

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 988**

51 Int. Cl.:

C08J 9/00 (2006.01)

C08J 9/14 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07865577 .6**

96 Fecha de presentación: **12.12.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2089460**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.08.2009**

54 Título: **ESPUMAS BIODEGRADABLES EXPANDIDAS Y EXTRUIDAS Y DE EMISIONES REDUCIDAS HECHAS CON AGENTES DE SOPLADO BASADOS EN FORMIATO DE METILO.**

30 Prioridad:
14.12.2006 US 869932 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
30.01.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
30.01.2012

73 Titular/es:
**Pactiv Corporation
1900 West Field Court
Lake Forest, IL 60045, US**

72 Inventor/es:
HANDA, Y. Paul

74 Agente: **Arias Sanz, Juan**

ES 2 372 988 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

Espumas biodegradables expandidas y extruidas y de emisiones reducidas hechas con agentes de soplado basados en formiato de metilo

5

Campo de la invención

La presente invención se refiere en general a espumas hechas de polímeros biodegradables y agentes de soplado ecológicos, y a procesos para hacer las mismas. En particular, la presente invención se refiere a espumas biodegradables y de emisión reducida estables hechas de polímeros biodegradables que experimentan descomposición hidrolítica o biodegradación, que usan agentes de soplado basados en formiato de metilo, y a procesos para hacer las mismas. Las espumas de polímeros biodegradables sirven como sustitutos ecológicos en aplicaciones donde tradicionalmente se usan espumas hechas de polímeros derivados de petróleo.

10

15 **Antecedentes de la invención**

Actualmente las espumas usadas en materiales de embalaje, protectores y aislantes se hacen de termoplásticos derivados de aceite y gas natural tal como polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno) o poliolefinas (por ejemplo, polietileno o polipropileno). Tales polímeros, designados en el presente documento "polímeros convencionales" o "plásticos convencionales", no experimentan biodegradación y se convierten en un elemento fijo de vertederos y basuras. Por otra parte, los polímeros biodegradables son termoplásticos que se procesan fácilmente por fusión como los termoplásticos convencionales, pero con el atributo añadido de que experimentan descomposición hidrolítica o biodegradación en entornos aerobios (tales como abonos) y anaerobios (tales como vertederos) donde los microbios rompen el polímero para dar principalmente metano, dióxido de carbono, un residuo orgánico llamado humus y agua. Los polímeros biodegradables se pueden hacer a partir de materia prima petroquímica o, de forma alternativa, de biomasa renovable tal como, por ejemplo, maíz, caña de azúcar, madera, pasto varilla o soja. Los polímeros biodegradables petroquímicos incluyen, por ejemplo, varios poliésteres tales como Biomax y Ecoflex. Los polímeros basados en biomasa, también conocidos como biopolímeros, incluyen, por ejemplo, polímeros que contienen hidroxiacidos tales como polilactida o sus ésteres tales como polihidroxialcanoatos. Sin embargo, se debe advertir, que no todos los biopolímeros son biodegradables, y no todos los polímeros basados en petróleo son no biodegradables.

20

25

30

Recientemente, la llegada del polímeros derivados de biomasa ha mostrado que se pueden preparar termoplásticos biodegradables que tienen propiedades similares a los de plásticos convencionales en una escala comercial. Si se pueden encontrar medios para mejorar adicionalmente las propiedades de los polímeros biodegradables (por ejemplo, resistencia mecánica, viscosidad de elongación, estabilidad en un amplio intervalo de temperatura, compatibilidad con polímeros convencionales y otros biodegradables, etc.) entonces, al sustituir polímeros convencionales con polímeros biodegradables, los aspectos medioambientales de los residuos de plástico sólido se pueden mitigar en gran parte y, para ciertas aplicaciones, se pueden eliminar por completo. Las espumas biodegradables se pueden usar para varias aplicaciones de embalaje donde actualmente se emplean espumas hechas de polímeros convencionales.

35

40

Las espumas habitualmente se fabrican como bolas expandidas, láminas extruidas o tableros extruidos. La diferencia entre las espumas expandidas y extruidas es que las espumas extruidas, en forma de láminas o tableros continuos, se hacen en un proceso de un único paso; mientras que las espumas expandidas, en forma de piezas discretas, de tamaño pequeño, se hacen en un proceso de múltiples pasos. Por tanto, las dimensiones de la espuma expandida son mucho más pequeñas que las de la espuma extruida. Además, las espumas expandidas no tienen que tener necesariamente la forma de bolas o cacahuetes, sino que también se pueden hacer de pellas, varillas, plaquetas, lámina o película fina. Por conveniencia, se usará a lo largo de esta aplicación el término "bola" o "pellas" para implicar otras formas en las se pueden usar partículas pequeñas, discretas de polímero para hacer espumas expandidas.

45

50

En general, se pueden usar espumas en forma de bolas o láminas que tienen un espesor de menos de aproximadamente media pulgada (12,7 mm) para hacer materiales de embalaje tales como envases (por ejemplo, copas, cuencos, envases con bisagra, cestas de picnic) para bebidas o alimentos calientes o fríos, en donde las bolas se fusionan o la lámina se termoforma en un molde para dar el material de embalaje de la forma deseada. Tales espumas también se usan como materiales protectores y de amortiguación para el transporte de artículos delicados o sensibles a choques por lo que las bolas de espuma se pueden usar como material de embalaje con relleno suelto y las láminas finas se pueden usar para proporcionar envoltorio protector.

60

Los productos de espuma de embalaje y aislantes con un espesor mayor de aproximadamente 0,5 pulgadas (12,7 mm) se denominan tableros o tableros. Tales tableros de espuma se producen en la forma y tamaño deseados mediante extrusión directa y cortando si es necesario, o mediante fusión de bolas de espuma expandida. Los tableros de espuma se pueden usar para embalaje protector troquelando los tableros a varias formas, para aislamiento, para disipar la energía mecánica como en partes de automoción o para corchos amortiguadores. Es

65

deseable que las espumas usadas en tales aplicaciones diversas sean dimensionalmente estables; esta característica es incluso más deseable para tableros o tableros.

5 Las espumas poliméricas habitualmente se hacen usando un proceso continuo donde una resina fundida cargada con un agente de soplado se extruye con presión a través de un troquel apropiado en una atmósfera a una presión menor. De forma alternativa, se puede usar un proceso por lotes o por fases, donde pequeñas bolas de polímero (también llamadas partículas o pellas) se impregnan con el agente de soplado y después se expanden calentando rápidamente a una temperatura cerca o por encima de la temperatura de transición vítrea o fusión cristalina del sistema polímero-agente de soplado, o se someten a un esfuerzo de compresión externa a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea o de fusión cristalina del sistema polímero-agente de soplado. En la actualidad, los agentes de soplado físicos más comúnmente usados para hacer espumas poliméricas termoplásticas son hidrocarburos, hidrocarburos clorados, hidroclofluorocarbonos, hidrofluorocarbonos, o combinaciones de los mismos. Los hidrocarburos con tres o más átomos de carbono se consideran compuestos orgánicos volátiles (COV) que pueden producir la formación de esmog. Además, algunos hidrocarburos halogenados o bien son COV o tienen alto potencial de destrucción de ozono (PDO) o potencial de calentamiento global (PCG) o son contaminantes del aire peligrosos (CAP) y, algunas veces, pueden estar en más de una de estas categorías. Por tanto, el uso de agentes de soplado hidrocarburos o hidrocarburos halogenados para preparar espumas poliméricas no se prefiere desde el punto de vista medioambiental e impone muchas limitaciones en el proceso de fabricación, lo que de esta manera complica y aumenta significativamente el coste de fabricación. En esfuerzos para hacer espumas de polímeros biodegradables (bolas o láminas) los agentes de soplado convencionalmente usados, tales como los COV, han sido la elección obvia, a pesar de que tales usos están asociados con los mismos problemas medioambientales que se han advertido anteriormente. Por tanto, es deseable minimizar o eliminar del todo el uso de tales compuestos como agentes de soplado para la preparación de espumas de polímeros biodegradables.

25 El formiato de metilo se clasifica como un no COV (Registro Federal, Volumen 69, Número 228, 29 de noviembre de 2004), es un no CAP, tiene PDO cero y PCG despreciable. La patente de EE UU número 6.753.357 a Kalinowski et al., describe el uso de formiato de metilo para producir espumas de poliuretano basadas en isocianato/poliol estables, rígidas. Sin embargo, se advierte, que tales espumas de poliuretano son termoestables, de modo que se hacen a través de un proceso de entrecruzamiento y curado. La estabilidad o inestabilidad dimensional impartida al producto final de espuma de poliuretano por la naturaleza del agente de soplado es, por tanto, bastante diferente que en el caso de espumas poliméricas termoplásticas.

35 La patente de EE UU No. 3.358.060 a Ohsol, se dirige a un proceso para formar cuerpos de espuma con un espesor de hasta cuatro pulgadas (10,16 cm) mediante la mezcla previa de pellas del polímero con una cantidad minoritaria de absorbente, que se ha cargado con la cantidad deseada de agente espumante, y después extrusión por fusión de la mezcla de la manera convencional. Ohsol describe que se puede usar cualquier absorbente convencional para atrapar o mantener el líquido volátil (es decir, el agente espumante). De forma alternativa, para evitar el uso de absorbente, Ohsol describe un método en el que se alimentan bolas de polímero impregnadas con el líquido volátil en el extrusor para producir cuerpos gruesos de espuma. Se proponen como agentes espumantes un número de líquidos volátiles, incluyendo formiato de metilo. Ohsol divulga que las resinas termoplásticas adecuadas incluyen éteres y ésteres de celulosa, por ejemplo etilcelulosa y acetato de celulosa. El cuerpo de espuma extruido del proceso de Ohsol tiende a desarrollar irregularidades en la superficie y superficies corrugadas, que requieren procesamiento adicional. Según esto, Ohsol divulga la eliminación de una parte de la superficie del tablero extruido, que contiene las irregularidades de superficie o superficie corrugada, con un elemento de corte. Mientras que cortar la superficie del tablero puede eliminar cualquier irregularidad de la superficie, una desventaja es que también crea un gran número de células abiertas en la superficie del tablero.

50 La patente de EE UU No. 3.085.073 a Lintner et al., divulga la producción de una resina termoplástica expandible por calor en una forma granular a través de una técnica de difusión/lavado con solvente que usa una mezcla de agentes de soplado. La mezcla de agentes de soplado comprende un agente de soplado solvente, tal como formiato de metilo y un agente de soplado no solvente, tal como pentano, con el requisito de que los componentes solvente y no solvente sean miscibles. El proceso requiere el paso de extraer el agente de soplado solvente con un solvente líquido adecuado de modo que la cantidad de agente de soplado solvente se reduce a menos del dos por ciento en peso, sin afectar a la cantidad de agente de soplado no solvente en los gránulos. La impregnación y extracción de los agentes de soplado se llevan a cabo a temperatura ambiente o a una temperatura por debajo de la temperatura de transición vítrea del polímero.

60 La patente de EE UU No. 5.422.053 a Sterzel, se dirige a un proceso para moldeo por inyección de partes de espuma, que incluye polilactida. El proceso incluye la extrusión por fusión y después formación de pellas de una mezcla de polilactida y del 10 al 30 por ciento en peso de un solvente, tal como formiato de metilo, seguido por el secado de las pellas a temperatura ambiente y dejar que la polilactida cristalice. De forma alternativa, las pellas de polilactida cristalina se obtienen mediante mezcla de las pellas con el solvente a temperatura ambiente y dejar tiempo suficiente para que el solvente difunda en las pellas. Las pellas de polilactida cargadas con solvente se alimentan después en una máquina de moldeo por inyección para hacer la parte de espuma.

65

La patente de EE UU No. 5.348.983 a Sterzel, se dirige a moldes de polilactida rígida obtenidos mediante fusión de gránulos de polilactida amorfa de espuma con partículas de polilactida semicristalina, no espumadas, finamente divididas. Las partículas de polilactida no espumadas carecen de cualquier agente de soplado.

5 Por tanto, existe una necesidad no solo para hacer espumas termoplásticas con impacto mínimo o nulo sobre la calidad del aire y que minimicen la acumulación de residuos sólidos en nuestro planeta, sino también para producir estas espumas termoplásticas de forma eficaz. Por tanto, los polímeros ecológicos que experimentan biodegradación y no contribuyen a residuos sólidos, y los agentes de soplado que empleen formiato de metilo y agentes de cosoplado ecológicos, preferiblemente agentes de cosoplado no-COV, como componentes de la mezcla de agentes de soplado, proporcionan los ingredientes necesarios para producir espumas poliméricas biodegradables estable y de baja emisión.

Compendio de la invención

15 Es un objeto de la presente invención proporcionar una estructura de espuma polimérica biodegradable y un proceso para producir una estructura de espuma polimérica biodegradable. Este objeto se puede alcanzar mediante las características como se definen en las reivindicaciones independientes. Las mejoras adicionales se caracterizan en las reivindicaciones dependientes.

20 Las formas de realización de presente invención divulgadas se refieren a espumas biodegradables y estables de emisión reducida hechas de polímeros que experimentan descomposición hidrolítica o biodegradación, usando agentes de soplado basados en formiato de metilo, y a procesos de hacer las mismas. Dos impactos medioambientales asociados con la fabricación de espumas y productos de espuma son las emisiones al aire y los residuos sólidos, respectivamente. Cambiando parcial o completamente los polímeros convencionales (es decir, no biodegradables) con esos que experimentan fácilmente biodegradación en condiciones aerobias y/o anaerobias, y mediante el uso de agentes de soplado que contienen especies ecológicas no COV y no CAP, los aspectos medioambientales de emisiones al aire y residuos sólidos se pueden mitigar en gran parte y, para ciertas aplicaciones, se pueden eliminar por completo. Los polímeros y agentes de soplado de la presente invención, y las espumas hechas de los mismos, ofrecen por tanto ventajas significativas comparadas con el estado actual de la técnica.

Según una forma de realización de la presente invención, un agente de soplado preferido para hacer espumas poliméricas biodegradables es formiato de metilo. El agente de soplado se mezcla además incluyendo al menos un agente de cosoplado. El agente de cosoplado o bien es un agente de cosoplado físico (por ejemplo, un agente inorgánico, un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éter, un éster, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona o cualquier combinación de los mismos), un agente de cosoplado químico o combinaciones de los mismos. La espuma biodegradable puede ser una estructura de espuma expandida o una estructura de espuma extruida, cualquiera de las cuales se puede usar como espumas de embalaje, protectoras o aislantes. El agente de soplado es una mezcla que incluye cualquier combinación de formiato de metilo y uno o más agentes de cosoplado. El agente de cosoplado preferido es un agente inorgánico tal como dióxido de carbono, agua, nitrógeno, argón; un hidrocarburo, más preferiblemente un hidrocarburo que contiene de dos a cinco átomos de carbono, tal como etano, propano, n-butano, isobutano, isopentano; un hidrocarburo halogenado tal como 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa); un éter tal como éter dimetilico; o cualquier combinación de los mismos.

Según una forma de realización, se usa una formulación biodegradable expandible para preparar una estructura de espuma polimérica biodegradable, que puede ser una estructura de espuma expandida o extruida. La formulación incluye un polímero biodegradable y un agente de soplado, el agente de soplado incluye formiato de metilo. El polímero biodegradable puede ser poli(ácido láctico), también denominado polilactida (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli (lactida-co-glicolida) (PLGA), poli(caprolactona) (PCL), poli(etilenglicol) (PEG), poli(hidroxicarbonatos) (PHA) tales como polihidroxibutirato (PHB), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV), poli(butilensuccinato) (PBS), poli(butilensuccinato-adipato) (PBSUA) y poli(propileno fumarato) (PPF); Hybrane, Biomax, Ecoflex, celulósicos con grado variable de acetilación tal como acetato de celulosa o triacetato de celulosa, un almidón (derivado de, por ejemplo, maíz, trigo, arroz, patata, tapioca u otros renovables) y que contiene proporciones variables de amilosa y amilopectina o derivados del mismo tal como almidón acetilado, copolímeros de PLA con otros polímeros biodegradables tal como un copolímero de PLA y Ecoflex llamado Ecovio, o una combinación de los mismos. Los polímeros biodegradables o sus mezclas se pueden mezclar adicionalmente con termoplásticos convencionales (no biodegradables), tales como polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno), acrílicos (por ejemplo, metacrilato de polimetilo), poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno). Se pueden usar compatibilizadores adecuados tales como poli(acetato de vinilo), termoplástico convencional injertado con anhídrido maleico, moléculas o macromoléculas que contienen los grupos acrilatos o isocianatos para homogenizar la mezcla y mejorar su resistencia en estado fundido. En general, el compatibilizador debe tener al menos dos partes, una que es miscible con el polímero biodegradable y la otra con el polímero convencional para dar una mezcla homogénea y miscible. La resistencia en estado fundido de la mezcla también se puede mejorar a través de entrecruzamiento ligero usando poli(azida de sulfonilo), peróxidos orgánicos, radiación y otros agentes de entrecruzamiento conocidos en la técnica. También se pueden añadir aditivos biodegradables, tal como isosorbido para aumentar la resistencia en el estado

fundido. Según una forma de realización de la invención, el polímero biodegradable incluye PLA o PHA semicristalino o amorfo y sus mezclas con otros polímeros biodegradables o polímeros convencionales. En una forma de realización preferida, el polímero biodegradable incluye PLA o PHA y sus mezclas con otros polímeros biodegradables.

5 Según otra forma de realización, se prepara una estructura de espuma polimérica biodegradable a partir de una formulación polimérica biodegradable expandible que incluye un polímero biodegradable y un agente de soplado, el agente de soplado incluyendo formiato de metilo. En un aspecto de esta forma de realización, la estructura de espuma polimérica biodegradable se prepara fundiendo un polímero biodegradable, mezclando (por ejemplo, disolviendo, impregnando o atrapando) una cantidad eficaz de agente de soplado y extruyendo la mezcla comprimida a través de un troquel apropiado en una zona de baja presión para formar una lámina o un tablero de espuma, o en una zona de baja temperatura a una temperatura de extinción para formar bolas expandibles. En otro aspecto de esta forma de realización, las bolas expandibles se preparan mediante disolución de una cantidad eficaz de agente de soplado en el polímero biodegradable. En un aspecto adicional, las bolas expandibles se preparan mediante síntesis del polímero en presencia del agente de soplado, de modo que se disuelva, impregne o atrape el agente de soplado en el polímero. El polímero puede estar en forma de pellas, preferiblemente de un tamaño de alrededor de 0,05 pulgadas x 0,05 pulgadas (1,27 mm x 1,27 mm), bolas o partículas. La estructura de espuma expandida se obtiene después por calentamiento rápido de la formulación expandible hasta una temperatura cerca o por encima de la temperatura de transición vítrea o de fusión de cristal del sistema polímero-agente de soplado, para formar bolas de espuma, que se pueden usar como tales o moldear adicionalmente por compresión en las formas y espesor deseados. En aún otro aspecto adicional, la estructura de espuma expandida se obtiene al someter a las bolas a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea o de fusión de cristal del sistema polímero-agente de soplado.

25 Según una forma de realización proceso de la presente invención, se prepara una estructura de espuma polimérica biodegradable a partir de una formulación polimérica biodegradable expandible que incluye un polímero biodegradable y un agente de soplado, el agente de soplado incluyendo formiato de metilo. En un aspecto de esta forma de realización, el proceso incluye fundir un polímero biodegradable, mezclar (por ejemplo, disolver, impregnar o atrapar) una cantidad eficaz de agente de soplado y extruir la mezcla comprimida a través de un troquel apropiado en una zona de baja presión para formar una lámina o un tablero de espuma, o en una zona de baja temperatura a una temperatura de extinción para formar bolas expandibles. En otro aspecto de esta forma de realización, las bolas expandibles se preparan mediante disolución de una cantidad eficaz de agente de soplado en el polímero. En un aspecto adicional, las bolas expandibles se preparan mediante síntesis del polímero en presencia del agente de soplado, de modo que se disuelva, impregne o atrape el agente de soplado en el polímero. El polímero puede estar en forma de pellas, preferiblemente de un tamaño de alrededor de 0,05 pulgadas x 0,05 pulgadas (1,27 mm x 1,27 mm), bolas o partículas. La estructura de espuma expandida se obtiene después por calentamiento rápido de la formulación expandible hasta una temperatura cerca o por encima de la temperatura de transición vítrea o de fusión de cristal del sistema polímero-agente de soplado, para formar bolas de espuma, que se pueden usar como tales o moldear adicionalmente por compresión en las formas y espesor deseados. En aún otro aspecto adicional, la estructura de espuma expandida se obtiene al someter a las bolas a un esfuerzo de compresión externo a una temperatura de hasta la temperatura de transición vítrea o de fusión de cristal del sistema polímero-agente de soplado.

45 Según otra forma de realización de la invención, la estructura de espuma se puede laminar con una película de polímero sólido no espumado, donde el polímero que comprende la película puede ser el mismo polímero que el que comprende la estructura de espuma o un polímero diferente. Según una forma de realización de la invención, la estructura de espuma compuesta película/espuma incluye una estructura de espuma biodegradable y un recubrimiento de película, donde el polímero que comprende la película puede ser un polímero termoplástico no biodegradable, un polímero biodegradable o una combinación de los mismos. Según aún otra forma de realización de la invención, la estructura compuesta película/espuma incluye una estructura de espuma no biodegradable y un recubrimiento de película, donde el polímero que comprende la película puede ser un polímero biodegradable, un polímero no biodegradable o una combinación de los mismos.

55 El polímero biodegradable usado según la presente invención, puede ser poli(ácido láctico), también denominado polilactida (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(lactida-co-glicolida) (PLGA), poli(caprolactona) (PCL), poli(etilenglicol) (PEG), poli(hidroxialcanoatos) (PHA) tales como polihidroxibutirato (PHB), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV), poli(butilensuccinato) (PBS), poli(butilensuccinato-adipato) (PBSUA) y poli(propilén fumarato) (PPF); Hybrane, Biomax, Ecoflex, celulósicos con grado variable de acetilación tal como acetato de celulosa o triacetato de celulosa, un almidón (derivado de, por ejemplo, maíz, trigo, arroz, patata, tapioca u otros renovables) y que contiene proporciones variables de amilosa y amilopectina o derivados del mismo tal como almidón acetilado, copolímeros de PLA con otros polímeros biodegradables tal como un copolímero de PLA y Ecoflex llamado Ecovio, o una combinación de los mismos. Los polímeros biodegradables o sus mezclas se pueden mezclar adicionalmente con termoplásticos convencionales (no biodegradables), tales como polímeros alquenil aromáticos (por ejemplo, poliestireno), acrílicos (por ejemplo, metacrilato de polimetilo), poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno). Se pueden usar compatibilizadores adecuados tales como poli(acetato de vinilo), termoplástico convencional injertado con anhídrido maleico, moléculas o macromoléculas que contienen los grupos acrilatos o isocianatos para

homogenizar la mezcla y mejorar su resistencia en estado fundido. En general, el compatibilizador debe tener al menos dos partes, una que es miscible con el polímero biodegradable y la otra con el polímero convencional para dar una mezcla homogénea y miscible. La resistencia en estado fundido de la mezcla también se puede mejorar a través de entrecruzamiento ligero usando poli(azida de sulfonilo), peróxidos orgánicos, radiación y otros agentes de entrecruzamiento conocidos en la técnica. También se pueden añadir aditivos biodegradables, tal como isosorbido para aumentar la resistencia en el estado fundido. Según una forma de realización de la invención, el polímero biodegradable incluye PLA o PHA semicristalino o amorfo y sus mezclas con otros polímeros biodegradables o polímeros convencionales. En una forma de realización preferida, el polímero biodegradable incluye PLA o PHA y sus mezclas con otros polímeros biodegradables.

La estructura de espuma polimérica biodegradable obtenida mediante el proceso de la presente invención preferiblemente es una estructura de células sustancialmente cerradas y dimensionalmente estable. Los polímeros y agentes de soplado de la presente invención, y las espumas biodegradables y de baja emisión hechas de los mismos, ofrecen ventajas significativas comparadas con el estado actual de la técnica.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 es un diagrama de flujo esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de una lámina de espuma extruida según una forma de realización de la presente invención.

La figura 2 es un diagrama de flujo esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de bolas expansibles según una forma de realización de la presente invención.

La figura 3 es un diagrama esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de bolas de espuma y artículos hechos de las mismas según una forma de realización de la presente invención.

La figura 4 es un diagrama de flujo esquemático de una secuencia global de operaciones implicadas en la fabricación de un tablero o tablón de espuma extruida según una forma de realización de la presente invención.

Mientras que son posibles varias modificaciones y formas alternativas de la invención, se han mostrado formas de realización específicas de la misma a modo de ejemplo en las figuras y se describirán en detalle en presente documento. Sin embargo, se debe entender que no se pretende limitar la invención a las formas particulares divulgadas sino que, por el contrario, la intención es cubrir todas las modificaciones, equivalentes y alternativas que están dentro del ámbito de la invención como se define en las reivindicaciones adjuntas.

Descripción de formas de realización ilustrativas

Ahora se hará referencia en detalle a las formas de realización preferidas presentes de la invención, un ejemplo de las cuales se ilustra en las figuras acompañantes. Se describirán el método y los pasos correspondientes de la invención junto con la descripción detallada de las composiciones.

Los métodos y composiciones presentados en el presente documento se pueden usar para la fabricación de bolas, láminas, tableros o tablonos de espuma. La presente invención es particularmente adecuada para una composición de agentes de soplado que tiene potencial de formación o destrucción de ozono reducido y potencial de calentamiento global despreciable.

Según al menos una forma de realización de la presente invención, se logran espumas termoplásticas estables usando agentes de soplado que son ecológicos.

La eficacia de un agente de soplado depende de su solubilidad en el polímero y su capacidad de expandir la solución polímero-agente de soplado cuando tal solución se somete a inestabilidad termodinámica tal como, por ejemplo, cuando la solución sale de un troquel unido a un extrusor (para proporcionar un extrusado) o cuando el polímero cargado con agente de soplado se calienta rápidamente. La expansión de la solución polímero-agente de soplado depende de la diferencia entre la temperatura de transición vítrea del polímero T_g y el punto de ebullición del agente de soplado T_b . En general, la solubilidad del agente de soplado en el polímero depende de la diferencia entre T_g y T_b ($T_g - T_b$); cuanto menor sea la diferencia mayor es la solubilidad. En el caso de polímeros semicristalinos tal como ciertos polímeros biodegradables, la temperatura característica que rige la expansibilidad es la temperatura de fusión del cristal T_m , y la que rige la solubilidad del agente de soplado es ($T_m - T_b$). Puesto que la volatilidad sigue una relación inversa con T_b , se entiende que en las mismas condiciones de temperatura y presión, un agente de soplado con mayor volatilidad tendrá menor solubilidad comparado con un agente de soplado de menor volatilidad.

Como tal, mediante la mezcla de un agente de soplado de menor volatilidad con un agente de soplado de mayor volatilidad, se puede desarrollar una formulación de espuma con características de solubilidad y expansión optimizadas. Además, mediante mezcla de un agente de soplado COV o CAP actualmente usado con un agente de soplado no COV y no CAP de volatilidad similar, se pueden reducir las emisiones sin sacrificar la solubilidad y

características de expansibilidad. Mediante el uso de polímeros biodegradables el impacto medioambiental de la acumulación de residuos se puede reducir o, en algunos casos, eliminar.

5 Las espumas y procesos de las formas de realización presentes emplean agente(s) de soplado para lograr una espuma polimérica biodegradable estable. El agente de soplado preferido usado en al menos una forma de realización de la presente invención incluye formiato de metilo, que es no COV y no CAP y tiene PDO cero y PCG despreciable. Por tanto, eliminar los CAP y minimizar la propensión a la formación de esmog del proceso de fabricación y de la espuma resultante del mismo no es solo ecológico, sino que también evita muchas de las desventajas de las composiciones y procesos de agentes de soplado usados actualmente. Por tanto, el formiato de metilo solo o en combinación con uno o más agentes de soplado adecuados que tengan atributos medioambientales similares puede ayudar a compensar los impactos medioambientales perjudiciales (PDO, CAP, COV, PCG) asociados con los agentes de soplado en uso actual.

15 Las resinas que se pueden hacer en espuma según la presente invención pueden incluir polímeros biodegradables que experimentan fácilmente descomposición hidrolítica o biodegradación en entornos aerobios (tal como abonos) y anaerobios (tal como vertederos) donde los microbios rompen los polímeros biodegradables para dar principalmente metano, dióxido de carbono y agua. Los polímeros biodegradables adecuados incluyen, pero no están limitados a, poli(ácido láctico), también denominado polilactida (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(lactida-co-glicolida) (PLGA), poli(caprolactona) (PCL), poli(etilenglicol) (PEG), poli(hidroxicanoatos) (PHA) tales como polihidroxibutirato (PHB), polihidroxibutirato-co-hidroxivalerato (PHBV), poli(butilensuccinato) (PBS), poli(butilensuccinato-adipato) (PBSUA) y poli(propilénfumarato) (PPF); Hybrane (polímeros dendríticos con grupos funcionales ácido, hidroxilo y éster), poliésteres modificados tales como Biomax y Ecoflex, celulósicos con grado variable de acetilación tal como acetato de celulosa o triacetato de celulosa, un almidón (derivado de, por ejemplo, maíz, trigo, arroz, patata, tapioca u otros renovables) y que contiene proporciones variables de amilosa y amilopectina o derivado del mismo, copolímeros de PLA con otros polímeros biodegradables tal como un copolímero de PLA y Ecoflex llamado Ecovio, o una combinación de los mismos. Los ejemplos de derivados de almidón incluyen, pero no están limitados a, almidones acetilados, almidones oxidados y almidones hidroxipropilados. Se pueden preparar mezclas espumables adecuadas de estos y otros polímeros que sin degradables al grado especificado por el fabricante. Los polímeros biodegradables o sus mezclas se pueden mezclar adicionalmente con termoplásticos convencionales (no biodegradables), tales como polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno), acrílicos (por ejemplo, metacrilato de polimetilo), poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno). Se pueden usar compatibilizadores adecuados tales como poli(acetato de vinilo), termoplástico convencional injertado con anhídrido maleico, moléculas o macromoléculas que contienen los grupos acrilatos o isocianatos para homogenizar la mezcla y mejorar su resistencia en estado fundido. En general, el compatibilizador debe tener al menos dos partes, una que es miscible con el polímero biodegradable y la otra con el polímero convencional para dar una mezcla homogénea y miscible. La resistencia en estado fundido de la mezcla también se puede mejorar a través de entrecruzamiento ligero usando poli(azida de sulfonilo), peróxidos orgánicos, radiación y otros agentes de entrecruzamiento conocidos en la técnica. También se pueden añadir aditivos biodegradables, tal como isosorbido para aumentar la resistencia en el estado fundido.

30 También se pueden añadir fortificantes convencionales tales como nanoarcillas y nanofibras, ciclodextrinas, zeolitas (tamices moleculares) y otros compuestos supramoleculares para mejorar las propiedades mecánicas y de barrera de gas de los polímeros y sus mezclas.

45 Los polímeros biodegradables y aditivos biodegradables también se pueden mezclar con polímeros convencionales (no biodegradables), tales como polímeros alquenilaromáticos (por ejemplo, poliestireno), acrílicos (por ejemplo, metacrilato de polimetilo), poliolefinas (por ejemplo, polietileno, polipropileno) para proporcionar formulaciones con propiedades reológicas y mecánicas deseables. Las espumas hechas de tales composiciones serán degradables al grado del/de los componente(s) biodegradable(s) en la formulación. Además, la cinética de biodegradación puede estar afectada por la presencia de plásticos convencionales. Se debe advertir que la mayoría de los plásticos biodegradables son semicristalinos. Mientras que la fracción amorfa experimenta fácilmente biodegradación, la cinética de degradación de la fracción cristalina es menos favorable. Por otra parte, cuando se mezcla con polímeros convencionales, el polímero biodegradable lo más probable es que exista solo en el estado amorfo, lo que compensa de esta manera la cinética más lenta en la mezcla. Según una forma de realización de la invención, el polímero biodegradable incluye PLA o PHA semicristalino o amorfo y sus mezclas con otros polímeros biodegradables o polímeros convencionales. En una forma de realización preferida, el polímero biodegradable incluye PLA o PHA y sus mezclas con otros polímeros biodegradables. A pesar de todo, dado el largo tiempo de resistencia de los residuos sólidos municipales (RSM) en el vertedero (hasta 30 años o más), los polímeros biodegradables serán finalmente ingeridos por los microbios.

60 La presencia de pequeñas cantidades de polímeros con gran afinidad por agua tales como PCL, PEG, Hybrane, celulósicos o almidones en las formulaciones que incluyen mezclas de polímeros convencionales y biodegradables ayudará a acelerar la cinética de degradación. En contacto prolongado con agua tales composiciones primero experimentarán hinchamiento debido a la absorción de agua, seguido por desprendimiento de los componentes hidrofílicos. Esto creará vacíos y vías para que los microbios alcancen las partes digeribles de la mezcla con mayor facilidad.

Las resinas de polímeros convencionales que se pueden añadir a las formulaciones biodegradables incluyen polímeros termoplásticos procesables por fusión tales como polímeros alquenilaromáticos, poliolefinas, policarbonatos, poliácridatos y otros. El componente biodegradable puede variar desde el 1 al 100% de la mezcla de polímeros, dependiendo de las propiedades deseadas para el producto final.

El término "polímero termoplástico" incluye polímeros tanto amorfos como semicristalinos. Ejemplos de polímeros termoplásticos amorfos incluyen, pero no están limitados a, poliestireno, policarbonato, poli(metacrilato de metilo), poli(óxido de fenileno) y poli(ácido DL-láctico) también denominado poli(DL-lactida). Los ejemplos de polímeros termoplásticos semicristalinos incluyen, pero no están limitados a, polietileno, polipropileno, poliestireno sindiotáctico, poli(tereftalato de etileno) y poli(ácido D- o L-láctico) también denominado poli(D- o L-lactida).

Los polímeros poliolefinicos incluyen homopolímeros y mezclas de los mismos, copolímeros de compuestos olefínicos y monómeros olefínicos copolimerizables. Los polímeros de poliolefinas más habitualmente usados se basan en grupos etilénicos y/o propilénicos. El material de polímero etilénico puede incluir además proporciones minoritarias de polímeros no etilénicos. El material de polímero etilénico puede incluir, por ejemplo, únicamente uno o más homopolímeros etilénicos, uno o más copolímeros etilénicos, una mezcla de uno o más de cada uno de homopolímeros y copolímeros etilénicos, o mezclas de cualquiera de los anteriores con un polímero no etilénico. Independientemente de la composición, el material de polímero etilénico preferiblemente incluye más del 50 por ciento en peso, y más preferiblemente más del 70 por ciento en peso de unidades monoméricas etilénicas. Lo más preferiblemente, el material de polímero etilénico está formado por completo de unidades monoméricas etilénicas. Los polímeros etilénicos más preferidos son homopolímeros de polietileno. Los polietilenos pueden ser de tipo de densidad alta, media, baja, lineal baja o ultrabaja. Los más preferidos son los polietilenos de densidad baja. Los polietilenos pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados. Se puede combinar una resina de polietileno virgen con polietileno reciclado de fuentes posindustriales o posconsumidor o se puede combinar con polietileno virgen de calidad inferior.

Los copolímeros etilénicos adecuados pueden estar hechos de unidades monoméricas etilénicas y cantidades minoritarias, preferiblemente del 20 por ciento en peso o menos, de una unidad monomérica etilénicamente insaturada o unidades copolimerizables con las mismas. Los comonómeros adecuados incluyen ácidos y ésteres de alquilo de C₁-C₄, derivados ionoméricos, dienos de C₄-C₆ y olefinas de C₃-C₉. Los ejemplos de comonómeros adecuados incluyen, pero no están limitados a, ácido acrílico, ácido itacónico, ácido maleico, ácido metacrílico, ácido etacrílico, acrilato de metilo, metacrilato de metilo, acrilato de etilo, acetato de vinilo, anhídrido maleico, acrilonitrilo, propileno, isobutileno y butadieno.

El material de polímero propilénico adecuado que se puede usar en la presente invención puede incluir homopolímeros o copolímeros de propileno. Los copolímeros de propileno incluyen copolímeros aleatorios y en bloque de propileno y una olefina tal como etileno, dienos de C₄-C₁₀ y terpolímeros aleatorios de propileno con otras 1-olefinas no propilénicas, lineales o ramificadas. El polímero de propileno puede incluir uno o más homopolímeros de propileno, uno o más copolímeros de propileno, o copolimerizados con otros monómeros olefínicos, una mezcla de uno o más homopolímeros y copolímeros, o mezclas de cualquiera del polímero de propileno con polímeros de no propileno tales como polietilenos, polibutilenos, gomas olefínicas e ionómeros. El contenido del polímero de propileno en tales mezclas es preferiblemente mayor del 50 por ciento en peso, más preferiblemente mayor del 75 por ciento en peso, y una gran parte del polímero de propileno debe ser un polímero de alta resistencia en estado fundido. Varios polímeros de polipropileno que son adecuados en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, polipropilenos atácticos, isotácticos, sindiotácticos y ramificados de cadena larga. Los polipropilenos pueden ser lineales, ramificados o entrecruzados. La resina de polipropileno se puede combinar además con cantidades adecuadas de polipropileno reciclado de fuentes posconsumidores o posindustriales o con polipropileno virgen de calidad inferior.

Consideraciones similares aplican a polímeros olefínicos diferentes de polietileno o polipropileno, tales como poliisobutilenos, poli(4-metil-1-penteno) o polímeros hechos de olefinas superiores, cualquiera de las cuales se puede usar en combinación con las estructuras de espuma poliméricas biodegradables de la presente invención.

El término "polímero alquenilaromático" incluye polímeros de moléculas de hidrocarburos aromáticos que contienen un grupo arilo unido a un grupo olefínico con solo dobles enlaces en la estructura lineal, tal como estireno, u homólogos de estireno, tales como α -metilestireno, o-, m- y p-metilestireno, α -etilestireno, o-, m- y p-etilestireno, 2,4-dimetilestireno, α -vinilxileno y viniltolueno. Los polímeros alquenilaromáticos también incluyen homopolímeros de estireno u homólogos de estireno (habitualmente denominados poliestireno), copolímeros de estireno, y poliestireno reforzado con caucho (habitualmente denominado poliestireno de alto impacto, PSAI). Con respecto a un copolímero de estireno, el comonómero en general puede ser cualquier otro material etilénicamente insaturado tal como 1,3-dienos conjugados, por ejemplo, butadieno, isopreno, ácidos monocarboxílicos alfa-beta-insaturados y derivados de los mismos, por ejemplo, ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo, acrilato de 2-etilhexilo y los correspondientes ésteres del ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, acrilonitrilo y metacrilonitrilo. Si se desea, se pueden emplear mezclas de un polímero de estireno con otros polímeros, por ejemplo, mezclas de un polímero de estireno con óxido de polifenileno. Preferiblemente, los copolímeros contienen una parte predominante

de estireno, por ejemplo, mayor de aproximadamente el 50 por ciento en peso de estireno, y más preferiblemente mayor del 75 por ciento en peso de estireno.

Un método de reducir los plásticos convencionales en los RSM o basura es sustituir el plástico sólido en una estructura compuesta espuma/película con polímero(s) biodegradable(s) sólido(s). Por ejemplo, el núcleo interno de espuma en tal estructura puede estar hecho de un polímero convencional y el laminado puede ser un polímero biodegradable o su mezcla con bioaditivos. En tales estructuras, la cinética de degradación del componente biodegradable no estará afectada por la presencia de plásticos convencionales. Aún otra forma de realización incluye la preparación de espumas en bolas de polímeros biodegradables, seguido por la preparación del producto deseado mediante moldeado de las bolas pre-expandidas. En otra configuración, las bolas de plástico convencional se pueden pre-expandir y después recubrir con la formulación biodegradable antes de una operación de moldeado. En todas estas estructuras compuestas, el componente biodegradable se puede variar desde el 1 hasta el 100%, dependiendo de las propiedades deseadas para el producto final.

El agente de soplado incluye desde alrededor del 1 por ciento en peso hasta el 99 por ciento en peso de formiato de metilo e incluye además al menos un agente de cosoplado. Se contempla que se puede emplear más de un agente de cosoplado en la mezcla de agentes de soplado. Tal(es) agente(s) de cosoplado pueden ser físicos, químicos o combinaciones de los mismos. La composición de la mezcla de agentes de soplado depende de la estructura de espuma que se prepara. En una forma de realización, cuando la estructura de espuma es una lámina, un tablero o tablón, o una bola expandible, la mezcla de agentes de soplado incluye desde alrededor del 1 por ciento en peso hasta el 99 por ciento en peso de formiato de metilo. En una forma de realización, cuando la estructura de espuma es una lámina, un tablero o tablón, o una bola expandible, la mezcla de agentes de soplado incluye desde alrededor del 1 por ciento en peso hasta alrededor del 99 por ciento en peso de formiato de metilo, y al menos un agente de cosoplado. Tal(es) agente(s) de cosoplado pueden ser físicos, químicos o combinaciones de los mismos. El agente de cosoplado en general es de expansión rápida o tiene características de expansión similares cuando se compara al formiato de metilo puro. El agente de cosoplado puede ser un compuesto orgánico o un compuesto inorgánico. Preferiblemente, el agente de cosoplado es un no COV. Algunos ejemplos no limitantes de agentes de cosoplado físicos incluyen, pero no están limitados a, agentes inorgánicos, agentes orgánicos (por ejemplo, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados saturados o insaturados, éteres, ésteres, acetales, alcanoles, carbonatos, aminas y cetonas) o cualquier combinación de los mismos.

Algunos agentes de cosoplado físicos inorgánicos adecuados incluyen, pero no están limitados a, dióxido de carbono, agua, aire, nitrógeno, argón, xenón, hexafluoruro de azufre, óxido nitroso, amoníaco, tetrafluoruro de silicio, trifluoruro de nitrógeno, trifluoruro de boro y tricloruro de boro, o cualquier combinación de los mismos. En una forma de realización actualmente preferida, el agente inorgánico es un gas inorgánico tal como dióxido de carbono, nitrógeno, argón y aire. Un gas inorgánico actualmente preferido es dióxido de carbono. En otra forma de realización actualmente preferida, el agente inorgánico es agua.

Algunos ejemplos de agentes de cosoplado físicos orgánicos que se pueden usar en la presente invención incluyen, pero no están limitados a, hidrocarburos, hidrocarburos halogenados, líquidos con grupos polares tales como éteres, ésteres, acetales, carbonatos, alcanoles, aminas y cetonas, y combinaciones de los mismos. Los ejemplos de hidrocarburos incluyen, pero no están limitados a, metano, etano, propano, ciclopropano, butano normal o isobutano, ciclobutano, neopentano, pentano normal o isopentano y ciclopentano o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de hidrocarburos saturados halogenados actualmente preferidos incluyen, pero no están limitados a, fluoruro de metilo, difluorometano (HFC-32), trifluorometano (HFC-23), perfluorometano, clorodifluorometano (HCFC-22), cloruro de metileno, cloruro de etilo, fluoruro de etilo, 1,2-difluoroetano (HFC-152), 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1-trifluoroetano (HFC-143a), 1,1,2,2-tetrafluoroetano (HFC-134), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HFC-134a), pentafluoroetano (HFC-125), perfluoroetano, 1,1-dicloro-1-fluoroetano (HCFC-141b), 1-cloro-1,1-difluoroetano (HCFC-142b), 1,1-dicloro-2,2,2-trifluoroetano (HCFC-123) y 1-cloro-1,2,2,2-tetrafluoroetano (HCFC-124), cloruro de isopropilo, difluoropropano, 1,1,1-trifluoropropano, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), 1,1,1,2,3,3-hexafluoropropano (HFC-236ea), 1,1,1,2,3,3,3-heptafluoropropano (HFC-227ea), perfluoropropano, 2,2,4,4,4-pentafluorobutano (HFC-365mfc), perfluorobutano, perfluorociclobutano y fluoruro de vinilo, o cualquier combinación de los mismos. Los ejemplos de hidrocarburos insaturados halogenados actualmente preferidos incluyen, pero no están limitados a, trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,2-tetrafluoropropeno y 1,1,1,2,3-pentafluoropropeno. Los líquidos con grupos polares incluyen, pero no están limitados a éteres tales como dimetil-éter, vinil-metil-éter, metil-etil-éter, dimetil-fluoroéter, dietil-fluoroéter y perfluorotetrahidrofurano; aminas tales como dimetilamina, trimetilamina y etilamina; cetonas tales como acetona y perfluoroacetona; ésteres tales como formiato de etilo y acetato de metilo; acetales, tal como metilal; carbonatos tal como carbonato de dimetilo; alcanoles, tales como etanol e isopropanol, o cualquier combinación de los mismos.

Los agentes de cosoplado químicos son compuestos que experimentan una reacción química, por ejemplo, descomposición para producir un gas inorgánico tal como CO₂ o N₂ y CO. Ejemplos no limitantes de agentes de cosoplado químicos adecuados incluyen azodicarbonamida, azodiisobutironitrilo, bencenosulfonilhidrazida, 4,4'-oxibis(benceno sulfonilhidrazida), p-toluenosulfonilsemicarbazida, azodicarboxilato de bario, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosotereftalamida, trihidrazino triazina, y otras azo, N-nitroso, carbonato y sulfonil hidrazidas. También hay varias mezclas ácido/bicarbonato que se descomponen en gases cuando se calientan. Por ejemplo, se pueden emplear

mezclas de ácido cítrico y bicarbonato de sodio vendidas con el nombre HYDROCEROL® como agentes de cosoplado químicos.

5 La cantidad total del agente de soplado en la formulación polimérica usada para preparar las estructuras de espuma biodegradable depende de condiciones tales como temperatura y presión a las que se disuelve el agente de soplado en el polímero, las características químicas y termofísicas del agente de soplado que se usa, y la densidad deseada y propiedades asociadas tales como valor aislante, relación peso a resistencia, resistencia a compresión, etc. del artículo de espuma. La formulación de espuma o expandible se define en el presente documento como que incluye el/los agente(s) de soplado, resina(s) polimérica(s) y cualquier aditivo. Para una espuma que tiene una densidad desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15 lb/ft³ (aproximadamente de 16 a 240 kg/m³), la formulación típicamente incluye desde alrededor del 20 hasta alrededor del 1 por ciento en peso de agente de soplado. En una forma de realización, cuando la estructura de espuma se obtiene mediante extrusión por fusión, la formulación típicamente incluye desde aproximadamente el 18 hasta aproximadamente el 1 por ciento en peso de agente de soplado. En una forma de realización alternativa, sin embargo, cuando la estructura de espuma es una bola expandible, la formulación incluye desde aproximadamente el 18 hasta aproximadamente el 1 por ciento en peso, preferiblemente desde aproximadamente el 10 hasta aproximadamente el 2 por ciento en peso y más preferiblemente desde aproximadamente el 9 hasta aproximadamente el 3 por ciento en peso de agente de soplado.

20 El agente de soplado usado en las formas de realización descritas de la presente invención es una mezcla que incluye el 99 por ciento en peso o menos de formiato de metilo en combinación con uno o más agente(s) de cosoplado, que puede ser un agente de cosoplado físico, un agente de cosoplado químico o una combinación de los mismos. La mezcla de agentes de soplado en general incluye desde alrededor del 1 por ciento en peso hasta alrededor del 99 por ciento en peso de formiato de metilo, por ejemplo desde alrededor del 5 por ciento en peso hasta alrededor del 75 o el 80 por ciento en peso de formiato de metilo, o desde alrededor del 20 por ciento en peso hasta alrededor del 80 por ciento en peso de formiato de metilo. La mezcla de agentes de soplado más típicamente incluye desde alrededor del 20 o el 25 por ciento en peso hasta alrededor del 60 por ciento en peso de formiato de metilo. Más específicamente, la mezcla de agentes de soplado preferiblemente incluye desde alrededor del 20 o el 25 por ciento en peso hasta alrededor del 50 por ciento en peso de formiato de metilo.

30 Si se proporciona, la mezcla de agentes de soplado en general incluye al menos alrededor del 20 o el 25 por ciento en peso de agente(s) de cosoplado. La mezcla de agentes de soplado más típicamente incluye desde alrededor del 80 o el 75 por ciento en peso hasta alrededor del 40 por ciento en peso de agente(s) de cosoplado. Más específicamente, la mezcla de agentes de soplado preferiblemente incluye desde alrededor del 80 o el 75 por ciento en peso hasta alrededor del 50 por ciento en peso de agente(s) de cosoplado.

35 Por ejemplo, y según una forma de realización preferida de la presente invención, la mezcla de agentes de soplado incluye desde alrededor del 30 por ciento en peso hasta alrededor del 50 por ciento en peso de formiato de metilo y desde alrededor del 70 por ciento en peso hasta alrededor del 50 por ciento en peso de agente de cosoplado.

40 Se puede emplear un agente de nucleación o una combinación de tales agentes en la formulación de espuma polimérica para ventajas tales como su capacidad para regular la formación de células, morfología y características de comportamiento del artículo de espuma. La cantidad de agente de nucleación usado depende del tamaño de célula deseado, la mezcla de agentes de soplado seleccionada y la densidad de la espuma deseada, y las características de comportamiento del artículo de espuma. El agente de nucleación en general se añade en cantidades desde alrededor del 0,02 hasta alrededor del 2 por ciento en peso de la formulación de resina polimérica.

50 Algunos agentes de nucleación contemplados incluyen materiales inorgánicos (en forma particulada pequeña, preferiblemente, con una relación de aspecto alta (>20) y tamaño de partícula en el intervalo micrométrico o nanométrico, tales como arcilla o nanoarcilla, talco, sílice y tierra de diatomeas. Por ejemplo, se puede usar talco desde alrededor del 0,25 hasta alrededor del 2,0 por ciento en peso de la formulación polimérica. Otros ejemplos de agentes de nucleación incluyen agentes de nucleación orgánicos que se descomponen o reaccionan a las temperaturas elevadas para producir gases, tales como dióxido de carbono y/o nitrógeno. Un ejemplo es una combinación de una sal de metal alcalino de un ácido policarboxílico con un carbonato o bicarbonato. Algunos ejemplos de sales de metales alcalinos de un ácido policarboxílico incluyen, pero no están limitados a, la sal monosódica del ácido 2,3-dihidroxiбутanodioco (habitualmente denominada hidrogenotartrato de sodio), la sal monopotásica del ácido butanodioco (habitualmente denominada hidrogenosuccinato de potasio), las sales trisódica y tripotásica del ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico (habitualmente denominadas citrato de sodio y potasio, respectivamente), y la sal disódica del ácido etanodioco (habitualmente denominada oxalato de sodio), o ácido policarboxílico tal como ácido 2-hidroxi-1,2,3-propanotricarboxílico. Algunos ejemplos de un carbonato o bicarbonato incluyen, pero no están limitados a, carbonato de sodio, bicarbonato de sodio, carbonato de potasio, bicarbonato de potasio y carbonato de calcio.

65 Se contempla que se puedan añadir mezclas de diferentes agentes de nucleación en la presente invención. Algunos agentes de nucleación más deseables incluyen talco, sílice cristalina y una mezcla estequiométrica de ácido cítrico y bicarbonato de sodio (la mezcla estequiométrica tiene una concentración del 1 al 100 por cien donde el soporte es un polímero adecuado). Se puede añadir talco en un soporte o en forma de polvo.

Si se desea, también se puede emplear un retardante de llama en la presente invención. Ejemplos no limitantes de retardantes de llama incluyen compuestos bromados, cloroparafinas y otros compuestos clorados, trióxido de antimonio y trihidratos de alúmina. Además, si se desea, se pueden usar rellenos, colorantes, estabilizadores de luz y calor, antioxidantes, eliminadores de ácido, auxiliares de procesamiento, auxiliares de extrusión y aditivos de espuma, para hacer la espuma.

Se pueden emplear agentes de permeabilidad de gas o agentes de control de estabilidad en la presente invención para ayudar a prevenir o inhibir el colapso de la espuma. Los agentes de control de estabilidad para su uso en la presente invención pueden incluir los ésteres parciales de ácidos grasos de cadena larga con polioles descritos en la patente de EE UU No. 3.644.230 a Cronin, alquilaminas superiores saturadas, amidas de ácidos grasos superiores saturados, ésteres completos de ácidos grasos superiores tales como los descritos en la patente de EE UU No. 4.214.054 a Watanabe et al., y combinaciones de los mismos descritos en la patente de EE UU No. 5.750.584 a Knaus.

Los ésteres parciales de ácidos grasos que se pueden usar como agente de control de estabilidad incluyen los miembros de la clase genérica conocida como agentes activos de superficie o tensioactivos. Una clase preferida de tensioactivos incluye, pero no está limitada a, un éster parcial de un ácido graso que tiene de 12 a 18 átomos de carbono y un poliol que tiene de tres a seis grupos hidroxilo. Más preferiblemente, los ésteres parciales de un ácido graso de cadena larga con un componente poliol del agente de control de estabilidad es monoestearato de glicerol, diestearato de glicerol o mezclas de los mismos. Se contempla que se puedan usar en la presente invención otros agentes con propiedades de barrera de gases tales como nanoarcillas o nanofibras, ciclodextrinas, zeolitas (también conocidas como tamices moleculares) y otros compuestos supramoleculares.

Se puede usar cualquiera de una variedad de sistemas de extrusión adecuados u otros métodos conocidos en la técnica para disolver el agente de soplado en polímeros según la presente invención. Un ejemplo de un sistema y método adecuado incluye, por ejemplo, un sistema convencional de dos extrusores en serie en el que cada extrusor tiene un solo husillo. De forma alternativa, se puede usar un sistema de dos extrusores en serie en el que el extrusor primario es un husillo doble y el extrusor secundario un husillo único para extruir el artículo de espuma de la presente invención. También se puede emplear un único extrusor con refrigeración adecuada en la presente invención.

Según un proceso de una forma de realización de la presente invención, se mezclan pellas de polímero biodegradable, opcionalmente en combinación con un polímero convencional o mezcla de polímeros convencionales, con un agente de nucleación, tal como talco. Estos materiales se alimentan de forma continua en una tolva de un extrusor. La mezcla de alimentación la lleva hacia adelante un husillo dentro de un cilindro del extrusor según se mezclan los componentes, se comprimen, calientan y convierten a la forma fundida. La conversión a la forma fundida se produce antes de alcanzar una zona de inyección donde se añade el agente de soplado. El/los agente(s) de soplado de la presente invención se puede(n) inyectar en la formulación polimérica en un punto donde el polímero está en un estado fundido (es decir, pasada la zona de alimentación). Cada uno de los componentes de la mezcla de agentes de soplado se puede inyectar individualmente, de forma secuencial o simultánea y en cualquier orden, en la fusión de polímero. De forma alternativa, los componentes de la mezcla de agentes de soplado se pueden mezclar previamente e inyectar la mezcla en la fusión de polímero. Una solución homogénea de dos o más componentes puede, algunas veces, formar una mezcla azeotrópica, que mantiene la misma composición en el estado de vapor que en el estado líquido cuando se destila o evapora parcialmente a cierta presión. Un azeótropo puede ser un "azeótropo de ebullición mínima", donde la temperatura de ebullición de la solución es menor que la de los componentes puros, o un "azeótropo de ebullición máxima", donde la temperatura de ebullición de la solución es mayor que la de los componentes. Según una forma de realización, la mezcla de agentes de soplado puede ser una mezcla azeotrópica de ebullición mínima o máxima o una mezcla no azeotrópica independientemente de si los componentes de la mezcla se inyectan por separado o se mezclan previamente y luego se inyectan. Si se usa un sistema de dos extrusores en serie, el/los agente(s) de soplado se puede(n) inyectar en el extrusor primario o en el secundario o algunos componentes de la formulación se pueden inyectar en el extrusor primario y los componentes restantes en el extrusor secundario.

Después de inyectar el agente de soplado, los varios componentes en el extrusor se mezclan continuamente para asegurar una solución homogénea del polímero y el agente de soplado. La solución fundida se lleva luego a una zona de refrigeración donde tiene lugar un mezclado adicional. Después de enfriar, la solución se extruye en una zona de conservación mantenida a una temperatura y presión que previene o inhibe la formación de espuma de la solución. La zona de conservación tiene (a) un troquel de salida que tiene un orificio que se abre en una zona de presión menor tal como presión atmosférica, (b) medios para cerrar el orificio sin alterar la formulación espumable en la zona de conservación, y (c) medios de apertura para permitir que la solución espumable se eyecte de la zona de conservación. Se describe un ejemplo de una zona de conservación en la patente de EE UU No. 4.323.528 Collins. Independientemente de si usa una zona de conservación, la solución se extruye después a través de un troquel en una zona de presión menor, tal como presión atmosférica. A la salida, el extrusado se deja que forme espuma en condiciones ambientales de presión atmosférica y temperatura ambiente o se extingue inmediatamente a bajas temperaturas (por ejemplo, poniendo en contacto el extrusado con un líquido de intercambio de calor tal como agua)

y el extrusado solidificado se corta en bolas pequeñas que se pueden expandir en la estructura de espuma más tarde si se desea.

5 Según una forma de realización que se aplica a polímeros biodegradables tales como celulósicos acetilados, almidón y derivados del mismo, PLA, PGA, PLGA, PCL, PEG, PHA, Hybrane, Biomax, Ecoflex, Ecovio, y mezclas de los mismos, se puede usar un sistema de dos extrusores en serie 10 para extruir un artículo de espuma (por ejemplo, una lámina) de la presente invención como se representa en la figura 1, o para hacer bolas expandibles como se representa en la figura 2. Se mezclan pellas de resina polimérica con uno o más aditivos (por ejemplo, un agente de nucleación) para formar una mezcla de alimentación que se alimenta continuamente en una tolva 11 de un extrusor primario 13. La mezcla de alimentación la transporta hacia adelante un husillo helicoidal dentro del cilindro del extrusor primario según se mezclan los componentes de alimentación, se comprimen, calientan y funden antes de alcanzar la zona de inyección del agente de soplado. El agente de soplado se añade en el punto 15. De esta manera, el agente de soplado de la presente invención se puede inyectar en un punto después de la zona de alimentación donde el polímero existe en estado fundido. Si se desea, se puede inyectar el agente de soplado en otras localizaciones después de la zona de alimentación, incluyendo en el extrusor secundario.

Después de la inyección del agente de soplado, los componentes se mezclan de forma continua en el extrusor primario 13. La presión de salida del extrusor primario 13 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde alrededor de 2000 hasta alrededor de 4000 psi (de 13789,5 hasta 20684,3 kPa). La temperatura del fundido que sale del extrusor primario 13 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde alrededor de 350 hasta alrededor de 450°F (de 176,7 a 232,2°C). La mezcla se pasa posteriormente, a una presión lo suficientemente alta para que el agente de soplado permanezca en solución, a través de una sección de adaptador hueco 17 a un extrusor en serie secundario refrigerado 19. La mezcla fundida se pasa a lo largo de la longitud del extrusor secundario refrigerado a baja cizalla donde se produce refrigeración y mezcla adicional. La presión de salida del extrusor secundario 19 de la forma de realización de ejemplo en general está en el intervalo desde alrededor de 300 hasta alrededor de 1500 psi (de 2068,4 hasta 10342,1 kPa). La temperatura del extrusado del extrusor secundario 19 de la forma de realización ejemplar en general está en el intervalo desde alrededor de 200 hasta alrededor de 340°F (de 93 a 171°C). En general, la temperatura del extrusor primario debe ser suficiente para fundir el polímero y cualquier aditivo orgánico y para fomentar la mezcla eficaz, pero no lo suficientemente alta para producir degradación de los polímeros térmicamente lábiles. La temperatura y presión en el extrusor secundario deben ser suficientes para mantener una solución homogénea de los componentes en el estado fundido. La temperatura en la salida del troquel habitualmente se ajusta para que sea ligeramente superior que la Tg o Tm del sistema polímero-agente de soplado. Se entiende que las temperaturas, presiones y otras condiciones pueden variar dependiendo de las propiedades del polímero usado en el proceso. Las condiciones específicas que se van a usar son aparentes para el experto en la materia.

Como se ve en la figura 1, para hacer una lámina de espuma, la fusión se exprime después a través de un troquel anular 21 y se deja que experimente expansión en las condiciones ambientales de presión atmosférica y temperatura ambiente en forma de una burbuja elongada o tubo 23, y el polímero de espuma se extrae sobre una superficie cilíndrica de un tambor de refrigeración y tamaño 25 y se corta para formar una reserva de láminas 27, que se recoge en una o más bobinas de extracción 29. Para aumentar más las características mecánicas, estéticas y otras de la espuma, la lámina hecha de esta manera se puede laminar con una película de polímero sólido no espumado, donde el polímero que comprende la película puede ser el mismo polímero que comprende la espuma o un polímero diferente. Según una forma de realización de la invención, la estructura de espuma compuesta película/espuma incluye una estructura de espuma biodegradable y un recubrimiento de película, donde el polímero que comprende la película puede ser un polímero termoplástico no biodegradable, un polímero biodegradable o una combinación de los mismos. Según aún otra forma de realización de la invención, la estructura compuesta película/espuma incluye una estructura de espuma no biodegradable y un recubrimiento de película, donde el polímero que comprende la película puede ser un polímero biodegradable, un polímero no biodegradable o una combinación de los mismos.

La película de la estructura de espuma polimérica compuesta se puede aplicar mediante extrusión por fusión del polímero que forma la película o mediante soldadura por calor de la película sobre la lámina. La película se puede aplicar sobre una o ambas superficies, y se puede aplicar bien en serie a la reserva de láminas 27 antes de que se una como rollos 29, o tomando el rollo 29 y aplicando la película en un proceso separado. El espesor de la película es en general desde el 1 al 25% del espesor de la lámina de espuma, dependiendo de las propiedades deseadas en el producto final. La película puede estar compuesta de una única capa o de múltiples capas y puede contener nanopartículas tales como, por ejemplo, nanoarcillas para aumentar adicionalmente la estética, las propiedades mecánicas y las propiedades de barrera de gases de la estructura película/espuma. Tales estructuras compuestas película/espuma son diferentes que las estructuras de espuma de piel integrales donde existe un gradiente de densidad a través de la sección transversal de la lámina y donde las capas superficiales de la lámina de espuma tienen estructura celular, pero una densidad diferente que la de la espuma en la parte del núcleo de la lámina.

De forma alternativa, como se muestra en la figura 2, para hacer bolas poliméricas expandibles, la fusión se exprime a través de un troquel de hebra o varilla 28 en una zona de baja temperatura 30 que contiene un líquido de transferencia de calor 32 tal como agua. De esta manera, la solución fundida solidifica en hebras, habitualmente de

alrededor de 0,05 pulgadas (1,27 mm) de diámetro, sin experimentar ninguna expansión o formación de espuma. Las hebras continuas pasan después a través de una cortadora 34 o cualquier otro aparato de cortar, y se cortan en pellas (típicamente de 0,05 pulgadas x 0,05 pulgadas (1,27 mm x 1,27 mm)) para formar las denominadas bolas expandibles 36. Se debe advertir que se puede usar un troquel diferente de un troquel de hebra o varilla para hacer una formulación expandible en formas diferentes de bolas.

En otra forma de realización, en lugar de usar el proceso de fusión continuo como se describe en la figura 2, las bolas expandibles se pueden preparar con el agente de soplado mediante exposición de las pellas de polímero en estado sólido al agente de soplado en un recipiente durante un tiempo hasta que se alcanza la solubilidad deseada. Este paso de saturación se puede llevar a cabo a una temperatura ligeramente elevada para acelerar la impregnación del agente de soplado en las pellas sólidas. Sin embargo, la temperatura no debe ser demasiado alta para que permita que las pellas impregnadas se peguen. En aún otro método, la impregnación del agente de soplado se puede lograr realizando la síntesis del polímero en presencia del agente de soplado, de modo que el agente de soplado se disuelva, impregne o atrape en el polímero.

Las bolas expandibles producidas por cualquiera de los métodos se forman en espuma después como se muestra en la figura 3, paso 2, por calentamiento rápido de las bolas a una temperatura cerca o por encima de la Tg del sistema polímero-agente de soplado o una temperatura cerca o por encima de la Tm del sistema polímero-agente de soplado, por ejemplo, poniendo en contacto las pellas impregnadas con un líquido intercambiador de calor tal como vapor con alto contenido en calor o un baño de sal caliente. Las pellas impregnadas también pueden transformarse en espuma a temperaturas de o por debajo de Tm aplicando presión mecánica (esfuerzo de compresión) para inducir la nucleación y crecimiento de las células como se describe en la patente de EE UU 6.080.798. Independientemente del método usado, las bolas experimentan expansión rápida para formar bolas de espuma (paso 2), que después experimentan envejecimiento ambiente (paso 3), por ejemplo, enfriando las bolas a temperatura ambiente, para permitir que el aire difunda en las bolas de espuma para estabilizar las dimensiones. Estas bolas se pueden usar como tales, por ejemplo para relleno suelto de embalaje, como se muestra en el paso 4. De forma alternativa, las bolas expandidas y envejecidas se pueden fusionar en un molde caliente como se muestra en el paso 5, para formar productos de cualquiera de una variedad de formas diferentes tales como copas, platos, embalaje moldeado, envases, tablonos o tableros. Se produce una reducción adicional de la densidad durante la operación de moldeado, proporcionando el aire y el agente de soplado residual en la bola expandida una expansión adicional.

En aún otra configuración, como se muestra en la figura 4, la formulación espumable se exprime a través de un troquel de una configuración diferente tal como un troquel plano 20 y se deja expandir en forma de un tablero o tablón 24. El extrusado que se expande 22 se mueve hacia adelante por un conjunto de rodillos 26, y puede ser dirigido además a un dispositivo para dar forma antes de surgir como un tablero o tablón 24.

Dependiendo de los materiales y proceso usados, el artículo de espuma resultante puede ser una bola, una lámina, un tablero, un tablón o similares. Las bolas de espuma se pueden moldear adicionalmente para formar una lámina, tablón o tablero, o en artículos de varias formas, tamaños y espesores. Si el artículo producido es una lámina, el espesor de la lámina puede ser de hasta alrededor de 0,5 pulgadas (12,7 mm). Si el artículo producido es un tablón o un tablero, el espesor es, en general, igual o mayor de alrededor de 0,5 pulgadas (12,7 mm), preferiblemente entre 0,5 pulgadas (12,7 mm) y 3 pulgadas (76,2 mm).

Para la preparación de láminas de espuma polimérica biodegradable, se prefiere el uso de un troquel anular. Los artículos producidos por extrusión a través de un troquel anular en general tienen menos de alrededor de 0,5 pulgadas (12,7 mm) de espesor, preferiblemente desde alrededor de 0,030 hasta alrededor de 0,5 pulgadas (de 0,762 mm a 12,7 mm) de espesor. Tales láminas de espuma son particularmente útiles como material envoltorio protector y para el termoformado en varias formas tales como láminas plegadas o envases para embalaje rígido.

Para la preparación de tableros de espuma polimérica biodegradable, se prefiere el uso de un troquel plano. Los artículos producidos por extrusión a través de un troquel plano en general tienen desde alrededor de 0,5 hasta alrededor de 3 pulgadas (de 12,7 mm a 76,2 mm) de espesor. Tales tableros tienen utilidad particular como aislantes, amortiguadores protectores o materiales de flotación. Independientemente del tipo de troquel usado o de la espuma producida, la espuma extruida se puede someter a expansión o reducción de densidad adicional mediante la aplicación de calor y/o vacío.

Las bolas, láminas, y tableros o tablonos de espuma se pueden usar como tales, cortar en otras formas, producir formas o termoformar adicionalmente mediante la aplicación de calor y presión, o trabajar a máquina o formar en artículos con forma de tamaño y forma deseados como se sabe en la técnica.

Dependiendo de los materiales y proceso usados, el artículo de espuma resultante en general tiene una densidad desde alrededor de 1 hasta alrededor de 15 lb/ft³ (de aproximadamente 16 hasta aproximadamente 240 kg/m³), con una reducción adicional de densidad alcanzada a través de expansión secundaria por la aplicación de calor y/o vacío. Esto se ve típicamente en bolas de espuma donde se alcanzan densidades de menos de 1,0 lb/ft³ (menos de 16 kg/m³). Una lámina de espuma típicamente tiene una densidad desde alrededor de 1,0 hasta alrededor de 9,0

- 5 lb/ft³ (desde alrededor de 16 hasta alrededor de 144 kg/m³), mientras que un tablero de espuma típicamente tiene una densidad desde alrededor de 1,5 hasta alrededor de 9,0 lb/ft³ (desde alrededor de 24 hasta alrededor de 144 kg/m³). Además, y según una forma de realización preferida de la invención, el artículo de espuma resultante tiene una estructura de células sustancialmente cerradas y se define en el presente documento como una espuma que
- 10 tiene más de alrededor del 85% de células cerradas y, más típicamente más de alrededor del 95% de células cerradas. De forma alternativa, y según otro aspecto de la invención, el artículo de espuma resultante se puede formar con un 15% o más de células abiertas, por ejemplo el 20%, el 25%, el 30% o más de células abiertas. Además, se puede controlar la estructura de espuma resultante para que incluya al menos aproximadamente 10, 15, 20, 25, 30, 35 o 40 o más células por pulgada (3,94, 5,91, 7,87, 9,84, 11,81, 13,78, 15,75 células por centímetro).
- 15 Las espumas de la presente invención se pueden usar para aislamiento, en varios envases y sistemas de embalaje, o como embalaje protector o flexible. En particular, las láminas de espuma de la presente invención se pueden termoformar en envases, tales como, por ejemplo, bandejas, cuencos y platos. En general, las láminas de espuma extruida se usan en embalaje flexible así como rígido; los tablonos de espuma extruidos se usan en embalaje protector; y las bolas de espuma se usan para embalaje con relleno suelto, o se moldean como láminas o tablonos o tableros o artículos contorneados para aplicaciones flexibles, protectoras, rígidas y aislantes. Además de las láminas, tablonos y tableros de espuma, la presente invención puede tomar otras formas tales como varillas, tubos o miembros contorneados.
- 20 Se describen otros usos para las espumas de la presente invención, así como procesos, aparatos, equipo, dispositivos y sistemas adecuados para la preparación de las mismas en las patentes y solicitudes publicadas en los Estados Unidos 6.136.875 a Wu et al.; 5.149.473 a LeDuc; 6.476.080 a Duffy; 6.599.946 a Duffy; 6.696.504 a Hayashi; US 2004/0132844 a Francis y US 2004/0006149 a Handa.
- 25 La estabilidad dimensional habitualmente se expresa en términos de % de cambio de calibre, que equivale a 100 x (calibre envejecido – calibre inicial)/calibre inicial, con el calibre inicial determinado a los 15 minutos de la espumación. La espuma resultante de la presente invención es de forma deseable “dimensionalmente estable” en que el calibre de la espuma después de 7 días de envejecimiento no cambia en más de alrededor del 15%, preferiblemente en no más del 10%, y más preferiblemente en no más del 5% del calibre de la espuma recién hecha.
- 30 Preferiblemente, las espumas de la invención tienen un cambio dimensional de menos de alrededor del 4%, más preferiblemente de menos de alrededor del 1% en cualquier dirección.
- 35 Mientras que la presente invención se ha descrito con referencia a una o más formas de realización particulares, los expertos en la materia reconocerán que se pueden hacer muchos cambios a las mismas sin separarse del espíritu y ámbito de la presente invención. Se contempla que cada una de estas formas de realización y variaciones obvias de las mismas está dentro del ámbito de la invención reivindicada, que se expone en las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Un proceso para producir una estructura de espuma polimérica biodegradable que comprende:
 - 5 preparar una formulación polimérica expandible que comprende un polímero biodegradable y un agente de soplado, el agente de soplado comprendiendo formiato de metilo; y

expandir la formulación para formar la estructura de espuma polimérica biodegradable, en donde el agente de soplado es una mezcla que comprende desde el 1 por ciento en peso hasta el 99 por ciento en peso de formiato de metilo, e incluye además al menos un agente de cosoplado.
 - 10 2. El proceso de la reivindicación 1, en donde la estructura de espuma polimérica es un tablón o lámina de espuma polimérica.
 - 15 3. El proceso de la reivindicación 1 o 2, en donde preparar la formulación polimérica expandible incluye además formar la formulación en una bola expandible antes del paso de expansión.
 4. El proceso de la reivindicación 3, en donde preparar la formulación polimérica expandible incluye además un proceso seleccionado del grupo que consiste en (a), (b) y (c):
 - 20 a. (i) fundir un polímero biodegradable;
 - (ii) mezclar una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero biodegradable para definir una mezcla; y
 - 25 (iii) extruir la mezcla en una zona de baja temperatura para formar las bolas expandibles;
 - b. disolver una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero biodegradable;
 - 30 c. sintetizar el polímero biodegradable en presencia del agente de soplado.
 5. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones anteriores 1 a 4, en donde preparar la formulación polimérica expandible comprende:
 - 35 fundir un polímero biodegradable; y

disolver una cantidad eficaz del agente de soplado en el polímero biodegradable para definir la formulación.
 - 40 6. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 5,

en donde el al menos un agente de cosoplado se selecciona del grupo que consiste en un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éster, un éter, un acetal, un alcohol, un carbonato, una amina, una cetona, un agente inorgánico y un agente de soplado químico.
 - 45 7. El proceso según la reivindicación 6, en donde el al menos un agente de cosoplado se selecciona del grupo que consiste en etano, propano, n-butano, isobutano, isopentano, 1,1-difluoroetano (HFC-152a), 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCF-134a), trans-1,2-dicloroetileno, 1,1,1,3,3-pentafluoropropano (HFC-245fa), éter dimetílico, dióxido de carbono y cualquier combinación de los mismos.
 - 50 8. El proceso de la reivindicación 7, en donde la mezcla de agentes de soplado comprende formiato de metilo y 1,1,1,2-tetrafluoroetano (HCF-134a).
 9. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 8, en donde el polímero biodegradable incluye poli(ácido láctico) (PLA), poli(ácido glicólico) (PGA), poli(lactida-co-glicolida) (PLGA), poli(caprolactona) (PCL), poli(etilenglicol) (PEG), poli(hidroxicanoatos) (PHA), Hybrane, Biomax, Ecoflex, celulosa acetilada, almidón, un derivado de almidón, un copolímero de PLA y Ecoflex (Ecovio), o una combinación de los mismos.
 - 55 10. El proceso de la reivindicación 5, en donde el proceso incluye además el paso de mezclar al menos un polímero termoplástico no biodegradable con el polímero biodegradable antes del paso de disolución.
 - 60 11. El proceso de la reivindicación 10, en donde el proceso incluye además el paso de añadir al menos un compatibilizador a los polímeros biodegradable y no biodegradable antes del paso de disolución, y/o en donde el polímero termoplástico no biodegradable es un polímero alquenilaromático, un polímero acrílico, una poliolefina o mezclas de los mismos.
 - 65

12. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 11, en donde la estructura de espuma polimérica tiene una densidad de 1 a 15 lb/ft³ (de 16 a 240 kg/m³).
- 5 13. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 12, en donde la formulación polimérica expandible comprende desde el 1 por ciento en peso hasta el 20 por ciento en peso del agente de soplado.
14. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 13, en donde la formulación polimérica expandible comprende desde el 3 por ciento en peso hasta el 9 por ciento en peso del agente de soplado.
- 10 15. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones precedentes 1 a 14, en donde la estructura de espuma polimérica biodegradable es una estructura de células sustancialmente cerradas.
16. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el al menos un agente de cosoplado comprende un hidrocarburo.
- 15 17. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el al menos un agente de cosoplado comprende dióxido de carbono.
- 20 18. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en donde el al menos un agente de cosoplado comprende dióxido de carbono e i-butano.
19. El proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 18, en donde la estructura de espuma es dimensionalmente estable.
- 25 20. Una estructura de espuma polimérica biodegradable preparada mediante un proceso que comprende:
preparar una formulación polimérica expandible que comprende un polímero biodegradable y un agente de soplado, el agente de soplado comprendiendo formiato de metilo; y
30 expandir la formulación para formar la estructura de espuma polimérica biodegradable, en donde el agente de soplado es una mezcla que comprende desde el 1 por ciento en peso hasta el 99 por ciento en peso de formiato de metilo, y además incluye al menos un agente de cosoplado.
- 35 21. La estructura de espuma polimérica biodegradable de la reivindicación 20, en donde la estructura de espuma polimérica es un tablón o lámina de espuma polimérica; y/o
la estructura de espuma polimérica en donde preparar la formulación polimérica expandible incluye además formar la formulación en una bola expandible antes del paso de expansión; y/o
40 la estructura de espuma polimérica en donde el al menos un agente de cosoplado se selecciona del grupo que consiste en un hidrocarburo, un hidrocarburo halogenado, un éster, un éter, un acetal, un alcanol, un carbonato, una amina, una cetona, un agente inorgánico y un agente de soplado químico.
- 45 22. Una estructura de espuma polimérica compuesta que comprende una estructura de espuma biodegradable según la reivindicación 20, y un recubrimiento de película dispuesto sobre la espuma, el recubrimiento de película comprendiendo un polímero termoplástico no biodegradable, un polímero biodegradable o una combinación de los mismos.
- 50 23. La estructura de espuma polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 20 o 21 o la estructura de espuma polimérica compuesta de la reivindicación 22, en donde el al menos un agente de cosoplado comprende un hidrocarburo.
- 55 24. La estructura de espuma polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 20, 21 o 23 o la estructura de espuma polimérica compuesta de cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, en donde el al menos un agente de cosoplado comprende dióxido de carbono.
- 60 25. La estructura de espuma polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 20, 21 o 23 o 24 o la estructura de espuma polimérica compuesta de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, en donde el al menos un agente de cosoplado comprende dióxido de carbono e i-butano.
26. La estructura de espuma polimérica de cualquiera de las reivindicaciones 20, 21 o 23 a 25 o la estructura de espuma polimérica compuesta de cualquiera de las reivindicaciones 22 a 25, en donde la estructura de espuma es dimensionalmente estable.

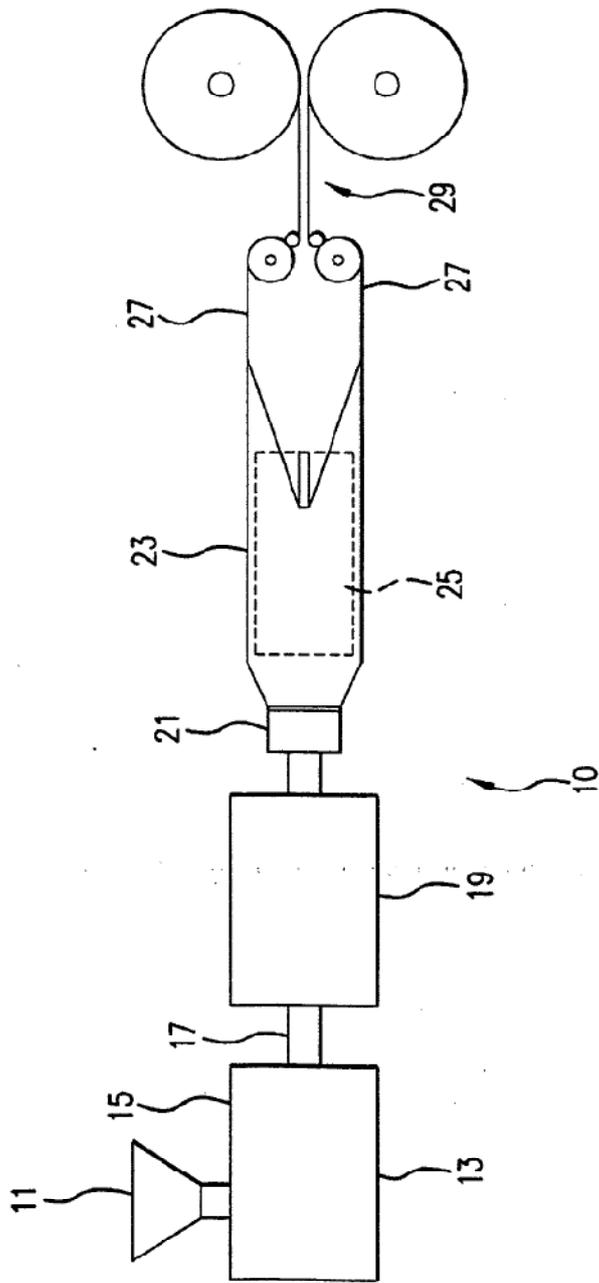


FIG.1

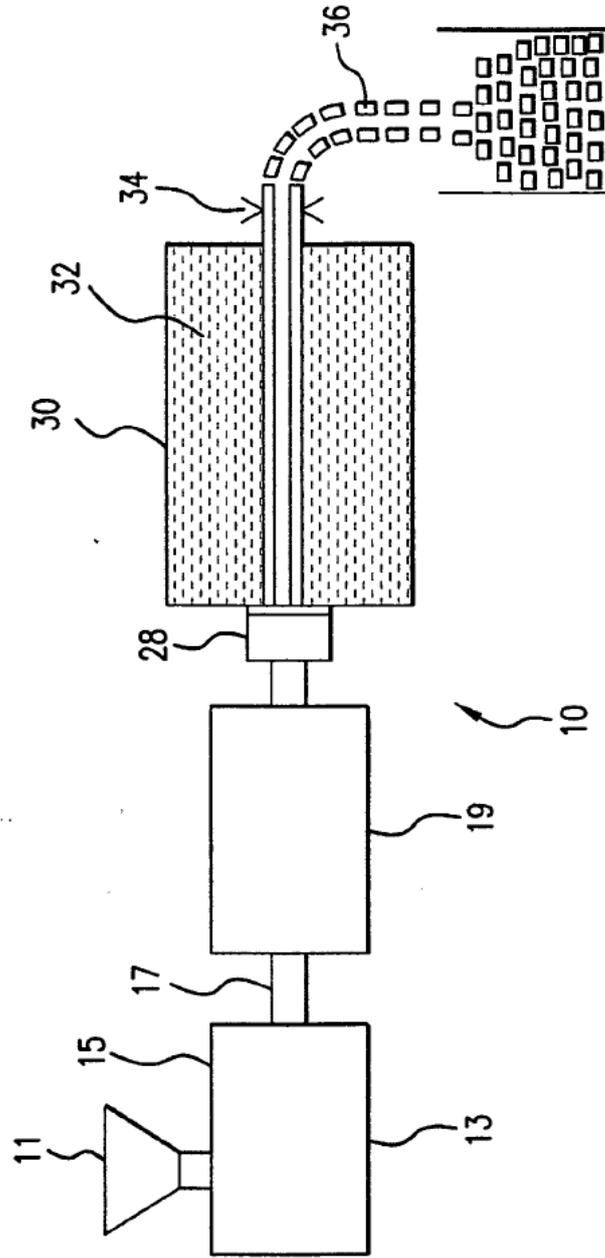


FIG.2

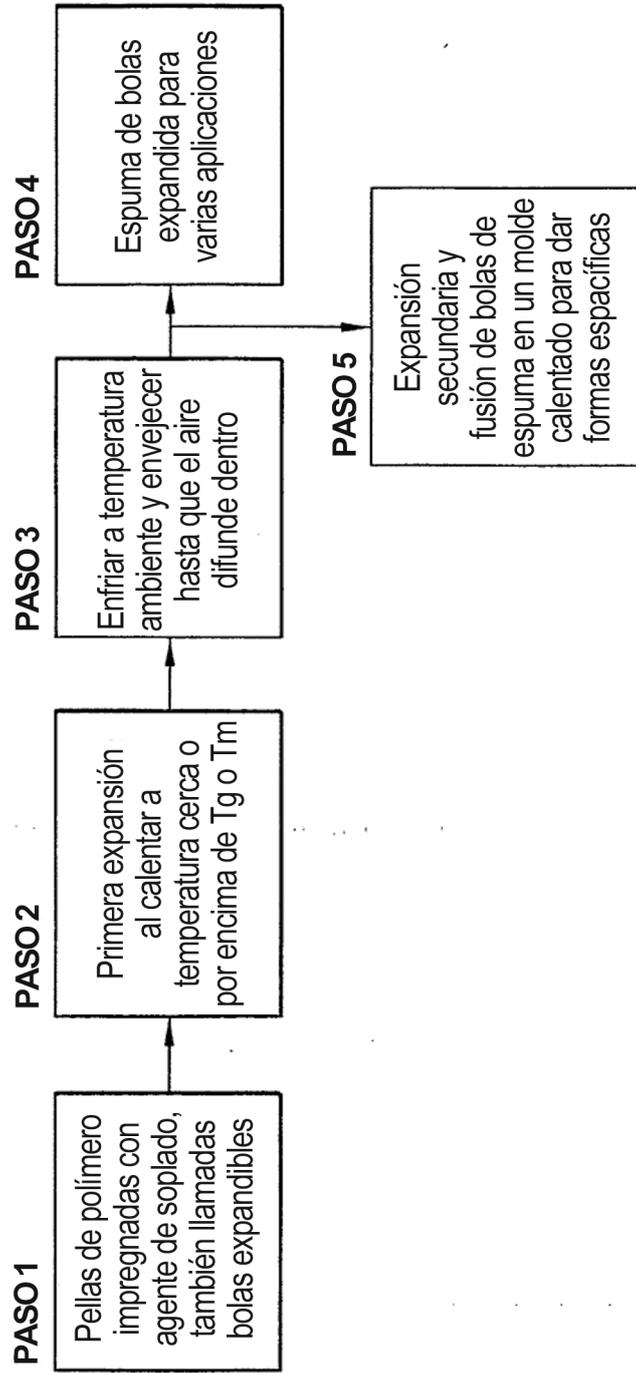


FIG.3

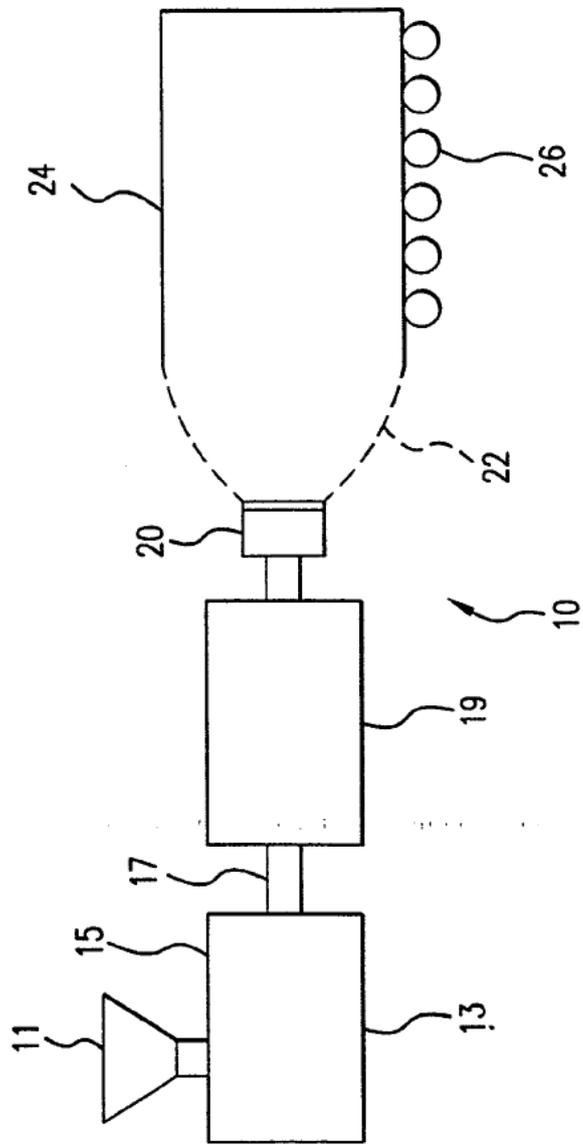


FIG.4