113,31	113,33	110,05
Toc (°C)	115,06	116,01	116,23	113,77
Mw (g/mol)	495.524	484.207	491.754	559.503
Mn (g/mol)	184.911	189.922	186.127	206.251
PD (Mw/Mn)	2,68	2,55	2,64	2,71
% de aumento de Mw	-	- 2,28	- 0,76	12,91
% de aumento de Mn	-	2,71	0,66	11,54

5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 % por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado.

La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

10 Cuando se añadió el Joncryl ADR 4368-CS, aumento el valor de G'. En una proporción del 2 %, el Mw y el Mn aumentaron en un 13 % y 12 %, respectivamente, confirmando que Joncryl tiene funcionalidad de extensión de la cadena. La cristalización no se vio afectada adversamente.

Ejemplo 17. Efecto de Poli(2-Hidroxietil Metacrilato) sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

15 Se evaluó el poli(2-hidroxietil metacrilato) (P(2OH-e-MA)) con respecto a su uso potencial para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'. El compuesto se adquirió en Scientific Polymer Products, Inc. (Ontario, Nueva York, USA) y tenía un peso molecular de 300.000 g/mol y un valor de Tg de 55 °C. Se añadió a una mezcla de PHA a niveles del 5, 10 y 20 % en peso, como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 17. Composiciones de PHA que Contienen Poli(2-hidroxietil metacrilato) y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3	Formulación 4
Mezcla de PHA	97	92	87	77
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3
P(2OH-e-MA)	0	5	10	20
G'	15	45	51	249
G'/G'0	-	3,0	3,4	16,6
Tpc (°C)	113,48	113,80	113,61	112,56
Toc (°C)	116,02	116,39	116,47	115,60

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado.

La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

25 Cuando se añadió el poli(2-hidroxietil metacrilato) en una proporción del 20 %, el valor de G' aumentó aproximadamente 17 veces, indicando la ramificación del polímero. La cristalización no se vio afectada de forma adversa.

Ejemplo 18 y Tabla 18. Omitidos.

Ejemplo 19. Efecto del Copolímero de Etileno sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

30 Biomax Strong 100 es un copolímero de etileno y se vende por du Pont (Wilmington, Delaware, USA) como aditivo para proporcionar tenacidad al PLA (ácido poliláctico). Se evaluó la posibilidad de utilizarlo para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'. Se añadió a una mezcla de PHA a niveles del 5, 10, 15 y 20 % en peso

como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 19. Composiciones de PHA que Contienen Copolímero de Etileno y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5
Mezcla de PHA	97	92	87	82	77
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3
Biomax Strong 100	0	5	10	15	20
G' (Formulaciones 2 - 4)	26	34	207	214	
G' (Formulaciones 3 - 5)	35		158	198	188
G'/G'0	-	1,31	6,24	6,94	5,37
Tpc (°C)	113,44	113,24	112,27	112,29	112,24
Toc (°C)	116,09		115,26	115,35	115,48

5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

10 Cuando el Biomax Strong 100 se añadió en una proporción del 10, 15 % y 20 %, proporcionó un aumento en G', indicando la ramificación del polímero. También ralentizó en alguna medida la cristalización.

Ejemplo 20. Efecto de Etileno-n-Butil Acrilato-Glicidil Metil Acetato sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

15 Elvaloy PTW es un copolímero de etileno-n-butyl acrilato-glicidil metil acetato y se vende por du Pont (Wilmington, Delaware, USA) como un aditivo para proporcionar tenacidad. Se evaluó la posibilidad de utilizarlo para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'. Se añadió a una mezcla de PHA a niveles del 5, 10, 15 y 20 % en peso, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 20. Composiciones de PHA que contienen copolímero de etileno-n-butyl acrilato-glicidil metil acetato y resultados del ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5
PHA	97	92	87	82	77
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3
Elvaloy PTW	0	5	10	15	20
G'	30	62	104	134	156
G'/G'0	-	2,07	3,47	4,47	5,20
Tpc (°C)	112,13	110,00	112,39	112,69	112,21
Toc (°C)	115,23	113,95	115,18	115,67	115,55

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

25 La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

Se descubrió que Elvaloy PTW aumentaba el valor de G' a través del intervalo de adición, indicando la ramificación del polímero. La cinética de cristalización no se vio comprometida.

El Elvaloy PTW es químicamente similar a poli(etileno-co-metacrilato-co-glicidil metacrilato) (véase el ejemplo anterior), con la excepción de que el polímero de metacrilato aquí se reemplaza por n-butyl acrilato.

30 Ejemplo 21. Efecto de Copolímeros de Etileno y Alcohol Vinílico sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

En Eval Americas están disponibles copolímeros de etileno y alcohol vinílico que contienen de un 44 % a un 48 % de etileno. Los productos Eval E 171B, Eval E 105B, Eval SP 295B y Eval SP 292B se evaluaron con respecto a su uso potencial para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'. Se añadieron a una mezcla de PHA a niveles del 5, 10 y 20 % en peso, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 21. Composiciones de PHA que Contienen Copolímeros de Etileno y Alcohol Vinílico y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4
Mezcla de PHA	97	92	87	77
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3
Eval	0	5	10	20
EVAL 171B:				
G'	20,89	52,29	160,60	160,60
G'/G'0	-	2,50	7,69	7,69
Tpc (°C)	112,80	106,25	106,64	106,72
Toc (°C)	115,46	109,15	110,49	111,14
EVAL 105B:				
G'	20,89	75,75	109,10	180,80
G'/G'0	-	3,63	5,22	8,65
Tpc (°C)	112,80	107,28	107,78	107,53
Toc (°C)	115,46	111,63	111,64	112,25
EVAL SP 295B:				
G'	30,00	60,94	87,91	149,4
G'/G'0	-	2,03	2,93	4,98
Tpc (°C)	112,80	106,81	107,71	106,30
Toc (°C)	115,46	108,29	110,10	110,88
EVAL SP 292B:				
G'	30,00	48,97	86,78	133,20
G'/G'0	-	1,63	2,89	4,44

5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado.

La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

10 A niveles de únicamente el 5 %, Eval E 105B produce un aumento extremadamente grande en G' y solo se supera por poli(etileno-co-glicidil metacrilato). Eval E 171B también produce un buen valor de G' al 10 %. Sin embargo, estos copolímeros también ralentizan la cristalización de la mezcla de PHA.

Ejemplo 22. Efecto de Polipropileno Maleinado y Polietileno Maleinado sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

15 Fusabond es otra serie de productos de du Pont (Wilmington, Delaware, USA). Dos de éstos se evaluaron con respecto a su uso potencial para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'. Fusabond PMZ 203, que es polipropileno maleinado, y Fusabond EDM 265, que es polietileno maleinado, se añadieron a una mezcla de PHA a niveles del 5, 10, 15 y 20 % en peso, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 22. Composiciones de PHA que Contienen Polipropileno Maleinado y Polietileno Maleinado, y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5
Mezcla de PHA	97	92	87	82	77
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3
Fusabond	0	5	10	15	20
Fusabond PMZ 203:					
G'	26,60	73,63	189,10	268,00	367,40
G'/G'0	-	2,77	7,11	10,08	13,81
Fusabond EDM 265					
G'	34,58	83,00	114,80	182,20	98,42
G'/G'0	-	2,40	3,32	5,27	2,85

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 %.

La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en

peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

Las dos versiones de Fusabond aumentaron el valor de G' de las mezclas de PHA, incluso a menores niveles de adición.

5 Ejemplo 23 y Tabla 23. Omitidos.

Ejemplo 24. Efecto de Múltiples Agentes de Reticulación sobre la Ramificación de Peróxido. (invención)

10 En este ejemplo, se evaluó el uso de múltiples agentes de reticulación para mejorar la ramificación de peróxido y aumentar la resistencia en estado fundido como se mide por G'. Se añadieron Joncryl ADR-4368CS o Elvaloy PTW durante la composición de polihidroxi-butirato o una mezcla de PHA, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 24. Composiciones de PHA que Contienen Peróxido y Dos Agentes de Reticulación y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5	Form. 6
Polihidroxi-butirato	95	94	93	-	-	-
Mezcla de PHA	-	-	-	95	94	93
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3	3
Citroflex A4	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72	1,72
Peróxido	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10	0,10
Agente de reticulación	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18	0,18
Acrílico Reactivo	0	1	2	0	1	2
Resultados						
Joncryl ADR-4368CS:						
G' 1 (1 ^{er} paso)	564	462	652	177	345	498
G' 2 (2 ^o paso)	116	419	601	113	218	358
Retención de G' (G'2/G'1)	0,21	0,74	1,07	0,64	1,23	2,02
Elvaloy PTW:						
G' 1 (1 ^{er} paso)	564	266	263	177	217	239
G' 2 (2 ^o paso)	116	309	279	113	185	151
Retención Total de G'	0,21	0,55	0,49	0,64	1,05	0,85

15 El polihidroxi-butirato tenía un valor de "k" de 6,1E-08 y un Mw de 803.000. La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. Tenía un valor de "k" de 4,6E-08 y un Mw de 506.000. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

20 El peróxido era Triganox T117 (fabricado por Akzo Nobel). El agente de reticulación era triacrilato de pentaeritritol (PE3A).

Dos acrílicos reactivos, Joncryl ADR-4368CS (BASF) y Elvaloy PTW (du Pont), se evaluaron tanto en el polihidroxi-butirato como en la mezcla de PHA.

25 La composición se realizó en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM. Todos los ingredientes se combinaron y se realizaron dos pasos a través de la extrusora para cada formulación. Los dos pasos intentaban simular la reducción en G' observada frecuentemente durante la producción de gránulos de resina (primer paso) y la posterior conversión en artículos terminados (segundo paso). La retención total de G' se calculó dividiendo la G'2 para cada tratamiento con acrílicos reactivos por la G'1 para la formulación de control (sin tratamiento).

30 En general, Joncryl ADR-4368CS se comportaba mejor que Elvaloy PTW en la retención de G' a través de dos pasos de composición sucesivos. Un dos por ciento de Joncryl ADR-4368CS se comportó mejor que el 1 %, y ambos tuvieron un mayor efecto sobre la retención de G' en la mezcla de PHA que en el polihidroxi-butirato.

Ejemplo 25. Efecto de agentes de reticulación sobre la ramificación de peróxido en la composición secundaria. (ejemplo de referencia)

35 En este ejemplo, se evaluó la adición de agentes de reticulación (aquí acrílicos reactivos) durante la composición secundaria con respecto a su uso potencial para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'.

Se realizó una formulación de mezcla de PHA, ramificada con peróxido. La formulación contenía un 95 % en peso de mezcla de PHA, un 3 % en peso de mezcla base de nucleación, un 1,94 % en peso de Citroflex A4 y un 0,06 % en peso de peróxido.

5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 22-26 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 en peso, y aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente de un 25-33 en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado. El peróxido era Triganox 117 (fabricado por Akzo Nobel). El agente de reticulación era triacrilato de pentaeritritol (PE3A). La formulación se compuso en una extrusora de doble tornillo Brabender ajustada a 180/175/170 °C, a 50 RPM. El valor de G' de esta formulación inicial fue de 350 Pa.

15 Esta formulación después se dividió en dos partes. Una parte se recompuso en las mismas condiciones. La segunda parte se combinó con un 1 % de Joncryl ADR-4368CS y la formulación también se recompuso en las mismas condiciones. Se midió el valor de G' de cada formulación después del segundo ensayo de composición y los resultados se muestran en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 25. Resultados del Segundo Ensayo de Composición Con o Sin Acrílico Reactivo.

	Sin Acrílico Reactivo	Acrílico Reactivo
G'1 (primer paso; sin acrílico reactivo)	350	350
G'2 (sin o con acrílico reactivo)	95	115,9
G'2/G'1	0,27	0,33
Factor de Mejora (G'2/G'1 de Control/tratamiento)	-	1,22

Como se ve por los datos anteriores, la adición de acrílico reactivo mejoró el valor de G' en un factor de 1,22.

20 Después se realizó un experimento similar comparando Joncryl ADR-4368CS con Elvaloy PTW.

Se realizó una formulación de mezcla de PHA, ramificada con peróxido. La formulación contenía un 95 % en peso de mezcla de PHA, un 3 % en peso de mezcla base de nucleación, un 1,72 % en peso de Citroflex A4, un 0,10 % en peso de peróxido y un 0,18 % en peso de agente de reticulación.

25 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 22-26 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 en peso, y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente de un 25-33 en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado. El peróxido era Triganox 117 (fabricado por Akzo Nobel). El agente de reticulación era triacrilato de pentaeritritol (PE3A). La formulación se compuso en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

30 El valor de G' de esta formulación inicial fue de 209 Pa.

35 Esta formulación después se dividió en tres partes. Una parte se recompuso en las mismas condiciones. La segunda parte se combinó con un 1 % de Joncryl ADR-4368CS y la formulación también se recompuso en las mismas condiciones. La tercera parte se combinó con un 5 % de Elvaloy PTW, y se recompuso en las mismas condiciones. Se midió el valor de G' de cada formulación después de la segunda composición y los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 26. Resultados del Segundo Ensayo de Composición Con o Sin dos Acrílicos Reactivos Diferentes.

	Sin Acrílico Reactivo	Con Joncryl ADR-4368CS	Con Elvaloy PTW
G'1 (primer paso; sin acrílico reactivo)	209	209	209
G'2 (segundo paso; sin o con acrílico reactivo)	67	119,26	111,22
G'2/G'1	0,32	0,57	0,53
Factor de Mejora (G'2/G'1 de Control/tratamiento)	-	1,78	1,66

40 Como se ve por los datos anteriores, la adición de cualquier acrílico reactivo mejoró el valor de G', pero Joncryl ADR-4368CS lo mejoró en un mayor grado que Elvaloy PTW.

Se realizó otra formulación con una mezcla de PHA diferente. La formulación contenía un 95 % en peso de mezcla de

5 PHA, un 3 % en peso de mezcla base de nucleación, un 1,8 % en peso de Citroflex A4 y un 0,20 % en peso de peróxido. La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 18-22 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 78-82 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado. El peróxido era Triganox 117 (fabricado por Akzo Nobel). La formulación se compuso en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX a las temperaturas (de la zona de alimentación al troquel) 175/175/175/175/170/170/170/170/170/180/180 °C a 100 rpm.

El valor de G' de esta formulación inicial era de 410 Pa.

10 Esta formulación después se dividió en dos partes. Una parte se recompuso en las mismas condiciones. La segunda parte se combinó con un 1 % de Joncryl ADR-4368CS y la formulación también se recompuso en las mismas condiciones. Se midió el valor de G' de cada formulación después del segundo ensayo de composición y los resultados se muestran en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 27. Resultados del Segundo Ensayo de Composición Con o Sin Acrílico Reactivo.

	Sin Acrílico Reactivo	Acrílico Reactivo
G'1 (primer paso; sin acrílico reactivo)	410,00	410,00
G'2 (segundo paso; sin o con acrílico reactivo)	335,00	492,45
G'2/G'1	0,82	1,20
Factor de Mejora (G'2/G'1 de Control/tratamiento)	-	1,46

15

Como se ve por los datos anteriores, la adición de acrílico reactivo mejoró el valor de G' en un factor de 1,46.

Ejemplo 26. Efecto de Acrílico Reactivo sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

20 Los acrílicos reactivos están disponibles en una diversidad de proveedores. En este ejemplo, se evaluaron SC64053, SC64055 y SC64056 (de Omnova Solutions, Inc., Fairlawn, Ohio, USA) con respecto a su uso potencial para aumentar la resistencia en estado fundido de PHA como se mide por G'. Para compararlos con Joncryl ADR-4368CS, se añadieron una mezcla de PHA a niveles del 5 % en peso, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 28. Composiciones de PHA que Contienen Acrílicos Reactivos y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5
Mezcla de PHA	97	92	92	92	92
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3
SC64053	-	5	-	-	-
SC64055	-	-	5	-	-
SC64056	-	-	-	5	-
Joncryl ADR-4368CS	-	-	-	-	5
Tm (°C)	192	190	191	196-189	197
Presión (estado fundido) (psi)	1440	1309	1270	1270	-
Dilatación del extruido (% , 180 °C)	118	124	122	123	126
Viscosidad del Fundido	2163	2457	2162	2198	2743
MCS	- 0,0712	- 0,1252	- 0,0600	- 0,1047	- 0,0105
G'	104,5	87,2	60,3	70	380
G'/G' 0	-	0,83	0,58	0,67	3,64

25 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

30 SC64053, SC64055, SC64056 y Joncryl ADR-4368CS se añadieron a las diversas formulaciones a un nivel del 5 % (% en peso) y se compusieron en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX a las temperaturas (de zona de alimentación a troquel) 175-175-175-175-170-170-170-170-170-180-180 °C a 100 rpm. Se midieron temperatura de fusión (Tm, °C) y la presión de fusión (en psi). También se midió la viscosidad del material fundido como se ha descrito anteriormente (véase, "Medición de la Estabilidad Térmica") a un tiempo de permanencia de 3 minutos a 180 °C. También se midió la MCS (estabilidad capilar del fundido).

35 Los acrílicos reactivos SC64053, SC64055, SC64056 no aumentaron el valor de G' de sus formulaciones respectivas.

Solo lo hizo Joncryl ADR-4368CS.

Ejemplo 27. Omitido

Ejemplo 28. Efecto de Acrílicos Reactivos sobre la Ramificación por Peróxido. (ejemplo de referencia)

5 Se realizaron experimentos sobre los acrílicos reactivos SC64053, SC64055 y SC64056 (de Omnova Solutions, Inc., Fairlawn, Ohio, USA) y su capacidad de aumentar la ramificación por peróxido y de aumentar el peso molecular eficaz como se mide por G'.

Se realizó una formulación base, que contenía un 95 % (en peso) de la mezcla de PHA, un 3 % (en peso) de mezcla base de nucleación, un 1,72 % (en peso) de Citroflex A4, un 0,10 % de peróxido y un 0,18 % (en peso) de agente de reticulación.

10 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que se había compuesto previamente en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado. El peróxido era Triganox 117 (fabricado por Akzo Nobel). El agente de reticulación era triacrilato de pentaeritritol (PE3A). La formulación se compuso en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM.

Durante la composición, la formulación base presentó una dilatación del extruido del 154 % (a 180 °C). La viscosidad del material fundido (a un tiempo de permanencia de 3 minutos a 180 °C) fue de 1596 y la MCS (estabilidad capilar del fundido) fue de -0,0998. El valor de G' de esta formulación base fue de 339 Pa.

20 También se realizaron cuatro formulaciones con acrílico reactivo. Cada una de estas contenía un 92 % (en peso) de la misma mezcla de PHA, un 3 % (en peso) de la misma mezcla base de nucleación y un 5 % (en peso) de un acrílico reactivo. Los acrílicos reactivos eran Joncryl ADR-4368CS, SC64053, SC64055 y SC64056.

25 Después se combinaron tres partes de la formulación base con dos partes de cada una de cuatro formulaciones con acrílico reactivo diferentes. Las cuatro mezclas diferentes después se compusieron en una extrusora de doble tornillo Brabender fijada a 180/175/170 °C, a 50 RPM. Estas Formulaciones 2-5 producidas se muestran en la tabla proporcionada a continuación. La formulación base se proporciona como Formulación 1 como referencia.

Tabla 29. Composiciones de PHA que Contienen Cuatro Acrílicos Reactivos Diferentes, y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5
Mezcla de PHA	95	93,8	93,8	93,8	93,8
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3
Citroflex A4	1,72	1,032	1,032	1,032	1,032
Peróxido	0,10	0,06	0,06	0,06	0,06
Agente de Reticulación	0,18	0,108	0,108	0,108	0,108
SC64053	-	2,0	-	-	-
SC64055	-	-	2,0	-	-
SC64056	-	-	-	2,0	-
Joncryl ADR-4368CS	-	-	-	-	2,0
Dilatación del Extruido (% 180 °C)	154	154	153	154	153
Viscosidad en Estado Fundido	1596	1924	1750	1967	2104
MCS	- 0,0998	- 0,1041	- 0,0337	- 0,0987	- 0,0828
G'	339,0	179,5	193,0	176,0	410,0
G'/G' 0	-	0,53	0,57	0,52	1,21

30 Se observó que Joncryl ADR-4368CS producía el mayor aumento en G' con respecto a los acrílicos reactivos Omnova. También debe indicarse que Joncryl ADR-4368CS se proporciona como un sólido, mientras que los acrílicos reactivos de Omnova se venden como emulsiones de acrílico al 50 % en agua.

Ejemplo 28. Efecto de Estireno Glicidil Metacrilato sobre la Ramificación. (ejemplo de referencia)

35 En este ejemplo, se evaluó el acrílico estirénico Joncryl ADR-4368 (estireno glicidil metacrilato) (BASF) con respecto a su capacidad de aumentar el peso molecular eficaz de diferentes mezclas de PHA como se mide por G'. En la tabla presentada a continuación se muestran tres formulaciones diferentes que contienen diferentes cantidades de Joncryl ADR-4368, cada uno con una mezcla de PHA diferente.

Tabla 30. Formulaciones de PHA que Contienen Estireno Glicidil Metacrilato y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1	Formulación 2	Formulación 3
Mezcla de PHA	Mezcla de PHA 1	Mezcla de PHA 2	Mezcla de PHA 3
k de Mezcla de PHA	4,1E-08	no medido	6,4E-08
Mw de Mezcla de PHA	578.000	no medido	727.000
Cantidad de Mezcla de PHA (% en peso)	92 %	92 %	92 %
mezcla base de Nucleación	3 %	3 %	3 %
Joncryl ADR-4368	5 %	5 %	5 %
Equipo/Tornillo	Leistritz #16	Leistritz #13	Leistritz #16
Tm (°C) durante la composición	200	204	194
G'/G'0	2,6	11,2	2,9
% de aumento de Mw	no medido	13	no medido
% de aumento de Mn	no medido	10	no medido
% de aumento de Mw abs	no medido	no medido	8
k (formulación de control)	1,10E-07	no medido	7,5E-08
k	7,80E-08	no medido	3,70E-08
Tpc (°C)	112,4	105	95,6
Cambio en Tpc (°C)	-4,4	-8,1	-13,3
Toc (°C)	115,8	107,2	100,1
Cambio en Toc (°C)	-5	-8,7	-12,8

5 La "Mezcla 1 de PHA" era poli(3-hidroxibutirato) puro. La "Mezcla 2 de PHA" estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La "Mezcla 3 de PHA" estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 22-26 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 8-14 en peso, y aproximadamente un 38-42 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxibutanoico nominalmente de un 25-33 % en peso.

10 La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado.

La composición se realizó en una extrusora Leistritz TSE que funcionaba a 175/175/175/175/170/170/170/170/180/180/180 °C, 100 RPM, a 60 libras/hora (27,22 kg/h).

15 También se compusieron de la misma manera tres formulaciones de control, correspondientes a las tres formulaciones anteriores pero que no contenían Joncryl, un 97 % de mezcla de PHA y un 3 % de mezcla base de nucleación, y se usaron como controles de la medición.

20 El valor de G'/G'0 calculó dividiendo el valor de G' de cada formulación en la tabla anterior por el valor de G' de su formulación de control correspondiente (G'0). De forma similar, se calcularon el porcentaje de aumento de Mw y Mn como el aumento en la formulación experimental en la tabla anterior, con respecto al valor de Mw y Mn de la formulación de control correspondiente. El peso molecular absoluto se midió por FIPA.

Estos resultados demuestran que la mejora en G' era aproximadamente igual cuando se añadía Joncryl a las Mezclas 1 y 3 de PHA. La Mezcla 3 de PHA mostró una notable mejora en G', posiblemente debido a la mejor activación de los grupos terminales de ácido carboxílico a la mayor Tm.

25 La temperatura de cristalización máxima (Tpc) y la temperatura de inicio de cristalización (Toc) también se redujeron en cada una de las tres formulaciones.

Después se realizaron formulaciones adicionales de Mezcla 2 de PHA para examinar los efectos de menores cantidades de Joncryl. Las formulaciones obtenidas se indican en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 31. Formulaciones de PHA que Contienen Estireno Glicidil Metacrilato y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% en peso) y Resultados del Ensayo	2a	2b	2c	2	2d	2e	2f	2g
Mezcla de PHA	97 %	96 %	95 %	92 %	97 %	96.5 %	96 %	95 %
Joncryl ADR-4368	0 %	1 %	2 %	5 %	0 %	0,5 %	1 %	2 %
Mezcla base de nucleación	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %	3 %
Tm (°C) durante la composición	206	204 - 207	207	204				
G'/G'0	1	2,0	2,8	11,2	1	1,3	1,7	2,8
% de aumento de Mw	-	0,8	8	13	-	-2,28	-0,76	12,91
% de aumento de Mn	-	-3,4	5,4	10	-	2,71	-0,65	11,54

5 La Formulación 2 en esta tabla es igual que en la tabla anterior. La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 60 % de homopolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y de aproximadamente un 40 % de copolímero de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, donde el ácido 4-hidroxibutanoico es aproximadamente un 10-12 %.

10 Se usaron dos lotes diferentes de esta mezcla. Las Formulaciones 2, 2a, 2b y 2c se realizaron a partir del mismo lote de mezcla de PHA. Para fabricar las formulaciones 2d-2g se usó un lote diferente (pero que tenía la misma composición).

10 El lote de mezcla de PHA usado en las Formulaciones 2, 2a, 2b y 2c tenía un valor de k de 5,8E-08. Para el lote usado en las Formulaciones 2d, 2e, 2f y 2g no se midió el valor de k.

15 La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxibutanoico y ácido 4-hidroxibutanoico, y se había granulado.

15 La composición de las Formulaciones 2a, 2b, 2c y 2 se realizó en una extrusora Leistritz TSE que funcionaba a 175/175/175/175/170/170/170/170/ 180/180/180 °C, 100 RPM, a 60 libras/hora (27,22 kg/h). Las Formulaciones 2d, 2e, 2f y 2g se compusieron en una extrusora Brabender que funcionaba a 180/175/170 °C, 50 RPM.

20 Las Formulaciones 2a y 2d (sin Joncryl añadido) sirvieron como controles para las Formulaciones experimentales 2b, 2c y 2 y 2e, 2f y 2g, respectivamente. El valor de G'/G'0 se calculó dividiendo el valor de G' de las formulaciones experimentales por su formulación de control correspondiente. De forma similar, los porcentajes de aumento de Mw y Mn se calcularon como el aumento en las formulaciones experimentales en la tabla anterior, con respecto al valor de Mw y Mn de las formulaciones de control correspondientes.

Estos resultados demuestran que Joncryl mejora consistentemente el valor de G' y Mw de las mezclas de PHA. La mejora es especialmente notable a mayores concentraciones y es independiente de la maquinaria de composición.

Ejemplos 29, 30 y 31 Omitidos.

25 Ejemplo 32. Efecto del Co-Agente sobre la Ramificación por Peróxido de Polihidroxibutirato (ejemplo de referencia)

En este ejemplo se evaluó el uso de triacrilato de pentaeritritol como co-agente para mejorar la ramificación por peróxido y aumentar la resistencia en estado fundido del polihidroxibutirato como se mide por G'. Se combinó con el peróxido Triganox 117 durante la composición de polihidroxibutirato, como se muestra en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 32. Composiciones de PHB que Contienen Peróxido y Co-Agente, y Resultados del Ensayo.

Ingredientes (% En Peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1	Formulación 2
PHB	90	77
Citroflex A4	10	19,72
Mezcla base de Nucleación	-	3
Peróxido	-	0,1
Co-Agente	-	0,18
Tornillo	Leistritz 12	Leistritz 16
Tm, °C	182-183	186-192
Tpc, °C	93,5	112,2
Toc, °C	102,2	116,3
G'	21,06	236
G' / G'0	-	11,21
Viscosidad en estado fundido, 180 °C, 5 min,	792	684
Viscosidad en estado fundido, 180 °C, 10 min,	410	403
MCS	- 0,1317	- 0,106

5 El PHB era un homopolímero de poli(3-hidroxiobutirato). El PHB usado en la Formulación de control 1 tenía un peso molecular ponderado medio (Mw) de partida de 587 kg/mol y un valor de kd (estabilidad térmica a través de la medición de DSC) de 9,2E-08. El PHB usado en la Formulación 2 tenía un peso molecular ponderado medio (Mw) de partida de 803 kg/mol y un valor de kd (estabilidad térmica por medio de medición de DSC) de 4,62E-08. El agente de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxiobutanoico y ácido 4-hidroxiobutanoico, y se había granulado. El peróxido era Triganox 117, fabricado por Akzo Nobel. El co-agente era triacrilato de pentaeritritol.

La formulación se compuso en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX a las temperaturas (de la zona de alimentación al troquel) 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 170 / 180 / 180 °C a 100 rpm.

10 El PHB ramificado (Formulación 2) presentó una cristalización más rápida, mayor resistencia en estado fundido (G') y mejores propiedades reológicas.

Ejemplo 33. Efecto de Compuestos con Funcionalidad Epóxido sobre la Ramificación de Polihidroxiálcanoato (ejemplo de referencia)

15 En este ejemplo se evaluó Joncryl ADR-4368CS con respecto a su capacidad de aumentar el peso molecular eficaz como se mide por G'. Las composiciones y resultados del ensayo se presentan en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 33. Composiciones de PHA que Contienen Compuesto con Funcionalidad Epóxido y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% En Peso) y Resultados del Ensayo	Formulación 1 (control)	Formulación 2	Formulación 3
Mezcla de PHA	87 %	85 %	82 %
Joncryl ADR-4368CS	0 %	2 %	5 %
Citroflex 4	10 %	10 %	10 %
mezcla base de Nucleación	3 %	3 %	3 %
Tm °C	206	207	204
G' / G' 0	-	2,8	11,2
Mw, % de aumento	-	8	13
Mn, % de aumento	-	5,4	10
Viscosidad en estado fundido 180 °C, 5 min,	1395	1449	
Viscosidad en estado fundido 180 °C, 10 min,	933	1524	

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxiobutanoico, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxiobutanoico y ácido 4-hidroxiobutanoico, donde el ácido 4-hidroxiobutanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxiobutanoico y ácido 4-hidroxiobutanoico, y se había granulado.

25 Las formulaciones en la tabla anterior se compusieron en una extrusora Leistritz TSE que funcionaba a 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 170 / 180 / 180 / 180 °C, 100 RPM, a 60 libras/hora (27,22 kg/h).

Se descubrió que la adición de Joncryl ADR-4368CS aumentaba la resistencia en estado fundido del polímero y aumentaba el peso molecular eficaz del polímero.

Ejemplo 33. Efecto de Compuestos con Funcionalidad Epóxido sobre la Ramificación de Polihidroxiálcanoato (ejemplo de referencia)

30 En este ejemplo, se valuó Joncryl ADR-4368Cs para su capacidad de aumentar el peso molecular eficaz según se mide por G'. Las composiciones y los resultados del ensayo se presentan en la tabla a continuación.

Tabla 34. Composiciones que Contienen un Compuesto con Funcionalidad Epóxido y Resultados del Ensayo

Ingrediente (% En Peso)	Formulación 1 (control)	Formulación 2	Formulación 3
Mezcla de PHA	87 %	85 %	82 %
Joncryl ADR-4368CS	0 %	2 %	5 %
Citroflex 4	10 %	10 %	10 %
Mezcla base de Nucleación	3 %	3 %	3 %
Tm °C	206	207	204
G' / G' 0	-	2,8	11,2
Mw, % aumento	-	8	13

Ingrediente (% En Peso)	Formulación 1 (control)	Formulación 2	Formulación 3
Mn, % aumento	-	5,4	10
Viscosidad en estado fundido 180 °C, 5 min,	1395	1449	
Viscosidad en estado fundido 180 °C, 10 min,	933	1524	

5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 % en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

10 Las formulaciones en la tabla anterior se compusieron en una extrusora Leistritz TSE que funcionaba a 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 180 / 180 / 180 °C, 100 RPM, a 60 libras/hora (27,22 kg/h).

10 Se descubrió que la adición de Joncryl ADR-4368CS aumentaba la resistencia en estado fundido del polímero y aumentaba el peso molecular eficaz del polímero.

Ejemplo 33. Efecto de Peróxido sobre la Ramificación de Polihidroxi-alcanoato (ejemplo de referencia)

En este ejemplo se evaluó el peróxido Triganox 131 con respecto a su capacidad de aumentar el peso molecular eficaz como se mide por G'. Las composiciones y resultados del ensayo se presentan en la tabla proporcionada a continuación.

15 Tabla 35. Composición de PHA que Contiene un Peróxido, y Resultados del Ensayo

Ingrediente (% En Peso)	Formulación 1	Formulación 2
Mezcla de PHA	92	92
mezcla base de Nucleación	3	3
mezcla base Deslizante/anti-bloqueo	3	3
Citroflex A4	2	1,9
Peróxido	0	0,1
Tg	- 16,63	- 15,95
Tpc, °C	106,7	106,5
Toc, °C	109,4	109,4
% de cristalinidad	28,9	28,9
G'	115,8	174,7
G' / G' 0	-	1,51

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente un 22-26 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente de un 8-14 por ciento en peso, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente del 25-33 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado. La mezcla base deslizante antibloqueo era una mezcla de erucamida (al 20 % en peso) tierra de diatomeas (al 15 % en peso), mezcla base de nucleación (al 3 % en peso), granulada en PHA (al 62 % en peso). El peróxido era Triganox 131 (fabricado por Akzo Nobel).

25 La adición del peróxido Triganox 131 mejoró el valor de G' del polímero.

Ejemplo 34. Efecto de Diversos Productos Joncryl sobre la Ramificación de Polihidroxi-alcanoato (ejemplo de referencia)

En este Ejemplo se evaluaron diversos productos Joncryl de BASF con respecto a su capacidad de aumentar el peso molecular eficaz como se mide por G'. A continuación se proporciona la información técnica sobre los compuestos.

30 Tabla 36. Características Técnicas de Compuestos Joncryl

Compuesto	Funcionalidad	Mw (g/mol)	Tg	Forma
Joncryl ADP-1230	ninguna (polibutil acrilato)	190.000	- 65	Líquida
Joncryl ADP-3250	carboxilo	3.200	- 44	Líquida
Joncryl ADR-4300-S	epoxi	6.800	55	Polvo
Joncryl ADR-3229	anhídrido	4.000	58	Polvo
Joncryl ADR-4368CS	epoxi	6.800		Polvo

Las composiciones y los resultados del ensayo se presentan en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 37. Composiciones de PHA que Contienen Diversos Productos Joncryl, y Resultados del Ensayo

Ingredientes (% En Peso) y Resultados del Ensayo	Form. 1	Form. 2	Form. 3	Form. 4	Form. 5	Form. 6
Mezcla de PHA	97	92	92	92	92	92
mezcla base de Nucleación	3	3	3	3	3	3
Joncryl ADP-1230		5				
Joncryl ADP-3250			5			
Joncryl ADR-4300-S				5		
Joncryl ADR-3229					5	
Joncryl ADR-4368CS						5
Viscosidad en estado fundido 180 °C, 5 min,	2031	397	276	2029	1627	2227
Viscosidad en estado fundido 180 °C, 10 min,	1810	273	199	1666	1256	1894
MCS	- 0,0230	- 0,0749	- 0,0662	- 0,0394	- 0,0517	- 0,0324
G'	68	88	106	97	55	190
G' / G' 0	-	1,29	1,56	1,43	0,81	2,79

5 En la tabla anterior, la mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxitbutanoico, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, donde el ácido 4-hidroxitbutanoico es aproximadamente de un 8-14 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, y se había granulado.

10 La formulación se compuso en una extrusora de tornillo doble Leistritz MAXX de 27 mm a las temperaturas (de la zona de alimentación al troquel) 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 170 / 180 / 180°C a 100 rpm.

Como se muestra por los datos anteriores, se descubrió que todos excepto Joncryl ADR-3229 aumentaban la resistencia en estado fundido del polímero y aumentaban el peso molecular eficaz del polímetro. Sin embargo, Joncryl ADR-4368CS se comportaba de la mejor manera a este respecto.

15 Ejemplo 35 Producción de Película Colada de PHA y Ensayo de Tiempos y Temperaturas de Templado (ejemplo de referencia)

En este ejemplo, el tratamiento térmico a temperaturas por encima de la temperatura ambiente produjo una mejora destacable en la resistencia a la punción de las películas de PHA.

Se fabricaron películas coladas a partir de la siguiente composición:

Tabla 38. Composición de Películas Coladas de Polímero de PHA

Componente	Porcentaje en peso
Mezcla de PHA	87,4
Citroflex A4 (plastificante)	4,6
Mezcla base de nucleación	3,0
Mezcla base Deslizante/Antibloqueo	5,0

20 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxitbutanoico, y aproximadamente un 22-26 % de co-polímero de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, donde el ácido 4-hidroxitbutanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico siendo la composición de ácido 4-hidroxitbutanoico nominalmente del 25-33 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxitbutanoico y ácido 4-hidroxitbutanoico, y se había granulado. La composición del deslizante/antibloqueo era un 15 % en peso de Eracamida (Cradamide ER de Croda Universal) y un 15 % en peso de sílice (Sylobloc 45 de WR Grace), compuesta en la misma mezcla de PHA.

30 La composición de polímero anterior se granuló usando una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX usando el siguiente perfil de temperaturas 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 (°C). La extrusora se hizo funcionar a una velocidad de 55 libras/hora (24,95 kg/h) y 150 rpm con una temperatura de fusión de aproximadamente 195°C y una presión de fusión de aproximadamente 1900 psi (13,10 MPa). Los gránulos anteriores se secaron y se convirtieron en una película (película colada de extrusión) usando una extrusora de película RandCastle a escala de laboratorio. Los parámetros de temperatura en la extrusora RandCastle de 3/4 pulgadas (1,91 cm) usada fueron 175/170/165/165 (°C) y la extrusora se hizo funcionar a aproximadamente 40 rpm para producir una película de

aproximadamente 3 milésimas de pulgada de espesor (76,2 micrómetros). La película se extruyó a través de un troquel de percha con un hueco de troquel de 20 milésimas de pulgada (508 micrómetros) en un rollo chapado de cromo que se calentó a aproximadamente 55°C.

5 Después se ensayaron las películas. Se midió la resistencia Elmendorf a la propagación del desgarro (Resistencia al Desgarro MD y Resistencia al Desgarro TD) de acuerdo con ASTM D1922-06. La resistencia al impacto por dardo se midió de acuerdo con ASTM D1709-04. Las propiedades de tracción se midieron de acuerdo con ASTM D882-02 e incluían tensiones de rotura (Tensión de Rotura MD y Tensión de Rotura TD) y alargamiento por tensión (Alargamiento por Tensión MD y Alargamiento por Tensión TD).

10 Las películas se templaron a 80 °C, 100 °C y a 120 °C durante periodos variables de tiempo, y se ensayó la resistencia al impacto por dardo. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 39. Resistencia al Impacto por Dardo (En Gramos) para Películas Templadas a Diversas Temperaturas durante Diversos Periodos de Tiempo

Tiempo de Templado (min)	Templado a 60 °C	Templado a 80 °C	Templado a 100 °C	Templado a 120 °C
0	97,5	97,5	97,5	97,5
5	123	172,5	184,5	244,5
30	100,5	154,5	174	322,5
60	106,3	222	198	316,5
120	85,5	211,5	222	342

15 Se detecta un aumento de dos veces en la resistencia al impacto por dardo a 80 °C y a 100 °C, mientras que es evidente un aumento de 3 veces para las películas templadas a 120 °C. Los aumentos observados en la tenacidad de la película son dignos de mención y no completamente esperados. Las mejoras considerables observadas incluso durante los cortos tiempos de templado a las mayores temperaturas hacen que esta estrategia sea razonable para ponerse en práctica en una base comercial.

20 Se eligió un tiempo de templado de una hora para los ensayos de templado adicionales. El templado se realizó durante una hora a 60 °C, 80 °C, 100 °C y a 120 °C, y se midió el efecto de la temperatura de templado sobre la resistencia al impacto por dardo en gramos, la resistencia al desgaste en g/milésima de pulgada y la tensión de rotura en MPa. También se midió el alargamiento por tensión de rotura (%). Los resultados se muestran en la tabla proporcionada a continuación. El punto de datos de 25 °C representa las propiedades para la película no tratada (no templada).

Tabla 40. Efectos sobre las Propiedades de Película de un Templado de una Hora a Diversas Temperaturas

Temperatura de Templado, (°C, 1 hora)	25	60	80	100	120
Resistencia al Desgarro MD (g/milésima de pulgada)	11,7	12,7	14,5	22,5	36,9
Resistencia al Desgarro TD (g/milésima de pulgada)	16,2	18,0	21,5	33,3	55,5
Tensión de Rotura MD (MPa)	25,0	28,2	27,1	27,5	27,6
Tensión de Rotura TD (MPa)	19,0	18,0	17,8	23,1	26,2
Resistencia al Impacto por Dardo (gramos)	97,5	106,3	222,0	198,0	316,5
Alargamiento por Tensión MD (%)	697 ± 82	751 ± 41	734 ± 43	703 ± 10	631 ± 71
Alargamiento por Tensión TD (%)	615 ± 144	565 ± 157	621 ± 120	660 ± 92	631 ± 54

25 Se midió la resistencia mecánica de la película en dos direcciones, a lo largo del flujo que salía del troquel (desgarro o rotura en la "dirección de la máquina" o "Desgarro MD" o "Rotura MD") y también perpendicular al flujo de polímero que salía del troquel (desgarro o rotura "en dirección transversa" o "Desgarro TD" o "Rotura TD"). La resistencia al desgarro en las dos direcciones aumentó al aumentar la temperatura de templado. Las tensiones de rotura a lo largo de MD se elevaron muy ligeramente al aumentar la temperatura de templado, pero las tensiones de rotura a lo largo de TD aumentaron enormemente para temperaturas de templado de 100 °C-120 °C. La resistencia al impacto por dardo generalmente aumentó al aumentar la temperatura de templado.

30 Estos datos demuestran que el templado de las películas de polihidroxialcanoato produce una mejora destacable en la resistencia al desgarro, resistencia al impacto por dardo y tensión de rotura. El tratamiento a 120 °C fue especialmente beneficioso. Sin embargo, no se observó ninguna mejora para los parámetros de alargamiento de rotura, como se muestra en la tabla anterior.

35 Ejemplo 36. Producción de Película Colada de PHA Ramificado y Ensayo de Película Templada frente a No Tratada (ejemplo de referencia)

Este ejemplo examina el efecto del templado en películas hechas a partir de polímeros ramificados. La película se obtuvo con la siguiente formulación.

Tabla 41. Composición de Películas Coladas de Polímero de PHA Ramificado

Componente	% En Peso
Mezcla de PHA	86,5
Citroflex A4 (plastificante)	7,4
Mezcla base de Nucleación	3,0
Mezcla base Deslizante/Antibloqueo	3,0
Peróxido (terc-butilperoxi 2-etilhexil carbonato) (Trig 117; de Akzo Nobel)	0,1

- 5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente un 22-26 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente del 25-33 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado. La mezcla base deslizante antibloqueo era una mezcla de erucamida (al 20 % en peso), tierra de diatomeas (al 15 % en peso), mezcla base de nucleación (al 3 % en peso), granulada en PHA (al 62 % en peso).

- 15 La formulación anterior se compuso en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX con las temperaturas en las zonas de la extrusora fijadas a 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 °C. Los datos del procedimiento fueron los siguientes:

Tabla 42. Datos del Procedimiento para la Composición de Gránulos

Datos del Procedimiento	
Velocidad (libras/hora) (kg/h)	75 (34,02)
RPM del tornillo	150
Temperatura de Fusión (°C)	177
Presión de Fusión (psi)	1867
Par de Torsión de accionamiento S (%)	27
Peso molecular ponderado medio (gránulos compuestos)	~ 454 kg/mol

- 20 Los gránulos de resina compuesta se convirtieron en una película colada en una extrusora Killion de 1,25 pulgadas (3,18 cm) usando el siguiente perfil de temperatura: extrusora: 175 / 170 / 165 / 160 °C; Troquel: 165 °C. La extrusora se hizo funcionar a aproximadamente 56 rpm con una temperatura de fusión de aproximadamente 181 °C. El espacio del troquel fue de aproximadamente 20 milésimas de pulgada (508 micrómetros). La película se recogió a aproximadamente 15,5 pies/min (4,72 m/min).

Las muestras de la película se templaron durante una hora a 120 °C y se midieron las propiedades de la película según se obtuvo (es decir no templada) y templada. Los resultados se muestran en la tabla proporcionada a continuación.

25 Tabla 43. Propiedades de Película Ramificada Templada y no Templada

Datos de Propiedad de la Película	Película según se obtuvo	Película Templada
Resistencia al Desgarro MD (g/milésima de pulgada)	13	847
Resistencia al Desgarro TD (g/milésima de pulgada)	29	662
Resistencia al Impacto por Dardo (g/milésima de pulgada)	5	84
Alargamiento por Tensión MD (%)	670	543
Alargamiento por Tensión TD (%)	687	552

Por los datos anteriores es evidente la notable mejora en las propiedades de la película como resultado de la historia de templado. Tanto la resistencia al desgarro MD como la resistencia al desgarro TD aumentaron en un grado sorprendente, como lo hizo la resistencia al impacto. Se redujo el alargamiento por tensión, pero ligeramente.

- 30 Ejemplo 37. Producción de Película Colada de PHA Ramificado (ejemplo de referencia)

Este ejemplo examina el efecto del carbonato cálcico sobre películas templadas y según se obtuvieron fabricadas a partir de polímeros ramificados. La película se obtuvo con la siguiente formulación:

Tabla 44. Composición de Películas Coladas de Polímero de PHA Ramificado

Componente	% En Peso
Mezcla de PHA	76,00
Citroflex A4 (plastificante)	7,85
Mezcla base de Nucleación	3,00
Mezcla base Deslizante/Antibloqueo	3,00
Peróxido (terc-butilperoxi 2-etilhexil carbonato) (Trig 117; de Akzo Nobel)	0,15
Carbonato cálcico triturado, tamaño medio de partículas ~3 micrómetros (Omya 3-FL)	10,00

5 La mezcla de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 34-38 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente un 22-26 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso, y aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico siendo la composición de ácido 4-hidroxi-butanoico nominalmente del 25-33 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado. La mezcla base deslizante antibloqueo era una mezcla de erucamida (al 20 % en peso), tierra de diatomeas (al 15 % en peso) y mezcla base de nucleación (al 3 % en peso), granulada en PHA (al 62 % en peso).

10 La formulación anterior se compuso en una extrusora de doble tornillo de 27 mm Leistritz MAXX, con las temperaturas en las zonas de la extrusora fijadas a: 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 165 / 165 / 165 / 160 / 160 °C. Los datos del procedimiento fueron los siguientes:

Tabla 45. Datos del Procedimiento para Composición de Gránulos

Datos del Procedimiento	
Velocidad (libras/hora) (kg/h)	85 (38,56)
RPM del tornillo	130
Temperatura de Fundido (°C)	188
Presión de Fundido (psi)	2007
Par de Torsión de Accionamiento S (%)	43
Peso molecular ponderado medio (gránulos compuestos)	~ 471 kg/mol

15 Los gránulos de resina compuesta se convirtieron en una película colada en una extrusora Killion de 1,25 pulgadas usando el siguiente perfil de temperatura: Extrusora: 175 / 170 / 165 / 160 °C; Troquel: 165 °C. La extrusora se hizo funcionar a aproximadamente 56 rpm con una temperatura de fusión de aproximadamente 181 °C. El espacio del troquel fue de aproximadamente 20 milésimas de pulgada (508 micrómetros). La película se recogió a aproximadamente 19,0 pies /min (5,79 m/min).

20 Se templaron muestras de la película durante una hora a 120 °C y se midieron las propiedades de la película según se obtuvo (es decir, no templada) y templada. Los resultados se muestran en la tabla proporciona a continuación.

Tabla 46. Propiedades de Película Ramificada Templada y No Templada

Datos de Propiedades de la Película	Película según se obtuvo	Película Templada
Resistencia al Desgarro MD (g/milésima de pulgada)	17	693
Resistencia al Desgarro TD (g/milésima de pulgada)	19	667
Resistencia al Impacto por Dardo (g/milésima de pulgada)	6	83
Alargamiento por Tensión MD (%)	634	457
Alargamiento por Tensión TD (%)	458	450

25 Por los datos anteriores es evidente una notable mejora en las propiedades de la película, como resultado del historial de templado. El templado de la película ramificada produjo aumentos enormes y sorprendentes en la resistencia al desgarro MD y TD, y también en la resistencia al impacto. Sin embargo, el alargamiento por tensión se redujo ligeramente por el templado.

Ejemplo 38. Efecto del Templado sobre la Película de Polietileno (PE) (ejemplo de referencia)

30 En este ejemplo, se examinó el efecto del templado sobre una película de polietileno.

En este ejemplo se usó un polietileno de baja densidad (LDPE) (densidad ~ 0,920 g/cc; índice de fusión ~ 2,5). Este LDPE se convirtió en una película colada usando una extrusora RandCastle de 3/4 pulgadas (1,91 cm) equipada con un troquel de colado de percha. La extrusora se hizo funcionar a aproximadamente 40 rpm con todas las zonas de extrusora y troquel a aproximadamente 190°C. El rollo de colada primario se enfrió con agua corriente.

Una vez obtenida la película, se templó y se ensayó como las películas de PHA en los ejemplos anteriores. Los resultados se muestran en la siguiente tabla.

Tabla 47. Propiedades de Películas de Polietileno Templadas y No Templadas

Tratamiento de templado	Impacto por dardo (gramos)	Desgarro MD (g/milésima de pulgada)	Desgarro TD (g/milésima de pulgada)
Película de PE según se obtuvo (sin templado)	241, 5	196, 7	218, 2
Película templada a 80 °C durante 30 min,	214, 5		
Película templada a 80 °C durante 60 min,	205, 5	214, 3	225, 2
Película templada a 100 °C durante 60 min,	195, 0		

5 Como se ha mostrado anteriormente, las películas de LDPE no muestran mejoras apreciables en la resistencia al impacto o en la resistencia al desgarro después de templarse.

Ejemplo 39. Efecto de Templado sobre Artículos de Moldeo por Inyección de Polihidroxialcanoato (ejemplo de referencia)

10 En este ejemplo se evaluó el efecto del templado sobre piezas moldeadas por inyección. La formulación usada para el moldeo por inyección (Formulación 1) fue la siguiente: 19,4 % en peso de Mezcla 1 de PHA, 58,1 % en peso Mezcla 2 de PHA, 2,4 % en peso de mezcla base de Nucleación, 19,4 % en peso de FlexTalc 1222 y 0,8 % en peso de Acrawax C. La Mezcla 1 de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 18-22 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y aproximadamente un 78-82 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso. La Mezcla 2 de PHA estaba compuesta de aproximadamente un 58-62 % de homo-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico, y de aproximadamente un 38-42 % de co-polímero de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, donde el ácido 4-hidroxi-butanoico es aproximadamente un 8-14 por ciento en peso. La mezcla base de nucleación era ácido cianúrico que previamente se había compuesto en una proporción del 33 % (en peso) en una resina base de ácido 3-hidroxi-butanoico y ácido 4-hidroxi-butanoico, y se había granulado.

20 La formulación se compuso en una extrusora de tornillo doble de 27 mm Leistritz MAXX a las temperaturas (de tolva a troquel) 175 / 175 / 175 / 175 / 175 / 170 / 170 / 170 / 170 / 170 °C a 100 rpm y 40 libras/hora (18,14 kg/h). El moldeo por inyección se realizó en un Roboshot con un volumen de barril para un tamaño de disparo de aproximadamente 2, donde la temperatura de fusión se controló a aproximadamente 170 °C ajustando el parámetro de la temperatura del barril y las RPM del tornillo. Se usó un moldeo convencional ASTM con barra de tracción y barra izod.

25 El defecto de pieles flotantes (flash) se abordó metiendo el molde al 50 % de la presión máxima de inyección.

Las barras moldeadas por inyección después se templaron por incubación en un horno a la temperatura y tiempo especificados. Las barras de control se equilibraron a temperatura ambiente durante 21 días. El alargamiento de rotura (en %) se midió de acuerdo con D638-03, y los resultados se proporcionan a continuación.

Tabla 48. Alargamiento de Rotura para Barras Moldeadas por Inyección Templadas

	Condiciones de Templado (temperatura, tiempo)	Alargamiento de Rotura (%)
Barras, Lote 1	Temperatura ambiente, 21 días	12
Barras, Lote 1	24 horas, 50 °C	12,6
Barras, Lote 1	24 horas, 60 °C	15,3
Barras, Lote 2	Temperatura ambiente, 21 días	12
Barras, Lote 2	24 horas, 70 °C	19

30 Cuando se expuso a temperaturas de 50 °C, no hubo un aumento apreciable en el alargamiento de rotura con respecto al control (equilibrio a temperatura ambiente). Sin embargo, la exposición a temperaturas crecientes de 60 °C y superiores mejoró las propiedades de alargamiento de rotura con respecto al control.

Se obtuvieron formulaciones adicionales, se templaron y se ensayaron.

35

Tabla 49. Composiciones de Polihidroxialcanoato de Moldeo por Inyección Templadas y Resultados del Ensayo

	Formulación 2			Formulación 3	
Mezcla 2 de PHA (% En Peso)	97,09			82,88	
Mezcla base de Nucleación (% En Peso)	2,91			2,49	
Talco (% En Peso)	0,00			14,63	
Tratamiento de Templado	Control	15 min a 120C	30 min a 120C	Control	30 min a 120C
Módulo Elástico a la Tracción (MPa)	1776	1227	1207	2919	2583
Resistencia a la tensión en el punto de fluencia (MPa)	32	27	27	30	28
Alargamiento en el punto de rotura (%)	10	19	19	5	9
Resistencia a la tracción en el punto de rotura (MPa)	26	20	20	30	21
Deformación de tracción de rotura (%)	18	94	85	5	25
Izod con probeta entallada (pie-libra/pulgada)	0,5	1,0	1,1	0,5	0,8

5 La Mezcla 2 de PHA 2 y la mezcla base de nucleación fueron iguales que para la formulación previa, y las dos formulaciones se compusieron y templaron de forma similar. Las barras de control se equilibraron como se ha indicado anteriormente. Después las barras se ensayaron. El módulo elástico a la tracción (en MPa), la resistencia a la tensión en el punto de fluencia (en MPa), el alargamiento en el punto de rotura (en %), la resistencia a la tracción en el punto de rotura (en MPa) y la deformación de tracción de rotura (en %) se ensayaron de acuerdo con ASTM D638-03. El Izod con probeta entallada (en pie-libra/pulgada) se ensayó de acuerdo con D256-06.

10 Los datos demuestran que, para la formulación preparada sin talco, el templado de las piezas moldeadas por inyección durante 15 minutos a 120 °C casi duplica los valores de izod con probeta entallada, y la deformación de tracción de rotura aumentó cuatro veces. Sin embargo, el módulo elástico a la tracción y la tensión de tracción y de rotura se redujeron. Las mejoras fueron similares, pero menos pronunciadas en la formulación obtenida con talco.

15 Se preparó una formulación ligeramente diferente (Formulación 4). Contení un 72,85 % en peso de Mezcla 2 de PHA, un 4,57 % en peso de suspensión de nucleación, un 11,66 % en peso de talco (FlexTalc 610D), un 10,20 % en peso de carbonato cálcico y un 0,74 % en peso de Acrawax C (concentrado al 50 %). La Mezcla 2 de PHA era igual que para las formulaciones previas. La suspensión de nucleación contenía un 33 % en peso de ácido cianúrico en plastificante Citroflex A4.

20 Las barras de control se equilibraron como se ha indicado anteriormente. Después las barras se ensayaron. El alargamiento de rotura (en %) y la resistencia a la tensión en el punto de fluencia (en MPa) se midieron de acuerdo con D638-03. El ensayo izod con probeta entallada (en pie-libra/pulgada) se realizó de acuerdo con D256-06. El módulo de flexión (en MPa) se midió de acuerdo con D790-03. Las condiciones de templado y los resultados del ensayo se proporcionan en la siguiente tabla.

Tabla 50. Composiciones de Polihidroxialcanoato de Moldeo por Inyección Templadas y Resultados del Ensayo

	48 horas a 50C	4 horas a 90C	1 hora a 100C	15 minutos a 120C	10 minutos a 130C
Alargamiento de Rotura (%)	5	8	8	10	11
Resistencia a la tensión en el punto de fluencia (MPa)	28	27	27	26	25
Izod con probeta entallada (pie-libra/pulgada)	0,5	0,8	0,8	0,9	0,9
Módulo de flexión (MPa)	2.729	2.505	2.324	2.247	2.190

25 Como en las formulaciones previas, las propiedades de impacto mejoraron tras el templado, mientras que se redujeron la resistencia y el módulo. Se descubrió que el templado a mayores temperaturas acortaba el tiempo de templado necesario.

También se preparó otra formulación (Formulación 4), que tenía los mismos ingredientes y composición que la formulación 3 pero usaba un lote diferente de Mezcla de PHA.

30 Las barras obtenidas a partir de las Formulaciones 2 y superiores, y la Formulación 4, se templaron con vapor en una cocina de presión y se ensayaron sus propiedades de resistencia e impacto como se ha indicado anteriormente. También se preparó otra formulación (Formulación 4), que tenía los mismos ingredientes y composición que la formulación 3 pero un lote diferente de Mezcla 2 de PHA 2.

Los resultados se muestran en la tabla proporcionada a continuación.

Tabla 51. Composiciones de Polihidroxicanoato de Moldeo por Inyección Templadas con Vapor y Resultados del Ensayo

	2	2	2	2	3	3	3	4	4	4
Tratamiento de Templado	Control				Control			Control		
Tiempo (min)	-	15	30	30	-	30	30	-	30	30
Temp (C)	-	120	120	120	-	120	120	-	120	120
Vapor S/N		N	N	S		N	S		N	S
Módulo elástico a la tracción (MPa)	1776	1227	1207	957	2919	2583	1985	1792	1427	1182
Resistencia a la tensión en el punto de fluencia (MPa)	32	27	27	26	30	28	26	30	27	26
Alargamiento en el punto de rotura (%)	10	19	19	25	5	9	11	10	14	16
Resistencia a la tracción en el punto de rotura (MPa)	26	20	20	20	30	21	21	28	22	22
Deformación de tracción de rotura (%)	18	94	85	90	5	25	21	13	40	31
Izod con probeta entallada (pie-libra/pulgada)	0,5	1,0	1,1	1,8	0,5	0,8	0,9	0,6	0,9	1,1

5 Las mejoras observadas con el templado con vapor fueron similares a las conseguidas sin vapor.

Aparte de lo expuesto en los ejemplos de el presente documento, o a menos que se especifique expresamente otra cosa, todos los intervalos numéricos, cantidades, valores y porcentajes, tales como los usados para las cantidades de materiales, contenidos elementales, tiempos y temperaturas de reacción, relaciones de cantidades y otros, en la siguiente parte de la memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas pueden leerse como si fueran precedidos por la palabra "aproximadamente" aunque la palabra "aproximadamente" no aparezca expresamente con el valor, cantidad o intervalo. Por consiguiente, a menos que se indique lo contrario, los parámetros numéricos presentados en la siguiente memoria descriptiva y las reivindicaciones adjuntas son aproximaciones que pueden variar dependiendo de las propiedades deseadas que se pretenden obtener por la presente invención. Como mínimo, y sin intención de limitar la aplicación de la doctrina de equivalentes al alcance de las reivindicaciones, cada parámetro numérico debe considerarse a la luz del número de dígitos significativos indicados y aplicando técnicas de redondeo normales.

A pesar de que los intervalos numéricos y parámetros que muestran el amplio alcance de la invención son aproximaciones, los valores numéricos indicados en los ejemplos específicos se presentan de una forma tan precisa como sea posible. Sin embargo, cualquier valor numérico contiene intrínsecamente los errores resultantes necesariamente de la desviación típica encontrada en sus mediciones de ensayo respectivas subyacentes. Además, cuando en el presente documento se presentan intervalos numéricos, estos intervalos incluyen los puntos finales del intervalo mencionado (es decir pueden usarse los puntos finales). Cuando se usan porcentajes en peso en el presente documento, los valores numéricos indicados se refieren al peso total.

Además, debe entenderse que se considera que cualquier intervalo numérico mencionado en el presente documento incluye los subintervalos subsumidos en el mismo. Por ejemplo, se entiende que un intervalo de "1 a 10" incluye todos los subintervalos entre (e incluyendo) el valor mínimo mencionado de 1 y el valor máximo mencionado de 10, es decir, que tiene un valor mínimo igual o mayor que 1 y un valor máximo igual o menor que 10. Los términos "uno" o "una", como se usan en el presente documento, pretenden incluir "al menos uno" o "uno o más" a menos que se indique otra cosa.

A menos que se definan de otra manera, todos los términos técnicos y científicos usados en el presente documento tienen el mismo significado que se entiende comúnmente por un especialista habitual en la técnica a la que pertenece la presente invención. Aunque en la práctica o ensayo de la presente invención pueden usarse procedimientos y materiales similares o equivalentes a los descritos en el presente documento, a continuación se describen procedimientos y materiales adecuados. Además, los materiales, procedimientos y ejemplos son solo ilustrativos y no deben considerarse limitantes.

Todas las características descritas en esta memoria descriptiva pueden combinarse en cualquier combinación. Cada característica descrita en esta memoria descriptiva puede reemplazarse por una característica alternativa que tenga un objetivo igual o equivalente o similar. De esta manera, a menos que se indique expresamente otra cosa, cada característica descrita solo es un ejemplo de una serie genérica de equivalentes o características similares.

A partir de la descripción anterior, un especialista en la técnica puede averiguar fácilmente las características esenciales de la presente invención y sin apartarse del espíritu y alcance de la misma puede realizar diversos cambios y modificaciones de la invención para adaptarla a los diversos usos y condiciones. De esta manera, también están dentro del alcance de las siguientes reivindicaciones otras realizaciones.

Aunque la presente invención se ha mostrado y descrito particularmente haciendo referencia a realizaciones preferidas, se entenderá por los especialistas en la técnica que pueden realizarse diversos cambios en la forma y los detalles sin apartarse del alcance de la invención incluida por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para ramificar un polímero de polihidroxialcanoato (PHA) de partida, que comprende hacer reaccionar el PHA de partida con un agente de ramificación en presencia de al menos dos agentes de reticulación, formando de esta manera un PHA ramificado, en el que el agente de ramificación es un peróxido, azo-nitrilo, peréster o peroxicarbonato, y en el que los agentes de reticulación son
- 5 un compuesto con funcionalidad epoxi que contiene dos o más grupos epóxido y un compuesto que comprende al menos dos dobles enlaces.
2. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el compuesto con funcionalidad epoxi es un polímero estireno-acrílico con funcionalidad epoxi,
- 10 un copolímero u oligómero acrílico y/o poliolefínico que contiene grupos glicidilo incorporados como cadenas secundarias o un aceite epoxidado.
3. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente de reticulación con dos o más dobles enlaces es dialil ftalato, tetraacrilato de pentaeritrol, triacrilato de trimetilolpropano, triacrilato de pentaeritrol, pentaacrilato de dipentaeritrol, dimetacrilato de dietilenglicol, bis(2-metacriloxietil)fosfato.
- 15 4. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que el agente de ramificación es un peróxido.
5. El procedimiento de la reivindicación 4, en el que el peróxido es
- 20 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano,
2,5-bis(t-butilperoxi)-2,5-dimetilhexano,
carbonato de terc-butilperoxi-2-etilhexilo,
carbonato de terc-amilperoxi-2-etilhexilo,
n-butil-4,4-di-(terc-butilperoxi)valerato,
2,5-dimetil-di(t-butilperoxi)hexano-3,
peróxido de di-t-butilo,
peróxido de dicumilo,
25 peróxido de benzoílo,
peróxido de di-t-amilo,
carbonato de t-amilperoxi-2-etilhexilo,
peróxido de t-butil cumilo,
n-butil-4,4-bis(t-butilperoxi)valerato,
30 1,1-di(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetil-ciclohexano,
1,1-bis(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclohexano,
1,1-di(t-butilperoxi)ciclohexano,
1,1-di(t-amilperoxi)-ciclohexano,
2,2-di(t-butilperoxi)butano,
35 etil-3,3-di(t-butilperoxi)butirato,
2,2-di(t-amilperoxi)propano,
etil-3,3-di(t-amilperoxi)butirato,
t-butilperoxi-acetato,
t-amilperoxiacetato,
40 t-butilperoxibenzoato,
t-amilperoxibenzoato o
di-t-butildiperoxiftalato.
6. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, el polímero de PHA de partida es un homopolímero de poli(3-hidroxi-4-hidroxi-2-oxobutanoato) (PHB),
- 45 poli(3-hidroxi-4-hidroxi-2-oxobutanoato-co-3-hidroxi-2-oxopropanoato) (PHB3HP),
poli(3-hidroxi-4-hidroxi-2-oxobutanoato-co-4-hidroxi-2-oxobutanoato) (PHB4HB),
poli(3-hidroxi-4-hidroxi-2-oxobutanoato-co-3-hidroxi-2-oxovalerato) (PHB3HV),
poli(3-hidroxi-4-hidroxi-2-oxobutanoato-co-5-hidroxi-2-oxovalerato) (PHB5HV) o
poli(3-hidroxi-4-hidroxi-2-oxobutanoato-co-3-hidroxi-2-oxohexanoato) (PHB3HH).
- 50 7. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, el polímero de partida es una mezcla de PHA de PHB con PHB4HB, en el que:
- el contenido de PHB de la mezcla está en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA; y
el contenido de 4-hidroxi-2-oxobutanoato en el PHB4HB está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HB.
8. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, el polímero de partida es una mezcla de PHA de PHB con PHB4HB, en el que:
- 55 el contenido de PHB en la mezcla de PHA está en el intervalo del 30 % al 95 % en peso del PHA en la mezcla de

PHA; y el contenido de 4-hidroxiбутирато en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.

- 5 9. El procedimiento de la reivindicación 1, en el que, el polímero de partida es una mezcla de PHA con:
un contenido de PHB en la mezcla de PHA en el intervalo del 10 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de PHA;
un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de
PHA, en el que
el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 4 % al 15 % en peso del PHB4HB; y
un contenido de PHB4HB en la mezcla de PHA en el intervalo del 5 % al 90 % en peso del PHA en la mezcla de
PHA, en el que
el contenido de 4HB en el PHB4HB está en el intervalo del 20 % al 60 % en peso del PHB4HB.
- 10 10. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 que comprende adicionalmente la etapa de formar
el PHA ramificado en un artículo.
11. El procedimiento de la reivindicación 10 que comprende adicionalmente la etapa de someter el artículo de PHA
ramificado a tratamiento térmico.
- 15 12. El procedimiento de la reivindicación 11 en el que la etapa de someter el PHA ramificado a tratamiento térmico
comprende templar el PHA ramificado.
13. El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que comprende adicionalmente la etapa de añadir
uno o más aditivos al PHA ramificado.
- 20 14. El procedimiento de la reivindicación 13, en el que cada uno del uno o más aditivos se selecciona del grupo
consistente en anti-oxidantes, pigmentos, estabilizadores UV, cargas, plastificantes, agentes de nucleación y
eliminadores de radicales.
15. El procedimiento de la reivindicación 10, en el que la etapa de formar el PHA ramificado en un artículo comprende
uno o más procedimientos seleccionados entre extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, soplado,
moldeo por soplado, calandrado, moldeo rotacional, colada y termoconformado.
- 25 16. Un polímero de PHA ramificado que puede obtenerse por el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones
1 a 13.
17. Un artículo hecho con un PHA ramificado como se define en la reivindicación 16.
18. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 17 que es una película.
19. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 17 que está termoconformado.
- 30 20. Un artículo de acuerdo con la reivindicación 19 que es una botella, un recipiente parecido a una botella, un vaso de
yogur, un tazón, una tapa u otro recipiente.

FIG. 1

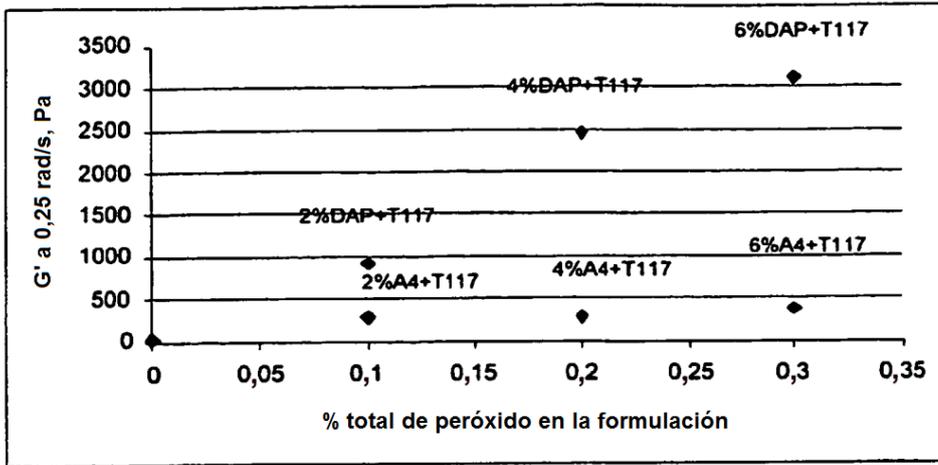


FIG. 2

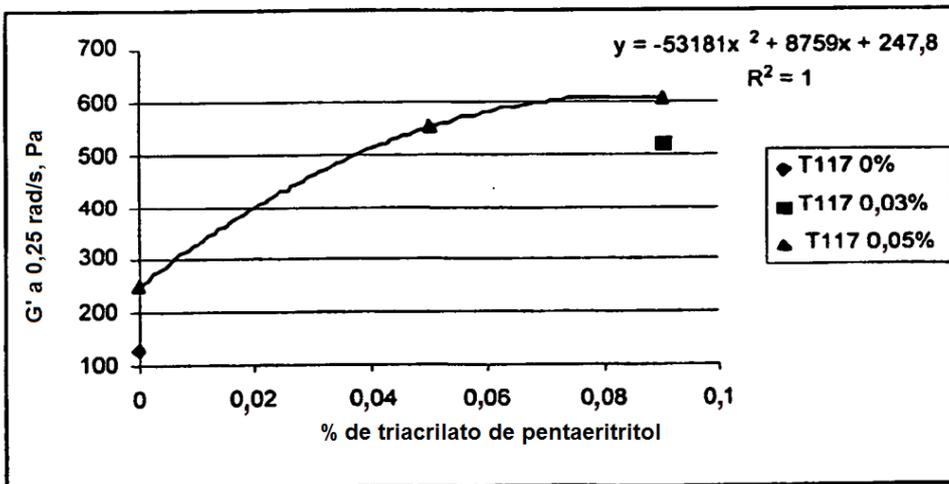


FIG. 3

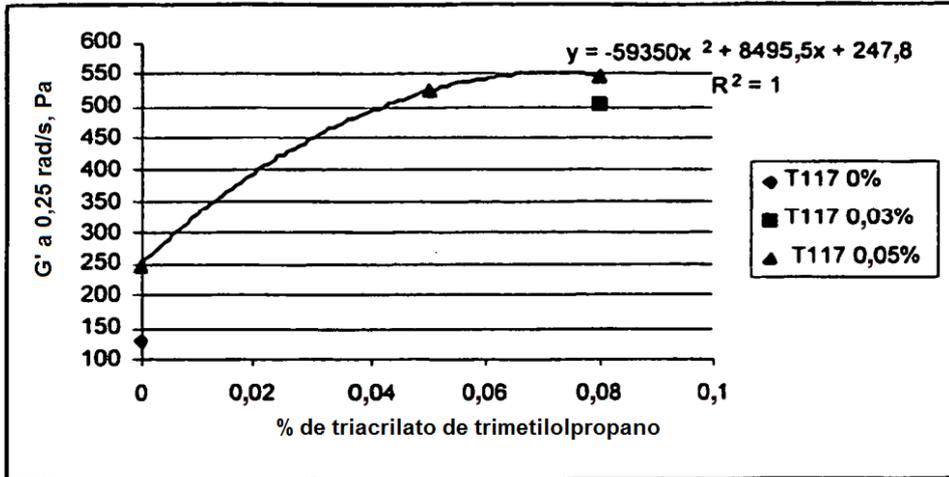


FIG. 4

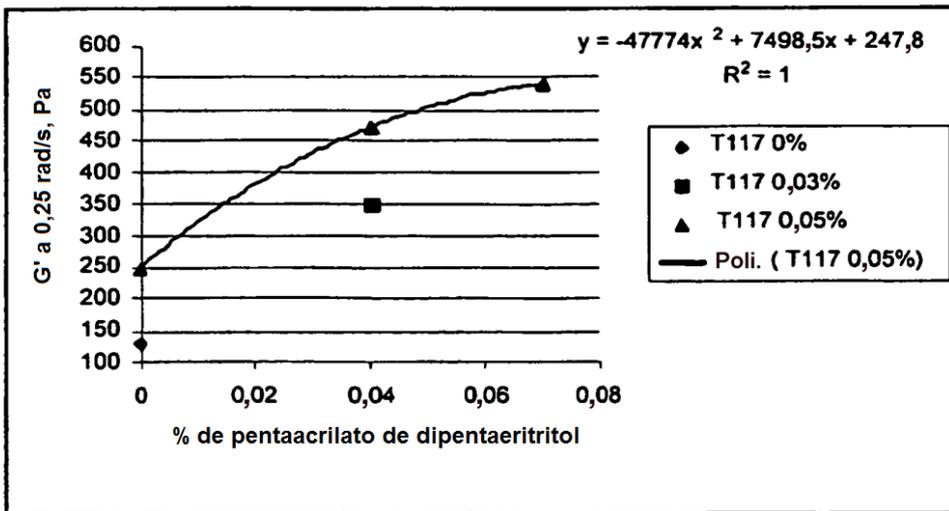


FIG. 5

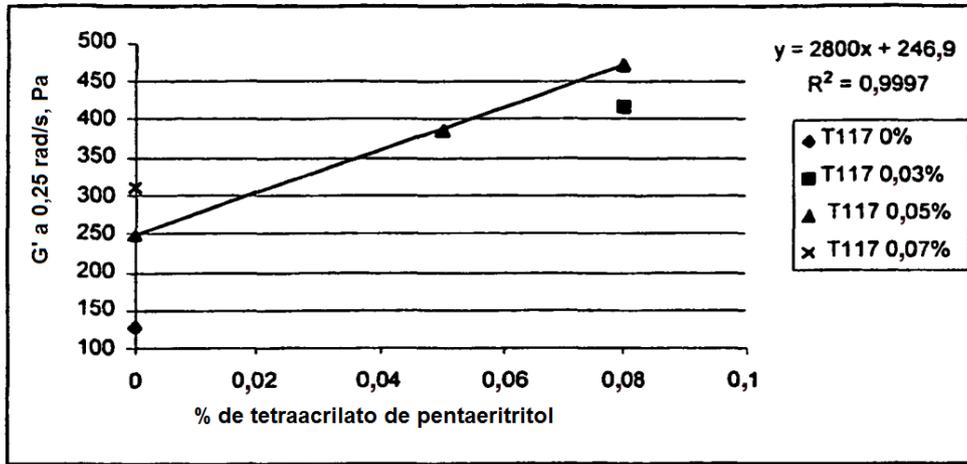


FIG. 6

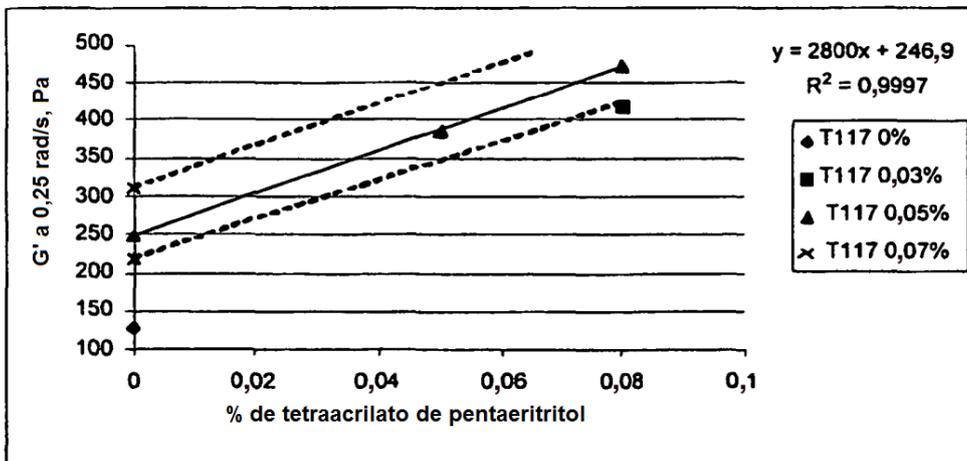


FIG. 7

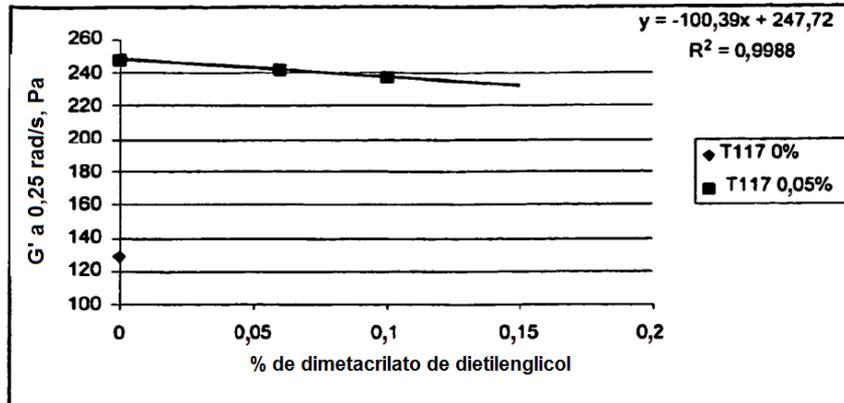


FIG. 8

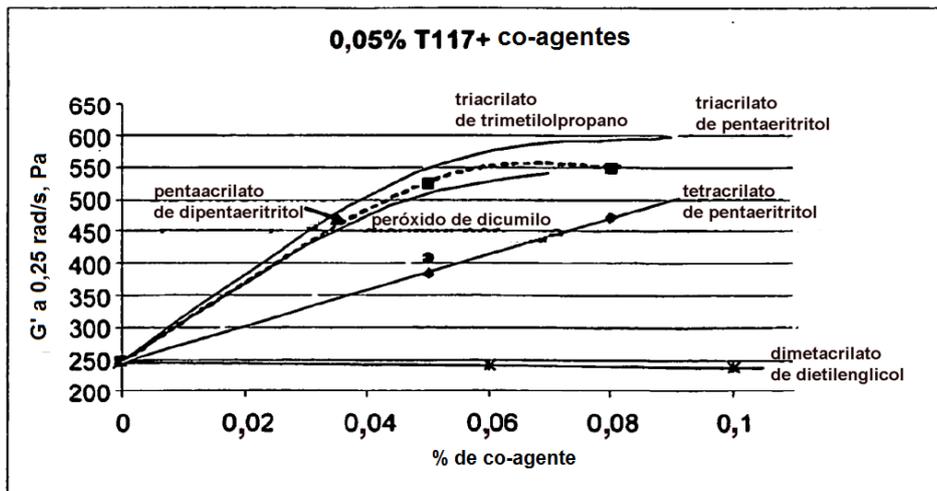


FIG. 9

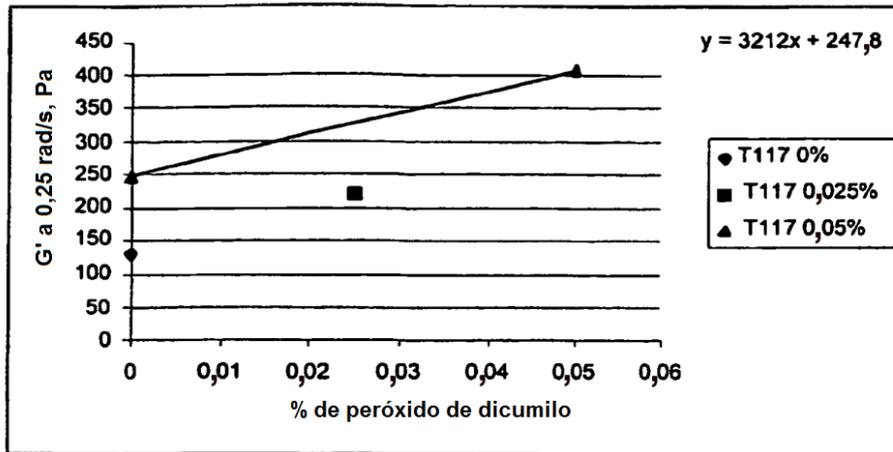


FIG. 10

