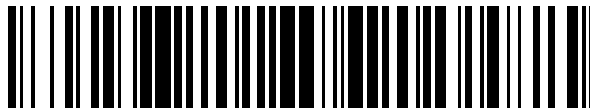


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 882**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.04.2013 PCT/IB2013/053013**

87 Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13156930**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.04.2013 E 13725797 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016 EP 2838945**

54 Título: **Composición que comprende al menos un polímero biodegradable y al menos un plastificador**

30 Prioridad:

17.04.2012 IT MI20120634

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

16.11.2016

73 Titular/es:

**BIO-ON S.P.A. (100.0%)
Via Dante Alighieri 7/B
40016 San Giorgio Di Piano, Bologna, IT**

72 Inventor/es:

FABBRI, PAOLA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 589 882 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

Composición que comprende al menos un polímero biodegradable y al menos un plastificador

La presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un polímero biodegradable y al menos un plastificador. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición que comprende al menos un polihidroxialcanoato (PHA) como polímero biodegradable y al menos un éster de ácido ciclohexano-

poli-carboxílico como plastificador.

Los polihidroxialcanoatos (PHAs) son homopolímeros o copolímeros de hidroxialcanoato, tal como 3-hidroxi-butarato (3HB), 3-hidroxi-valerato (3HV), 4-hidroxi-valerato (4HV) y 3-hidroxi-hexanoato (3HH). Se sintetizan y acumulan por varios microorganismos, particularmente bacterias, como materiales de reserva de carbono y energía para el metabolismo celular. Los PHAs pueden producirse a través de la fermentación de cepas bacterianas adecuadas usando sustrato orgánico, normalmente con base de carbohidratos, ácidos orgánicos y alcoholes. Los biopoliésteres se sintetizan y acumulan por las células a partir de las cuales deben extraerse entonces para obtener material polimérico con suficiente pureza.

En comparación con polímeros sintéticos y otros biopolímeros obtenidos a partir de fuentes renovables (por ejemplo poli(ácido láctico) (PLA)), los PHAs tienen numerosas ventajas, en particular en términos de biodegradabilidad, reciclabilidad e hidrofobicidad, que hace a dichos productos particularmente prometedores como alternativas biodegradables a los polímeros con base petroquímica.

El uso potencial de los PHAs, y en particular el homopolímero 3HB, está al menos parcialmente limitado debido a alguna de sus propiedades químicas y físicas sub-óptimas, tales como pobre ductilidad y fragilidad, que hacen difícil trabajar con ellos usando métodos comunes de extrusión o moldeo, dando por resultado artículos con pobre resistencia al estrés mecánico. Además, sus propiedades de resistencia mecánica tienden a deteriorarse en el tiempo debido al comienzo de procedimientos de envejecimiento del material.

La posibilidad de usar PHAs como alternativas plásticas válidas a los materiales con base petroquímica se une por lo tanto a la identificación de soluciones técnicas que hacen posible mejorar significativamente la procesabilidad y resistencia al estrés mecánico, sin comprometer la biodegradabilidad de los PHAs.

La solicitud de patente internacional WO 99/23146 describe composiciones en forma de gránulos que comprenden un PHA con un peso molecular mayor que 470.000 y una cantidad efectiva de al menos un plastificador seleccionado de: ésteres con altos puntos de ebullición, seleccionados de: ftalatos, isoftalatos, citratos, adipatos, sebacatos, azelatos; éteres/ésteres de alquilo, derivados de epoxi, ácidos grasos sustituidos seleccionados de palmitatos, estearatos, oleatos, ricinoleatos y lauratos; y ésteres poliméricos. Una lista de posibles plastificadores puede encontrarse en la pág. 11-16 de la solicitud de patente mencionada anteriormente. También se indica que pueden añadirse otros componentes, tales como: agentes de nucleación, por ejemplo: sacarina, talco, nitrato de boro, cloruro de amonio, cristales de PHB de nucleación, ácidos fosfónicos orgánicos y combinaciones de los mismos con estearatos; estabilizadores térmicos, tales como por ejemplo productos de la fórmula $R-P(=O)R'OH$, donde R es un grupo alquilo, aromático o cicloalquilo, y R' es OH o R.

El artículo de Kalnins et al, British Journal of Science, Septiembre de 2011, Vol. 1(1), presenta un estudio en los efectos de la adición de un plastificador a muestras de PHB (polihidroxi-butarato) usadas en la producción de películas. Se usaron dibutilsebacato (DBS), dioctilsebacato (DOS), polietilenglicol (PEG) 300, glicerol oxipropilados (Laprols) y poliisobutileno (PIB) como plastificadores. Los autores presentan que los mejores resultados en término de efecto de plastificado podrían alcanzarse usando plastificadores de menor peso molecular (es decir, DBS, DOS y PEG 300).

El solicitante ha hecho frente al problema de obtener composiciones con base de PHA con procesabilidad mejorada, para así permitir la producción con equipo y técnicas normalmente empleadas para materiales termoplásticos tales como extrusión, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, calandrado, termoformado y otros, y al mismo tiempo propiedades mecánicas mejoradas de los artículos finales, en particular con respecto a la resistencia de producción y ruptura, módulo elástico tensor, módulo elástico de compresión, alargamiento en la producción y en la ruptura.

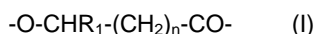
El solicitante ha encontrado actualmente que es posible alcanzar los objetivos mencionados anteriormente y otros que se ilustrarán mejora a continuación añadiendo a un PHA al menos un plastificador seleccionado de ésteres de ácido ciclohexano-poli-carboxílico como se define a continuación.

En primer lugar, la presente invención se refiere por lo tanto a una composición que comprende:

al menos un polihidroxialcanoato (PHA);

al menos un éster de ácido ciclohexano-poli-carboxílico.

Con respecto a los PHAs, estos son preferiblemente polímeros que contienen unidades de repetición de fórmula:



en donde:

R₁ se selecciona de: -H, alquilos C₁-C₁₂, cicloalquilos C₄-C₁₆, alqueniilos C₂-C₁₂, opcionalmente sustituidos con al menos un grupo seleccionado de: halógeno (F, Cl, Br), -CN, -OH, -COOH, -OR, -COOR (R = alquilo C₁-C₄, bencilo);

5 n es cero o un número entero de 1 a 6, preferiblemente 1 o 2.

Preferiblemente, R₁ es metilo o etilo, y n es 1 o 2.

Los PHAs pueden ser o bien homopolímeros, copolímeros o terpolímeros. En el caso de copolímeros y terpolímeros, pueden estar hechos de varias unidades de repetición de fórmula (I), o al menos una unidad de repetición de fórmula (I) combinada con al menos una unidad de repetición derivada de comonomeros que son capaces de copolimerizarse con hidroxialcanoatos, por ejemplo lactonas o lactamas. En el último caso, las unidades de repetición de fórmula (I) están presentes en una cantidad igual o al menos 10% de los moles totales de la unidad de repetición.

Las unidades de repetición particularmente preferidas de fórmula (I) son las derivadas de: 3-hidroxi butirato, 3-hidroxi valerato, 3-hidroxi hexanoato, 3-hidroxi octanoato, 3-hidroxi undecen-10-enoato, 4-hidroxi valerato.

15 Los PHAs particularmente preferidos son: poli-3-hidroxi butirato (PHB), poli-3-hidroxi valerato (PHV), poli-3-hidroxi hexanoato (PHH), poli-3-hidroxi octanoato (PHO), poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato) (PHBV), poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi hexanoato) (PHBH), poli(3-hidroxi butirato-co-4-hidroxi butirato), poli(3-hidroxi octanoato-co-3-hidroxi undecen-10-enoato) (PHOU), poli(3-hidroxi butirato-co-3-hidroxi valerato-co-4-hidroxi valerato) (PHBVV), o mezclas de los mismos.

20 Preferiblemente, el PHA tiene un peso molecular promedio en peso (Mw) que puede variar de 5.000 a 800.000 Da, más preferiblemente de 175.000 a 400.000 Da.

Con respecto a la producción de PHAs, esta se realiza preferiblemente a través de la fermentación microbiana de un sustrato que contiene carbohidratos (en particular sacarosa) que usa una cepa de microorganismos que pueden producir PHA, y la posterior recuperación de los PHAs desde la masa celular. Para detalles adicionales véase, por ejemplo, las solicitudes de patente WO 99/23146 y WO 2011/045625. Los sustratos adecuados para producir PHA a través de la fermentación pueden obtenerse en particular a partir del procesado de plantas, por ejemplo zumos, melaza, pulpa resultante del procesado de la remolacha azucarera, caña de azúcar. Dichos sustratos contienen típicamente, además de sacarosa y otros carbohidratos, factores de crecimiento orgánicos, nitrógeno, fósforo y/u otros minerales útiles como nutrientes para el crecimiento celular.

30 Con respecto a los ésteres de ácido ciclohexano-policarboxílico, estos son generalmente productos en que un anillo ciclohexano está sustituido por al menos dos grupos carboxi esterificados con al menos un alcohol C₁-C₃₀, preferiblemente C₅-C₂₀, incluso más preferiblemente C₈-C₁₂. El alcohol tiene preferiblemente una cadena ramificada, incluso más preferiblemente es un alcohol 1-metil-alquílico o 1-etil-alquílico. Preferiblemente, el anillo de ciclohexano está sustituido por dos grupos carboxi en las posiciones 1,2, 1,3 o 1,4, o por tres grupos carboxi en las posiciones 1,3,5, 1,2,3 o 1,2,4.

Preferiblemente, el éster de ácido ciclohexano-policarboxílico usado como plastificador de acuerdo con la presente invención se selecciona de: di(isobutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1,1-dimetilpropil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(2-metilbutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1-etilbutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1,3-dimetilbutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1,1-dietilpropil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(ciclohexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(pentil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isopentil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(2,2-dimetilhexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isoheptil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(3,5,5-trimetilhexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(2,6-dimetil-4-heptil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isodecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isoundecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isotridecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isooctadecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; 1-heptil-3-hexiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[2-etilbutil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-dimetilbutil-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[1-etilbutil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[2-etilbutil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[1-etil-2-metilpropil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-decil-3-hexiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-nonil-3-octiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; y mezclas de los mismos. Otros ésteres que pueden usarse como plastificadores de acuerdo con la presente invención se seleccionan a partir de los mismos productos que se presentan anteriormente en donde el anillo ciclohexano tiene los dos grupos éster en las posiciones 1,3 o 1,4.

55 Los ésteres de este tipo se describen, por ejemplo, en las patentes US 6.284.917, US 7.208.545, US 7.319.161, US 7.816.553, US 2010/0028528, WO 03/029339, WO 2009/070398 y US 7.893.295. Se producen normalmente a

- 5 través de hidrogenación selectiva de los correspondientes ácidos benceno-policarboxílicos o derivados de los mismos (en particular ésteres), en presencia de un catalizador que comprende al menos un metal de transición del grupo VIII de la tabla periódica (en particular rutenio o paladio), y posiblemente al menos un metal de transición del grupo I o VII de la tabla periódica, combinado con un medio microporoso. Los ésteres anteriores están disponibles en el mercado bajo la marca comercial Hexamoll™ (BASF AG).
- 10 Preferiblemente, la composición según la presente invención comprende dicho al menos un éster de ácido ciclohexano-policarboxílico en una cantidad de 1% a 50% en peso, más preferiblemente de 2% a 30% en peso, incluso más preferiblemente de 5% a 25% en peso. Debería notarse que los porcentajes indicados en la presente descripción y en las reivindicaciones, a menos que se indique expresamente otra cosa, están previstos como porcentajes en peso respecto al peso de la matriz polimérica de PHA.
- 15 La cantidad de plastificador a añadir a la composición puede seleccionarse según las características finales que se van a obtener, que es el efecto plastificante necesario. Debería notarse que los ésteres según la presente invención no muestran normalmente ningún efecto de exudación, ya que son particularmente compatibles con la matriz polimérica, por lo tanto pueden usarse en altas cantidades (típicamente hasta 50% en peso).
- 20 La composición de acuerdo con la presente invención puede incluir opcionalmente otros componentes menores tales como: antioxidantes, estabilizadores térmicos, cargas de refuerzo, adyuvantes de procesado, agentes de nucleación.
- En una realización preferida, la composición según la presente invención comprende además al menos un estabilizador térmico, preferiblemente en una cantidad de 0,05% a 2% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 1% en peso. Los estabilizadores térmicos pueden seleccionarse en particular a partir de los usados para materiales termoplásticos, tales como: ésteres de ácido fosfórico o fosforoso (por ejemplo tris(nonilfenil)fosfito); fenoles impedidos estéricamente (por ejemplo: octadecil-3-(3,5-ditercbutil-4-hidroxifenil)propionato, tetrakis(3-(3,5-ditercbutil-4-hidroxifenil)propionato de pentaeritritol); carboxilatos metálicos; compuestos organo-estánnicos, maleimidias N-sustituidas; maleatos y estearatos metálicos; o mezclas de los mismos.
- 25 En una realización preferida, la composición según la presente invención comprende además al menos un agente de nucleación, preferiblemente en una cantidad de 0,05% a 5% en peso, más preferiblemente de 0,1% a 3% en peso. La función del agente de nucleación es principalmente reducir el tamaño promedio de las esferulitas, específicamente de los dominios cristalinos, de forma lamelar organizados en morfologías esferulíticas tridimensionales, que los PHAs forman durante el enfriamiento, que se caracterizan por alta densidad y dureza pero que tienden a reducir la ductilidad del material, haciéndolo así rígido y duro pero quebradizo. En esencia, se cree que el agente de nucleación es capaz de aumentar la velocidad de germinación de la esferulita con respecto a la velocidad de crecimiento de la misma.
- 30 Preferiblemente, dicho al menos un agente de nucleación se selecciona de: óxidos, hidróxidos y sales, o mezclas de los mismos, de metales, particularmente de metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición (por ejemplo, sodio, potasio, calcio, magnesio, bario, zinc), tal como por ejemplo: estearatos o palmitatos; óxido de zinc ZnO, óxido de titanio TiO₂, sílice SiO₂, magnesia MgO; silicatos o carbonatos (por ejemplo, caolín, talco).
- 35 En una forma preferida, la composición según la presente invención comprende además al menos una carga de refuerzo, preferiblemente en una cantidad de 1% a 50% en peso, más preferiblemente de 5% a 20% en peso. Preferiblemente, dicha al menos una carga de refuerzo se selecciona de: óxidos o hidróxidos inorgánicos, tales como por ejemplo alúmina, sílice, cuarzo, titania, circonita; negro de carbono. Debería notarse que la carga de refuerzo puede actuar también como un agente de nucleación.
- 40 Las composiciones de acuerdo con la presente invención son preferiblemente composiciones termoplásticas y pueden producirse de acuerdo con técnicas conocidas para materiales termoplásticos, por ejemplo, mezclando el polímero en su estado fundido, el plastificador y cualquier otro componente en un mezclador continuo o discontinuo. Por ejemplo, puede usarse un mezclador abierto del tipo Banbury, un mezclador de carga interna, un extrusor de husillo sencillo o de doble husillo, en que el polímero se calienta para alcanzar un estado fluido o al menos semi-fluido, para así favorecer la incorporación homogénea y la dispersión del plastificador y otros componentes que pueden estar presentes. Al final de la mezcla, la composición así obtenida se enfría normalmente para permitirle endurecerse y se reduce en una forma sub-dividida, por ejemplo, en la forma de gránulos, gotas, bolitas, copos, para facilitar su uso posterior en la producción de artículos.
- 45 Las composiciones de acuerdo con la presente invención son particularmente adecuadas para producir varios tipos de artículos de plástico o bien rígidos o flexibles, tales como: películas y láminas, o bien rígidas o flexibles, particularmente para empaquetado; fibras; telas no tejidas; varios objetos tales como: recipientes, botellas, componentes de lámpara u otros artículos de decoración; dispositivos para uso alimenticio, médico o veterinario o partes de los mismos. La producción de dichos artículos puede llevarse a cabo con equipo y de acuerdo con técnicas empleadas normalmente para materiales termoplásticos, tales como: extrusión, hilado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, calandrado, termoformación, soplado de películas, recubrimiento.
- 50
- 55

Los siguientes ejemplos se proporcionan con el único propósito de ilustrar la presente invención y no estarían previstos para limitar el alcance de protección definido por las reivindicaciones de acompañamiento.

Ejemplo 1

Se preparó la siguiente composición:

- 5 100% en peso de poli(hidroxibutirato) (PHB) (producido por Bio-On Srl), con peso molecular promedio (promedio en peso) $M_w = 245.000$ (determinado a través de GPC con método de calibrado relativo usando patrones de poliestireno monodisperso, cloroformo como diluyente, columnas cromatográficas universales adecuadas para pesos moleculares de 400 a 2.000.000 Da);
- 10 12% en peso de producto comercial Hexamoll™ DINCH (BASF AG), diisonoiléster de ácido 1,2-ciclohexanodicarboxílico;
- 0,4% en peso de una mezcla de estabilizadores térmicos que consisten en: trionilfosfato, Irganox™ 1010 (tetrakis(3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato) de pentaeritritol –BASF AG) e Irganox™ 1076 (octadecil-3-(3,5-di-terc-butil-4-hidroxifenil)propionato – BASF AG);
- 0,5% en peso de caolín en forma de partículas de tamaño de micrómetros, como agente de nucleación.
- 15 Los porcentajes se refieren al peso de PHB.

La composición se preparó mezclando en estado fundido usando un extrusor de doble husillo co-rotatorio con 30 husillos L/D operando a 180 rpm, con perfil de temperatura para así mantener el material fundido a aproximadamente 175°C, directamente alimentado con los componentes mencionados anteriormente en forma de una pre-mezcla fría.

- 20 Después de mezclar en estado fundido dentro del extrusor, la composición se enfrió en agua y después se redujo a gránulos (longitud de aproximadamente 3 mm y diámetro de aproximadamente 1 mm), usando un cúter conectado directamente a la boquilla del extrusor. La composición granulada se alimentó después a un aparato de moldeo por inyección para obtener muestras para medidas de resistencia tensora mecánica según el patrón ISO 527 1-2 (1997) que se llevaron a cabo con un dinamómetro Instron con un célula de carga de 5 kN, velocidad de tracción de 1
- 25 mm/min, hasta la ruptura de la muestra. Los resultados se presentan en la Tabla 1, como valores promedio de al menos 10 muestras rotas en la parte útil de la muestra, y desviación estándar relativa.

Ejemplo 2

Una composición idéntica a la del Ejemplo 1 se preparó, según el mismo procedimiento, excepto que el plastificador Hexamoll™ DINCH se añadió en una cantidad igual al 5% en peso (respecto al peso de PHB).

- 30 Ensayos de resistencia mecánica se llevaron a cabo de acuerdo con el patrón ISO 527 1-2 (1997), como se presenta en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 3 (comparativo)

- Una composición idéntica a la del Ejemplo 1 se preparó, según el mismo procedimiento, excepto que, en vez de Hexamoll™ DINCH, acetato de trietilo (Sigma-Aldrich), un producto usado normalmente como plastificador para polímeros de origen petroquímico tal como poli(acetato de vinilo) (PVAc), se usó como un plastificador, en una
- 35 cantidad igual a 12% en peso (respecto al peso de PHB).

Los ensayos de resistencia mecánica se llevaron a cabo de acuerdo con el patrón ISO 527 1-2 (1997), como se presenta en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 4 (comparativo)

- 40 Una composición idéntica a la del Ejemplo 1 se preparó, según el mismo procedimiento, excepto que, en vez de Hexamoll™ DINCH, glicerol propoxilado (Sigma-Aldrich), un producto usado normalmente como plastificador para polímeros con base petroquímica tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) o polímeros obtenidos de fuentes renovables tales como poli(ácido láctico) (PLA), se usó como plastificador, en una cantidad igual a 12% en peso (respecto al peso de PHB).

- 45 Los ensayos de resistencia mecánica se llevaron a cabo de acuerdo con el patrón ISO 527 1-2 (1997), como se presenta en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1.

Ejemplo 5 (comparativo)

Una composición idéntica a la del Ejemplo 1 se preparó, según el mismo procedimiento, excepto que, en vez de Hexamoll™ DINCH, glicerol propoxilado (Sigma-Aldrich), un producto normalmente usado como plastificador para

ES 2 589 882 T3

polímeros de origen petroquímico tal como poli(tereftalato de etileno) (PET) o polímeros obtenidos a partir de fuentes renovables tales como poli(ácido láctico) (PLA), se usó como plastificador, en una cantidad igual a 25% en peso (respecto al peso de PHB).

5 Los ensayos de resistencia mecánica se llevaron a cabo de acuerdo con el patrón ISO 527 1-2 (1997), como se presenta en el Ejemplo 1. Los resultados se presentan en la Tabla 1

Tabla 1

EJEMPLO	Módulo elástico (GPa)	Resistencia tensora en la ruptura (MPa)	Alargamiento en la ruptura (%)
1	1,08 ± 0,04	19,05 ± 3,10	3,3 ± 0,3
2	0,580 ± 0,070	11,43 ± 1,13	1,9 ± 0,1
3 (*)	0,610 ± 0,068	10,88 ± 2,30	1,6 ± 0,3
4 (*)	0,686 ± 0,050	11,22 ± 1,18	1,3 ± 0,1
5 (*)	0,567 ± 0,037	10,89 ± 2,71	1,4 ± 0,4

(*) comparativo

10 A partir de los datos presentados en la Tabla 1, puede verse que las composiciones de acuerdo con la presente invención permiten que se alcancen valores de módulo de elasticidad en tensión, resistencia tensora en la ruptura y alargamiento en la ruptura que son significativamente mayores que los ejemplos comparativos con la misma cantidad de plastificador añadido. Esto permite que se obtengan artículos manufacturados que son, como un todo, más resistentes desde un punto de vista mecánico, en particular más rígidos y menos frágiles, que pueden resistir sin fallo mayores tensiones mecánicas, o bien tensoras o flexoras o compresivas, durante la vida del artículo, además de durante el procedimiento de formación, tal como por ejemplo durante la extracción del artículo desde los moldes de formación.

15 Ejemplos 6-8 (comparativo)

Se prepararon composiciones idénticas a la del Ejemplo 1, según el mismo procedimiento, excepto que, en vez de Hexamoll™ DINCH, se usaron los siguientes como plastificadores, en cantidades iguales a 12% en peso (respecto al peso de PHB);

20 acetato de trietilo (Sigma-Aldrich) (Ejemplo 6);

citrato de trietilo (Sigma-Aldrich) (Ejemplo 7);

adipato de dioctilo (Sigma-Aldrich) (Ejemplo 8);

productos usados normalmente como plastificadores para polímeros de vinilo y poliésteres.

25 Después de la mezcla en estado fundido dentro del extrusor, cada composición se enfrió en agua y se redujo a gránulos (longitud de aproximadamente 3 mm y diámetro de aproximadamente 1 mm), usando un cúter conectado directamente a la boquilla del extrusor, y se alimentó a un aparato de moldeo por inyección para obtener muestras para medir la resistencia tensora mecánica según el patrón ISO 527 1-2 (1997). Para los tres plastificadores, las muestras así obtenidas mostraron una considerable exudación del plastificador y fragilidad evidente de la composición, de manera que no permite que los ensayos de resistencia tensora se lleven a cabo.

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:

al menos un polihidroxicanoato (PHA);

al menos un éster de ácido ciclohexano policarboxílico.

5 2. La composición según la reivindicación 1, en donde dicho al menos un PHA se selecciona de polímeros que contienen unidades de repetición de fórmula:



en donde:

10 R_1 se selecciona de: -H, alquilos C_1-C_{12} , cicloalquilos C_4-C_{16} , alqueniilos C_2-C_{12} , opcionalmente sustituidos con al menos un grupo seleccionado de: halógeno (F, Cl, Br), -CN, -OH, -COOH, -OR, -COOR (R = alquilo C_1-C_4 , bencilo);

n es cero o un número entero de 1 a 6, preferiblemente 1 o 2.

15 3. La composición según la reivindicación 2, en donde dicho al menos un PHA se selecciona de: poli-3-hidroxi-3-butanato (PHB), poli-3-hidroxi-3-pentanoato (PHV), poli-3-hidroxi-3-hexanoato (PHH), poli-3-hidroxi-3-octanoato (PHO), poli(3-hidroxi-3-butanato-co-3-hidroxi-3-pentanoato) (PHBV), poli(3-hidroxi-3-butanato-co-3-hidroxi-3-hexanoato) (PHBH), poli(3-hidroxi-3-butanato-co-4-hidroxi-3-butanato), poli(3-hidroxi-3-octanoato-co-3-hidroxi-3-undecanoato) (PHOU), poli(3-hidroxi-3-butanato-co-3-hidroxi-3-pentanoato-co-4-hidroxi-3-pentanoato) (PHBVV), o mezclas de los mismos.

4. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un PHA tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 5.000 a 800.000 Da, preferiblemente de 175.000 a 400.000 Da.

20 5. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un éster de ácido ciclohexano policarboxílico tiene un anillo ciclohexano sustituido por al menos dos grupos carboxi esterificados con al menos uno alcohol C_1-C_{30} , preferiblemente C_5-C_{20} , más preferiblemente C_8-C_{12} .

6. La composición según la reivindicación 5, en donde el anillo de ciclohexano está sustituido por dos grupos carboxi en las posiciones 1,2, 1,3 o 1,4, o por tres grupos carboxi en las posiciones 1,3,5, 1,2,3 o 1,2,4.

25 7. La composición según la reivindicación 6, en donde dicho al menos un éster de ácido ciclohexano policarboxílico se selecciona de: di(isobutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1,1-dimetilpropil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(2-metilbutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1-etilbutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1,3-dimetilbutil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(1,1-dietilpropil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(ciclohexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(pentil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isopentil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; bis(2,2-dimetilhexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isoheptil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(3,5,5-trimetilhexil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(2,6-dimetil-4-heptil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isononil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isodecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isoundecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isotridecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; di(isooctadecil)éster de ácido ciclohexano-1,2-dicarboxílico; 1-heptil-3-hexiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[2-etilbutil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-dimetilbutil-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[1-etilbutil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[2-etilbutil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-[1-etil-2-metilpropil]-3-heptiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-decil-3-hexiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; 1-nonil-3-octiléster de ácido ciclohexano-dicarboxílico; y mezclas de los mismos; y de los mismos productos como se presenta anteriormente en donde el anillo ciclohexano tiene los dos grupos éster en las posiciones 1,3 o 1,4.

8. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en donde dicho al menos un éster de ácido ciclohexano policarboxílico está presente en una cantidad de 1% a 50% en peso, preferiblemente de 2% a 30% en peso, más preferiblemente de 5% a 25% en peso, con respecto al peso de dicho al menos un PHA.

45 9. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un estabilizador térmico.

10. La composición según la reivindicación 9, en donde dicho al menos un estabilizador térmico se selecciona de: ésteres de ácido fosfórico o fosforoso; fenoles impedidos estéricamente; carboxilatos metálicos; compuestos organo-estánicos; maleimidias N-sustituidas; maleatos y estearatos metálicos; o mezclas de los mismos.

50 11. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende además al menos un agente de nucleación.

12. La composición según la reivindicación 11, en donde dicho al menos un agente de nucleación se selecciona de: óxidos, hidróxidos y sales, o mezclas de los mismos, de metales, particularmente metales alcalinos, alcalinotérreos o de transición, o mezclas de los mismos.

5 13. La composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que comprende adicionalmente al menos una carga de refuerzo.

14. La composición según la reivindicación 13, en donde dicha al menos una carga de refuerzo se selecciona de: óxidos o hidróxidos inorgánicos, tales como por ejemplo alúmina, sílice, cuarzo, titanía, circonita; negro de carbono.

10 15. El uso de una composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores para fabricar artículos por medio de un método de procesado seleccionado de: extrusión, hilado, moldeo por inyección, moldeo por compresión, moldeo por soplado, calandrado, termoformación, soplado de película, recubrimiento.