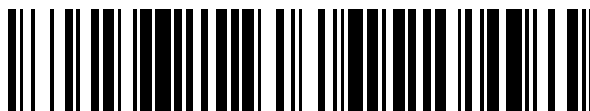


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 374 740**

51 Int. Cl.:
B29C 55/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05791246 .1**
96 Fecha de presentación: **29.08.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1793994**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.06.2007**

54 Título: **PELÍCULA SOPLADA DE ÁCIDO POLILÁCTICO Y SU MÉTODO DE FABRICACIÓN.**

30 Prioridad:
30.08.2004 US 605151 P
15.09.2004 US 609827 P
19.04.2005 US 672515 P
24.08.2005 US 209808

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.02.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.02.2012

73 Titular/es:
PLASTIC SUPPLIERS, INC.
2887 JOHNSTOWN ROAD
COLUMBUS, OH 43219, US

72 Inventor/es:
TWEED, Edward, Carl;
STEPHENS, Henry, Mike y
RIEGERT, Theodore, Emil

74 Agente: **Tomas Gil, Tesifonte Enrique**

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).

ES 2 374 740 T3

DESCRIPCIÓN

Película soplada de ácido poliláctico y su método de fabricación

5 CAMPO DE LA INVENCION

[0001] La presente invención se refiere en general a películas producidas por procesos de soplado de película. Más específicamente, la presente invención se refiere a películas sopladas comprendiendo ácido poliláctico y a métodos de fabricación de las mismas.

10 ANTECEDENTES DE LA INVENCION

[0002] En los últimos años se ha incrementado enormemente el interés en polímeros compostables, es decir, biopolímeros, y muchas empresas han hecho esfuerzos en el mercado, por ejemplo, materiales de embalaje, productos higiénicos, bolsas, y películas con polímeros compostables. El ácido poliláctico (APL), es decir, los polímeros poliláctidos o de condensación que se basan en ácido láctico son un grupo muy atractivo de biopolímeros por muchas razones. Su principal producto de degradación, el ácido láctico, es un producto común en la naturaleza, no es tóxico y se usa mucho en las industrias de alimentación y farmacéuticas.

[0003] Está probado que las películas, particularmente las películas sopladas comprendiendo APL son difíciles de producir. De hecho, las películas sopladas de APL actualmente disponibles requieren la adición de aditivos tales como plastificantes para permitir su producción. No obstante, los plastificantes son frecuentemente indeseados en películas con aplicaciones relacionadas con alimentos, son costosos, y raramente, en caso de serlo, son tan ecológicos como el APL mismo. Para sortear estas cuestiones, algunos fabricantes han recurrido a la fabricación de película de APL con metodología de fundición (p. ej., fundido y recocido). No obstante, la metodología de fundición produce películas con aplicaciones limitadas y puede ser de 5 a 10 veces más costosa que el tratamiento de película soplada.

[0004] Por consiguiente, hay una necesidad de películas sopladas de APL sustancialmente libres de plastificantes. También hay una necesidad de un método de fabricación de películas de APL usando tratamiento de película soplada. El documento US 5,502,158 divulga una película de ácido poliláctico de extrusión por soplado comprendiendo aproximadamente un 20 por ciento en peso de un plastificante de láctido. Otros artículos moldeados a partir de ácido poliláctico se conocen de los documentos US 2002/0198332 A1 y WO 02/072335 A1.

35 RESUMEN DE LA INVENCION

[0005] Las necesidades anteriores se satisfacen, en cierta medida, con la presente invención, en tanto que se proporcionan películas sopladas de APL, que están sustancialmente libres de plastificantes, y métodos de fabricación y uso de las mismas.

[0006] En una forma de realización de la presente invención, se proporciona un método para hacer una película soplada de APL comprendiendo (a) suministro de gránulos secos de APL, (b) fusión de los gránulos para formar una masa fundida con un primer valor deseado de viscosidad o escala de valores, (c) aumento de la viscosidad de la masa fundida a un segundo valor de viscosidad deseado o escala de valores, (d) formación de una burbuja caliente a partir de la masa fundida resultante, y (e) colapso de la burbuja para formar una película, en la que la película de APL comprende menos de un 2% en peso de plastificante. Los gránulos se pueden secar por una variedad de diferentes vías, incluyendo por ejemplo, secado en una tolva de deshumidificación. La temperatura de fusión puede incluir un intervalo amplio de temperaturas. En una forma de realización, la temperatura de fusión se selecciona del intervalo de 163°C (325 °F) a 252°C (485 °F), preferiblemente de 191°C (375 °F) a 218°C (425 °F), y más preferiblemente a 204°C (400 °F). En algunas formas de realización, el primer valor de viscosidad varía de 1,000 P a 5,000 P a 249°C (480 °F) a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹, preferiblemente de 2,000 P a 4,000 P a 249°C (480 °F) a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹, y más preferiblemente a 3,000 P a 249°C (480 °F) y a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹. En otras formas de realización, el segundo valor de viscosidad puede variar en el intervalo de 14,000 P a 16,000 P a 191°C (375 °F) a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹, preferiblemente de 15,500 P a 16,500 P a 191°C (375 °F) a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹, y más preferiblemente de 15,000 P a 191°C (375 °F) y a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹. El paso de incremento de viscosidad se puede llevar a cabo de la forma más conveniente, pero no exclusivamente, en una unidad de enfriamiento de polímeros, y el paso de formación de una burbuja caliente puede incluir un paso de estirado, que orienta la película. Alternativamente, el paso de incremento de viscosidad se puede llevar a cabo por enfriamiento interno del mandril de la boquilla (por aire o fluido líquido), controlando la temperatura de la boquilla (por fluido líquido calentado o enfriado), y/o por la adición de potenciadores químicos de viscosidad, siendo estos últimos añadidos preferiblemente durante o antes del paso de fusión.

[0007] En algunas formas de realización de la invención descrita, el método puede incluir además recocido de la película. El paso de recocido se puede llevar a cabo en una variedad de intervalos de temperatura, tal como una temperatura que varía de 49°C a 141°C (120 °F a 285 °F), preferiblemente de 60°C a 121°C (140 °F a 250 °F). Si se

desea, la burbuja se puede calentar a una temperatura superior a 38°C (100 °F)

[0008] En otra forma de realización de la presente invención, se proporciona un método de pretratamiento de una mezcla de polímeros de APL para permitir la fabricación de una película soplada comprendiendo (a) gránulos de una mezcla de polímeros de APL, (b) fusión de los gránulos para formar una masa fundida con un primer valor deseado de viscosidad o escala de valores, y (c) enfriamiento de la masa fundida a un segundo valor deseado de viscosidad o escala de valores. El segundo valor de viscosidad deseado puede estar en el intervalo de dos a diez veces el primer valor de viscosidad deseado, y preferiblemente en el intervalo de cuatro a ocho veces el primer valor de viscosidad deseado. El enfriamiento se puede realizar dentro de una unidad de enfriamiento de polímeros, al igual que por aire (o líquido) que enfría el mandril dentro de la boquilla a través del cual es soplada la película, el uso de potenciadores de viscosidad como previamente citado, enfriando la boquilla con aire o líquido, y combinaciones de estas técnicas.

[0009] En otra forma de realización de la presente invención, se proporciona un bien empaquetado comprendiendo un artículo consumible y una película soplada de APL enrollada alrededor de al menos una parte del artículo consumible. El artículo consumible puede incluir baterías, latas, botellas, encendedores desechables, bolígrafos y artículos decorativos, envases de película transparente para alimentos (p. ej., repostería, donuts), juguetes, y sobres con ventana. La película soplada de APL puede ser transparente, mate, translúcida, u opaca, y puede incluir una etiqueta de embalaje, opcionalmente impresa sobre la película.

[0010] En otra forma de realización diferente de la presente invención, se proporciona una película soplada, comprendiendo un polímero de ácido poliláctico (APL) comprendiendo menos de un 2% en peso de plastificantes. El polímero de APL puede tener un promedio de peso molecular de 100,000 a 400,000. En algunas formas de realización, la concentración de láctido puede ser opcionalmente inferior a un 1 por ciento, y/o tener un nivel de mesoláctido de 10 a 20 por ciento.

[0011] Así, se han descrito, más bien en términos generales, determinadas formas de realización de la invención para que la descripción detallada de la misma pueda ser mejor entendida, y para que la presente aportación a la técnica pueda ser mejor apreciada. Hay por supuesto formas de realización adicionales de la invención, que se describirán a continuación y que quedan dentro del campo del objeto de las reivindicaciones adjuntas.

[0012] A este respecto, antes de explicar al menos una forma de realización de la invención en detalle, debe entenderse que la invención no se limita en su aplicación a los detalles de construcción y a las configuraciones de los componentes expuestas en la siguiente descripción o ilustradas en los dibujos. La invención es capaz de sendas formas de realización, además de aquellas expresamente descritas y practicadas y realizadas de varias maneras. Debe entenderse también que la fraseología y terminología empleadas aquí, al igual que en el resumen, tienen el propósito de la descripción e ilustración y no deberían considerarse como limitativas.

[0013] De tal forma, aquellos expertos en la técnica pueden apreciar que la concepción sobre la que se basa esta descripción puede fácilmente ser utilizada como una base para el diseño de otras estructuras, métodos y sistemas para la realización de diferentes fines de la presente invención. Es importante, por lo tanto, que las reivindicaciones sean consideradas como inclusivas de tales construcciones equivalentes en la medida en que no se desvían del espíritu y alcance de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

La fig. 1 es un diagrama esquemático de un ensamblaje para la producción de películas sopladas de APL según una forma de realización de la presente invención.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

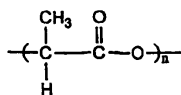
[0015] Aquí se describen formas de realización detalladas de la presente. No obstante, debe entenderse que las formas de realización descritas son meramente ilustrativas de la presente invención, que se pueden concretar en varios sistemas. Por lo tanto, los detalles específicos descritos aquí no deben ser interpretados como limitativos, sino como base para la enseñanza a un experto en la técnica la práctica de diversas formas la presente invención.

[0016] Se describen películas plásticas comprendiendo películas de ácido poliláctico y un método para su producción. En particular, la presente invención proporciona películas sopladas comprendiendo ácido poliláctico. El uso del término "película" no sólo incluye película, sino también láminas.

[0017] En general, la nomenclatura de polímeros hace referencia a veces a polímeros con base en el monómero del que está hecho el polímero, y en otros ejemplos caracteriza el polímero basado en la unidad de repetición más pequeña encontrada en el polímero. Por ejemplo, la unidad de repetición más pequeña en el poliláctido es el ácido láctico. No obstante, en ejemplos típicos, el poliláctido comercial será fabricado por polimerización de monómero de láctido, que es un dímero de ácido láctico.

[0018] Ya que ambos, ácido láctico y láctido pueden conseguir la misma unidad de repetición, los términos generales "ácido poliláctico", "poliláctido" y "APL" como se utilizan en este caso, se refieren a polímeros con la unidad de repetición

de la fórmula I sin ninguna limitación en cuanto a cómo fue hecho el polímero (p. ej., de láctidos, de ácido láctico y/u oligómeros de los mismos), y sin referencia al grado de polimerización. Los términos también pretenden incluir dentro de su alcance ambos, polímeros polilácticos con base de ácido y polímeros con base de poliláctido, con los términos usados de forma intercambiable. Esto significa, que los términos "ácido poliláctico", "poliláctido" y "APL" no pretenden ser limitativos con respecto a la manera en que se forma el polímero.



[0019] El poliláctido usado en la invención puede estar hecho de cualquier láctido, o mezclas de los mismos, y por cualquier proceso de polimerización. Un polímero con un alto peso molecular se puede producir por polimerización de anillo abierto a partir de dímero de ácido láctico ("láctido"). El ácido láctico es ópticamente activo, y así su dímero aparece en cuatro formas diferentes: L,L-láctido, D,D-láctido, L,D-láctido ("mesoláctido"), y una mezcla racémica de L,L- y D,D-láctidos. Por polimerización de éstos bien como compuestos puros o como proporciones de mezcla diferentes, se obtienen polímeros que tienen diferentes estructuras estereoquímicas, que afectan a su elasticidad y cristalinidad y, consecuentemente, también a sus propiedades térmicas y mecánicas. Los polímeros obtenidos son normalmente duros y ópticamente transparentes.

[0020] Los polímeros de láctido pueden estar bien en una forma esencialmente amorfa o en una forma semicristalina. Para varias aplicaciones puede ser deseable tener el polímero en forma semicristalina. Las películas semicristalinas tienen, por ejemplo, una resistencia superior al calor. Las películas poliméricas de láctido con cristalinidad aumentada generalmente también se degradan más lentamente que las películas amorfas en condiciones de alta humedad y calor, lo que resulta en la prolongación de la vida útil de las películas.

[0021] Un intervalo deseable de composiciones para poli(láctidos) semicristalinos es inferior a un 15 por ciento en peso de mesoláctido y el porcentaje restante en peso es bien de L-láctido o D-láctido, donde al menos un 85 por ciento comprende bien todos los isómeros L-láctidos o D-láctidos. Una composición más preferida contiene menos de un 12 por ciento en peso de mesoláctido y una composición más preferida tiene menos de un 9 por ciento en peso de mesoláctido con el resto siendo sustancialmente todo L-láctido y/o D-láctido.

[0022] La adición de cantidades incluso pequeñas de mesoláctidos a la mezcla de polimerización puede dar como resultado un polímero que se cristaliza más lentamente que las mezclas de polimerización con cantidades inferiores de mesoláctidos. Más allá del 15 por ciento de contenido de mesoláctido en el polímero permanece esencialmente amorfo siguiendo el procedimiento de recocido abordado a continuación.

[0023] Mientras la presente invención se puede adecuar con cualquier polímero de APL de cualquier grado y composición, la concentración de D-láctido, en particular, puede afectar a las propiedades físicas del polímero de APL resultante. Por ejemplo, el aumento el porcentaje de D-láctido en un polímero o una mezcla de polímeros reduce la capacidad de cristalizar del polímero resultante, que, sucesivamente, aumenta la degradación indeseable del polímero a temperaturas más altas. Dicho de otra forma, la reducción del peso porcentual de D-láctido en una composición polimérica aumenta la resistencia a la temperatura del polímero y por lo tanto también la viscosidad de la fusión resultante a una temperatura dada.

[0024] Es deseable proporcionar una composición de polímero de poliláctido para una aplicación dada con propiedades físicas convenientes y propiedades de estabilidad convenientes. Varias aplicaciones de la composición de polímero de poliláctido de la invención incluyen la formación de fibras, papel de recubrimiento, formación de películas, moldeo por inyección, formación térmica, moldeo por inyección y soplado, preparado de artículos cubiertos con película, y preparación de hilo bramante. Debe apreciarse que los requisitos de estabilidad para una aplicación en particular pueden ser más o menos estrictos que los requisitos de estabilidad para otra aplicación. Así, los expertos en la técnica apreciarán que esta amplia flexibilidad de aplicaciones debe ser satisfecha por las propiedades de los polímeros de APL.

[0025] Mientras se describen a continuación composiciones específicas de polímero de poliláctido para ciertas aplicaciones, hay características generales deseables para la composición de polímero de poliláctido. Por ejemplo, las películas de APL de la presente invención comprenden una pluralidad de cadenas de polímero poliláctido con un peso promedio en peso molecular (PM) de 20,000-400,000, preferiblemente de 30,000-300,000, y más preferiblemente de 40,000-200,000. Esto corresponde a un peso molecular promedio en número (Mn) de 10,000-200,000, preferiblemente de 10,000-100,000.

[0026] El poliláctido está en equilibrio con su monómero, el láctido. Esta propiedad química puede llevar a una hidrólisis rápida y causar problemas de adhesión en el tratamiento del polímero. Además, la presencia de cualquier monómero residual puede reducir la estabilidad térmica durante el proceso de fusión. Por lo tanto, el láctido residual típicamente y

preferiblemente se elimina del polímero. El contenido de monómero preferible está por debajo de aproximadamente un 2%, y más preferiblemente por debajo de aproximadamente un 1%. Incluso más preferiblemente, el nivel de láctido es inferior a aproximadamente un 0,5 por ciento en peso o inferior a aproximadamente un 0,3 por ciento en peso. Aunque se cree que es deseable eliminar completamente el láctido de la composición, esto puede no ser práctico ya que cantidades pequeñas de láctido puede reconstituirse. Por consiguiente, se espera que el nivel de láctido pueda estar al menos por encima de 0,001 por ciento en peso.

[0027] El calor durante los pasos de tratamiento de película, también puede contribuir a la degradación polimérica. A este respecto, puede ser reducida además una hidrólisis prematura del APL eliminando la humedad. Por consiguiente, el contenido en agua del polímero se mantiene preferiblemente por debajo de 500 ppm, y más preferiblemente, por debajo de 200 ppm. A continuación se describen métodos para reducir aún más y/o mantener un contenido bajo de agua.

[0028] El APL está disponible en múltiples proveedores y los polímeros y/o mezclas poliméricas de la presente invención no se limitan a ningún grado o proveedor del mismo. No obstante, se prefieren los polímeros de NatureWorks®, como suministrados por Cargill Inc., en algunas formas de realización de la presente invención (p. ej., grados 4060D, 4042D, 4032D). Cada uno de los grados 4060D, 4042D y 4032D tiene un promedio de peso molecular de 200,000 a 400,000, y los polímeros comprenden un nivel de mesoláctido de 10 por ciento a 20 por ciento, y un nivel de humedad inferior a 500 ppm.

[0029] Cada uno de los grados difiere con respecto a los porcentajes de D-láctido incorporados en el polímero. Por ejemplo, el grado 4042D se prepara con de 3 a 5 por ciento en peso de D-láctido, el grado 4060D comprende de 11 a 13 por ciento de D-láctido, y el polímero de grado 4032D comprende un 1 por ciento de D-láctido. Estos polímeros son tienen una concentración residual combinada de láctido (es decir, no polimerizado), en caso de tenerlo, inferior a un 1 por ciento, y preferiblemente inferior a un 0,5 por ciento en peso. En una forma de realización preferida de la presente invención, se usa grado polimérico 4032D.

[0030] También se pueden usar copolímeros o mezclas poliméricas en películas de APL de la presente invención, pero esto no es necesario para el funcionamiento de la invención. De hecho, en muchas películas, el 100 por ciento en peso del componente polimérico de la composición puede ser poliláctido. No obstante, en algunas aplicaciones, la composición polimérica puede incluir otros polímeros o componentes mezclados con un polímero que contiene al menos un 50 por ciento, en peso, de unidades de repetición de residuo de ácido láctico. Preferiblemente, la composición incluye por lo menos un 70 por ciento en peso de poliláctido, y más preferiblemente al menos un 90 por ciento en peso de poliláctido. Debe apreciarse que la cantidad de poliláctido presente en una composición en particular depende de la propiedad deseada a ser impartida a esa composición.

[0031] El polímero elegido para mezclar con poliláctido es preferiblemente uno que tiene las propiedades necesarias para la necesidad particular y es compatible con el APL. La incompatibilidad frecuentemente resulta en una mezcla polimérica que tiene propiedades inferiores, tal como resistencia muy baja a la tracción, propiedades reológicas, degradabilidad, y propiedades de barrera al oxígeno, humedad o dióxido de carbono.

[0032] Los polímeros que pueden ser útiles para mejorar las propiedades de película de APL incluyen poliésteres alifáticos o poliamidas hechos por ambas, polimerización por apertura de anillo y por condensación, resinas de celulosa esterificada, almidón derivatizado, acetato de polivinilo y cualquiera de sus productos parcialmente hidrolizados incluyendo polivinilalcohol, poliéteres incluyendo óxido de poli(etileno), policarbonatos, poliuretanos incluyendo aquellos basados en isocianatos alifáticos, polianhídridos, caucho natural y sus derivados incluyendo caucho natural epoxidado, copolímeros en bloque de estireno e isopreno o butadieno y la versión hidrogenada de estos polímeros, poliacrilatos y metacrilatos, poliolefinas, y poliestireno.

[0033] Estos polímeros se pueden mezclar con poli(láctidos) en porcentajes de 1 a 95 por ciento en peso para hacer películas con propiedades mejoradas. Ejemplos de interés particular incluyen polímeros que son también degradables, incluyendo poli(caprolactona), poli(hidroxibutirato hidroxivalerato), acetato de celulosa, butirato de acetato de celulosa, propionato de acetato de celulosa, y alcohol poli(vinílico).

Plastificantes

[0034] Conforme a una forma de realización de la presente invención, los métodos inventivos aquí descritos permiten la producción de películas sopladas de APL comprendiendo menos de un 2% en peso de plastificantes comúnmente conocidos, disponibles, y usados por uno experto en la materia. los plastificantes comúnmente disponibles comercialmente incluyen, por ejemplo, ésteres de ácido mono- y policarboxílico, poliésteres poliméricos, éteres de polialquilo, y glicerol, ésteres de glicol (p. ej., triacetato de glicerol y tripropionato de glicerol), y mezclas de los mismos. También son adecuados varios plastificantes poliméricos tales como ésteres de citrato, ésteres de adipato, aceites de soja epoxidados, aceite de coco acetilado, aceite de linaza, y mezclas de los mismos. También se aprecia comúnmente que la adición de ácido láctico, láctidos (incluyendo, D- y L-láctido, D,L-láctido meso y racémico), oligómeros de ácido láctico, oligómeros de láctido, y mezclas de los mismos, pueden actuar como plastificantes del polímero en una mezcla de APL.

[0035] Alternativamente, cuando se desee, las instrucciones de la presente invención permiten a las películas de APL ser sopladas con sustancialmente menos plastificantes que los comúnmente usados por el experto en la técnica. Las películas de APL sopladas de la presente invención comprenden un plastificante en menos de un 2 por ciento en peso, y más preferiblemente en menos de un 1 por ciento en peso. Cuando un láctido (o ácido láctico) se selecciona por la plasticidad, la composición comprende preferiblemente en peso, menos de un 2 por ciento de monómeros de láctido.

[0036] Las películas de la presente invención comprenden APL, y pueden incluir opcionalmente aditivos conocidos en la técnica, por ejemplo, aditivos antibloqueantes, aditivos de deslizamiento y "potenciadores de viscosidad". Debe notarse que estos aditivos, no esenciales para el soplado de las películas de APL per se, se pueden emplear preferentemente para mejorar el tratamiento, rendimiento y apariencia del producto final como se comentará a continuación. En cada una de las clases mencionadas, se entienden como incluidos varios grados de los respectivos polímeros. Cada una de estas clases de polímeros y aditivos se abordarán ahora, sucesivamente, como relevantes para la presente invención.

15 Aditivos antibloqueantes

[0037] Los aditivos antibloqueantes (también llamados "antitack") sirven para mejorar el tratamiento y la aplicación de películas poliméricas. Esta clase de aditivos se utiliza específicamente para reducir la adhesión entre las películas. Los agentes antibloqueantes típicamente minerales sólidos finamente divididos, actúan produciendo una ligera rugosidad de la superficie. Los agentes antibloqueantes son usados sobre todo en extrusión de película e incluyen sílice natural, sílice sintético, talco y carbonato cálcico.

[0038] Los aditivos antibloqueantes están típicamente "cargados" con un compuesto portador. Si bien no es un requisito, es preferible que el polímero portador sea similar o equivalente a uno o todos los polímeros de la mezcla de APL matriz. En la presente invención, por ejemplo, se prefiere que el polímero portador sea un polímero de APL. Como el "ingrediente activo" en un antibloqueante comprende sólo una pequeña fracción de la composición final, la adición de un compuesto portador proporciona facilidad y consistencia en las mediciones. Un experto en la técnica sabrá que deberá tener en cuenta la concentración de la carga en el cálculo de la concentración final de antibloqueante en el producto final. Por ejemplo, si una composición comprendiendo un 10 por ciento de antibloqueante consiste en un 10 por ciento de "ingrediente activo", la concentración final "del ingrediente activo" es un 1,0 por ciento del total. Los valores de aquí en adelante, incluyendo los de la tabla 1, se proporcionan como un porcentaje del "ingrediente activo" de la formulación final.

[0039] En la presente invención, la concentración final de antibloqueante es inferior a un 3 por ciento en peso, preferiblemente inferior a un 2 por ciento en peso, y más preferiblemente inferior a un 1 por ciento en peso. En una forma de realización de la presente invención, se prefiere el antibloqueante 2100D de Cargill. El 2100D comprende un 10 por ciento de silicato de magnesio lleno de talco en el portador de grado 4032D del APL y tiene un tamaño medio de partícula inferior a 1 µm.

[0040] Al seleccionar un agente antibloqueante apropiado, el tamaño de partícula del mismo es un factor a considerar. De hecho, el tamaño de partícula de un agente antibloqueante puede contribuir directamente al suavidad global de la película resultante. Esto significa, que siendo iguales todos los demás factores, un tamaño de partícula de antibloqueante más pequeño supondrá una película más lisa. Otro factor a considerar es la concentración del antibloqueante. La concentración del antibloqueante es preferiblemente minimizada particularmente, como en algunos casos, porque los aditivos antibloqueantes pueden introducir turbidez a la película. Por lo tanto, particularmente en aplicaciones donde la turbidez no es deseable (p. ej., ventanas de sobres, etc.), se puede minimizar la concentración del antibloqueante.

50 Aditivos de deslizamiento

[0041] Los aditivos de deslizamiento son modificadores que actúan como lubricantes internos para reducir el coeficiente de fricción (COF) entre dos películas superpuestas, por ejemplo, en películas bobinadas después de la producción. De hecho, los COF inferiores son especialmente deseables para aplicaciones de película. Estos aditivos migran a la superficie del plástico durante y inmediatamente después del tratamiento. Esto es, un "velo" no visible de recubrimiento de la superficie para proporcionar una "capa" microscópica de "lubricante" entre dos láminas adyacentes de película. De esta manera, se proporcionan características de lubricidad y de deslizamiento mejoradas.

[0042] Por consiguiente, los aditivos de deslizamiento pueden ser considerados similares a los aditivos antibloqueantes puesto que ambos sirven para bajar el COF entre dos películas superpuestas. Las películas de la presente invención pueden comprender una, ambas o ninguna clase de aditivos. Agentes de deslizamiento típicos son, por ejemplo, oleamida, erucamida, estearamida, behenamida, oleil palmitamida, estearil erucamida, etileno-bis-oleamida, N,N'-etileno Bis(estearamida) (EBS), incluyendo más grados de sus respectivos refinamientos. En algunas formas de realización, el EBS es un agente de deslizamiento preferido, y el EBS con portador 4032D es más preferido. El EBS se vende con los nombres comerciales Advawax, Lubrol EA, y Micotomic 280.

[0043] Tal como con los agentes antibloqueantes, el "ingrediente activo" de los aditivos de deslizamiento es

generalmente suministrado con un portador. Las películas de la presente invención comprenden menos de aproximadamente un 1 por ciento en peso de un aditivo de deslizamiento (referido solo al "ingrediente activo"), y más preferiblemente menos de aproximadamente un 0,5 por ciento en peso. Debe tenerse en cuenta que cantidades excesivas de aditivo de deslizamiento pueden producir películas que son excesivamente lisas, lo que puede comprometer la capacidad de las sustancias (p. ej., tinta, adhesivos, etc.) de adherirse a la superficie. Así, para mejorar por ejemplo, las propiedades de impresión de películas ajustables de la presente invención, la cantidad de aditivo de deslizamiento puede requerir por consiguiente un ajuste.

Potenciadores de viscosidad

[0044] Aunque se conocen y están disponibles numerosos métodos para aumentar la viscosidad de los polímeros durante el tratamiento de películas sopladadas, el término "potenciador de viscosidad" se define aquí para abarcar cualquier agente químico que aumente o mantenga la viscosidad de un polímero a una temperatura dada. Los potenciadores de viscosidad se pueden introducir en la mezcla polimérica en cualquier momento hasta que el polímero entra en la boquilla (tratado a continuación), no obstante, los potenciadores de viscosidad se introducen preferiblemente antes de la extrusión, y más preferiblemente, durante la mezcla de los gránulos poliméricos.

[0045] Los potenciadores de viscosidad pueden mejorar las propiedades finales de las películas al prevenir y/o invertir la degradación encontrada durante el tratamiento de películas poliméricas. Algunos potenciadores de viscosidad son "estabilizantes". Esto quiere decir que se usan en el plástico virgen para bien (1) proteger contra la degradación en el tratamiento y/o (2) invertir la degradación provocada por el reciclaje, y devolver el plástico a casi sus propiedades de rendimiento originales. Otra clase de potenciadores de viscosidad, los "agentes de acoplamiento" por ejemplo, mejoran la procesabilidad del polímero extraído por "acoplamiento" de hilos individuales de polímero, aumentando así la resistencia de la fusión del plástico.

[0046] Los potenciadores de viscosidad son generalmente conocidos y están disponibles para el experto en la técnica y tienen su campo de aplicación más amplio en poliésteres, poliamidas (nailon) y policarbonatos. Se cree que los potenciadores de viscosidad hasta ahora nunca han sido aplicados con éxito a la tecnología de película de APL. Aunque la identidad química de los potenciadores de viscosidad está generalmente patentada, los productos están disponibles por vendedores tales como Johnson Polymer LLC (EEUU) y Clariant International Ltd. (Suiza). Los potenciadores de viscosidad adecuados en la presente invención no se limitan a los ejemplificados y/o aquellos con mecanismos similares. De hecho, cualquier agente químico que aumente o mantenga la viscosidad de un polímero a una temperatura dada puede ser suficiente.

[0047] En una forma de realización preferida de la invención, se generan películas comprendiendo un agente de acoplamiento para mejorar la viscosidad. Un agente de acoplamiento de este tipo, CESA®-extend, está disponible en Clariant. Estos potenciadores de viscosidad contienen un copolímero de estireno patentado, metacrilato metílico y metacrilato de glicidilo. Sin estar limitado por o ligado a la teoría, los potenciadores de viscosidad CESA®-extend están pensados para reparar el daño (p. ej., descomposición polimérica) que pueden causar el calor y la humedad en resinas de APL por acoplamiento individual de polímeros de APL. De esta manera, el potenciador de viscosidad puede "extender" cadenas poliméricas en presencia de alguna degradación y así atenuar la pérdida global de peso molecular y viscosidad de la fusión polimérica.

[0048] La reactividad óptima de CESA®-extend se puede conseguir con un nivel de uso preferible inferior a 0,5 por ciento en peso, y preferiblemente inferior a 0,25 por ciento en peso. Nuevamente, el "ingrediente activo" de los potenciadores de viscosidad se suministra generalmente con un portador. Los potenciadores de viscosidad CESA®-extend pueden sufrir un proceso de tiempo de residencia de 2 a 20 minutos, dependiendo de la humedad de inicio y/o viscosidad de inicio inherente del polímero. Los procesos de tiempo de residencia también se minimizan preferiblemente para atenuar la degradación polimérica del calor requerido en el proceso. A continuación se prevé una explicación detallada de las condiciones de proceso. De cualquier manera, un experto en la técnica apreciaría que puede ser necesario ajustar la concentración de cualquier potenciador polimérico, basado al menos en algunos de los factores recogidos anteriormente.

[0049] En algunas formas de realización, los polímeros para películas se pueden seleccionar de uno, dos o cada uno de los cuatro grupos (es decir, APL, aditivos antibloqueantes y de deslizamiento, potenciadores de viscosidad) y combinarse para crear películas poliméricas combinadas.

La tabla 1 que aparece a continuación proporciona ejemplos no limitativos de formulaciones que pueden ser adecuadas en la preparación de películas de la presente invención. Para mayor claridad en la descripción, un experto en la técnica debería apreciar las instrucciones hechas aquí de que el porcentaje calculado de aditivos es solamente el "ingrediente activo". En otras palabras, mientras debe ser apreciado que los aditivos son generalmente suministrados como una combinación de "ingrediente activo" y portador, el porcentaje de portador, si lo hay, no ha sido catalogado.

[0050]

Tabla 1. Formulaciones de polímero

n.º	Composición (porcentaje en peso)					
	4060D	4042D	4032D	antibloqueante	deslizante	potenciador de visc.
1	69.58%	0%	30%	0.15%	0.18%	0.09%
2	97.50%	0%	0%	1.50%	0.50%	0.50%
3	0%	0%	99.58%	0.15%	0.18%	0.09%
4	0%	0%	97.50%	1.50%	0.50%	0.50%
5	0%	98.58%	0%	0.15%	0.18%	0.09%
6	0%	98%	0%	1.50%	0.50%	0.50%
7	98.58%	0%	0%	0.15%	0.18%	0.09%
8	59.58%	10%	30%	0.15%	0.18%	0.09%
9	49.58%	20%	30%	0.15%	0.18%	0.09%
10	39.58%	30%	30%	0.15%	0.18%	0.09%
11	48.61%	30%	20%	1.12%	0.18%	0.09%
12	48%	30%	20%	1.00%	0.50%	0.50%
13	30%	20%	48%	1.00%	0.50%	0.50%
14	30%	30%	39.58%	0.15%	0.18%	0.09%
15	30%	0%	68.85%	0.15%	0.50%	0.50%
16	68.85%	0%	30%	0.15%	0.50%	0.50%
17	0%	68.85%	30%	0.15%	0.50%	0.50%
18	30%	68.85%	0%	0.15%	0.50%	0.50%
19	29.58%	30%	40%	0.15%	0.18%	0.09%
20	70%	0%	29%	0.50%	0.25%	0.25%
21	29%	0%	70%	0.50%	0.25%	0.25%
22	99%	0%	0%	0.50%	0.25%	0.25%
23	0%	99%	0%	0.50%	0.25%	0.25%
24	0%	0%	99%	0.50%	0.25%	0.25%
25	100%	0%	0%	0%	0%	0%
26	0%	100%	0%	0%	0%	0%
27	0%	0%	100%	0%	0%	0%

(cont.)

n.º	Composición (porcentaje en peso)					
	4060D	4042D	4032D	antibloqueante	deslizante	potenciador de visc.
28	0%	0%	0%	100%	0%	0%
29	99.63%	0%	0%	0.10%	0.18%	0.09%
30	0%	99.63%	0%	0.10%	0.18%	0.09%
31	0%	0%	99.63%	0.10%	0.18%	0.09%
32	99.68%	0%	0%	0.05%	0.18%	0.09%
33	0%	99.68%	0%	0.05%	0.18%	0.09%
34	0%	0%	99.68%	0.05%	0.18%	0.09%
35	30%	30%	39.68%	0.05%	0.18%	0.09%
36	39.68%	30%	30%	0.05%	0.18%	0.09%
37	0%	39.68%	30%	0.05%	0.18%	0.09%

[0051] Las mezclas de la tabla 1 pueden elegirse o prepararse para crear el "tacto" o flexibilidad de la película para corresponderse con una aplicación de uso final. Donde todos los demás parámetros del tratamiento son iguales, la proporción de polímeros de APL se puede ajustar conforme a las instrucciones de la presente invención para proporcionar películas con propiedades físicas deseables. Por ejemplo, la reducción de la concentración de D-láctido (p. ej., aumentando porcentaje en peso de 4032D) da lugar a polímeros con un punto de reblandecimiento más alto.

[0052] En una forma de realización preferida, las películas se producen con una mezcla de 95,5 por ciento en peso de polímero de APL 4032D y un 1,5 por ciento en peso de aditivos. En esta forma de realización, los aditivos comprenden un 3 por ciento en peso de aditivo de deslizamiento y un 1,5 por ciento de un antibloqueante.

Tratamiento

[0053] Generalmente, las películas sopladas se crean con mezcla plástica que se suministra a un extrusor donde ésta se funde y homogeniza antes de ser bombeada a través de una boquilla circular de soplado de película. Ver fig. 1. El plástico fundido forma un tubo continuo que es extraído de la boquilla que se infla por aire en movimiento rápido. El tubo es colapsado entonces entre rodillos y enrollado en bobinas. Alternativamente, las películas fundidas también comienzan como mezcla plástica seca o gránulos que se suministran a un extrusor en el que también son fundidos. La diferencia está en que se suministran a través de una boquilla plana sobre un rodillo enfriado de modo que se enfrían extremadamente rápido antes de ser estirados (es decir, orientados) y luego se enrollan en una bobina.

[0054] Los polímeros de APL son típicamente procurados en gránulos o granos. En casos en los que han de incluirse múltiples polímeros, los gránulos de polímeros se mezclan primero en seco. Es decir, los gránulos se mezclan los unos con los otros. El tratamiento de los mismos se puede reducir a esencialmente seis pasos: secado, extrusión, acondicionamiento de temperatura, orientación, colapso, y recocido. Cada paso de tratamiento está representado de forma general en la fig. 1 y será descrito ahora con detalle.

Secado

[0055] El APL absorbe fácilmente la humedad de la atmósfera y por lo tanto, los gránulos de polímero mezclados preferiblemente primero se secan por calentamiento en un secador para eliminar la humedad de la superficie. Sin estar atado a o limitado por la teoría, se cree que la eliminación de contenido de humedad puede ayudar a controlar la pérdida de viscosidad relativa debido a la hidrólisis. Como se ha mencionado anteriormente, unas temperaturas más altas y la presencia de incluso una pequeña cantidad de humedad puede hidrolizar el APL en la subsiguiente fase de fusión.

[0056] El APL se produce generalmente por una reacción de condensación reversible, que produce agua, cuando se calienta APL no secado, puede ocurrir la hidrólisis y las principales propiedades mecánicas del APL pueden quedar comprometidas. Por ejemplo, la viscosidad del polímero, cuando está fundido, es inversamente proporcional al porcentaje de monómero libre en él. Por lo tanto, en un intento de minimizar la variación en la viscosidad entre lotes, preferiblemente, se elimina la humedad significativa de los gránulos poliméricos. En algunas formas de realización se prefiere un contenido de humedad inferior a 200 ppm, siendo más preferido un inferior a 50 ppm (medido por el método Karl Fisher).

[0057] Se puede usar una tolva de deshumidificación con aire caliente con un punto de condensación relativamente bajo, no obstante, se conocen en la técnica una variedad de secadores de aire y muchos de éstos pueden ser adecuados para el secado. La presente invención no necesita ser limitada solamente a deshumidificadores de aire, pero

puede incluir otros tipos de secadores, incluyendo hornos de cocción. En algunas formas de realización puede ser deseable una tolva de deshumidificación en la que el aire deshumidificado pasa a través de un lecho de APL para extraer humedad de la resina. Un material de desecante, tal como sílice, absorbe la humedad del aire circulante. Son comunes sistemas de lecho dual de secado, de modo que un lecho está en actividad mientras el lecho en estado de espera es regenerado. Se usa bien un ciclo de tiempo o una reducción predeterminada en el punto de condensación de aire para desviar la corriente de aire de un lecho al otro. Se cree que dicha metodología es eficaz para eliminar algo de humedad que puede estar por debajo de la superficie de los gránulos poliméricos además de la humedad de la superficie.

[0058] Los secadores preferidos de la presente invención para el secado de APL pueden tener una o más de las siguientes características:

1. Lechos desecantes capaces de alcanzar un punto de condensación de -40°C en el aire de suministro
2. Un medio, por ejemplo, una unidad de enfriamiento posterior, para eliminar o reducir la probabilidad de pico de temperatura en el suministro de aire
3. Control excelente de la temperatura en el intervalo de secado del APL

[0059] La temperatura y duración del secado puede depender de la cantidad total y condición del polímero(s) (es decir, la cantidad de humedad de superficie al inicio), y puede precisar un ajuste en base de lote a lote. Preferiblemente los polímeros experimentan de una pequeña a ninguna fusión en este paso. Por ejemplo, condiciones de secado típicas requieren que las temperaturas oscilen en el intervalo de 13°C a 110°C (110°F a 230°F), y preferiblemente de 54°C a 88°C (130°F a 190°F) durante períodos de tiempo variables. Por ejemplo, el período de tiempo de residencia para el secado de un polímero con aire (punto de condensación, -40°C (-40°F)) a una velocidad de flujo superior a $0,236\text{ l/s}$ ($0,5\text{ ft}^3\text{ min.}^{-1}$) requiere 4 horas a 43°C (110°F) y 2 horas a 88°C (190°F). Temperaturas de secado más altas pueden llevar al reblandecimiento y bloqueo del polímero, mientras temperaturas de secado inferiores supondrán tiempos de secado extendidos y/o secado incompleto.

[0060] El punto de condensación es una medida absoluta de humedad del aire y es independiente de la temperatura del aire. El punto de condensación se puede utilizar para controlar el rendimiento del secador. La corriente de aire es otro componente de secado, ya que calienta la resina y absorbe su humedad. Suficiente corriente de aire puede mantener la resina a la temperatura apropiada durante su período de residencia completo. En formas de realización donde se usan colorantes, aditivos, u otro tipo de ingredientes adicionales, puede ser preferible minimizar la degradación relacionada con la humedad con un secado adicional.

Extrusión

[0061] La extrusión, el segundo paso del tratamiento, es en el que los gránulos se funden en una masa fundida de baja viscosidad, combinando así las perlas de polímero hasta ahora individuales o granos en una masa fundida. La viscosidad de la fusión dependerá de la temperatura. Las temperaturas pueden oscilar desde aproximadamente la temperatura a la que los polímeros permanecerán fundidos a aproximadamente la temperatura a la que empieza a ocurrir la degradación de los polímeros. Por ejemplo, las temperaturas de fusión de extrusión pueden mantenerse entre 163°C a 252°C (325°F a 485°F) para determinadas mezclas de polímeros de APL, pero dependerá en última instancia de los diferentes polímeros que han sido mezclados y sus respectivos puntos de fusión. En algunas formas de realización se prefieren 204°C (400°F).

[0062] Por ejemplo, la viscosidad del APL a 249°C (480°F) y un índice de cizallamiento aparente de $5,5\text{ segundos}^{-1}$ en un reómetro capilar puede variar de 100 Pa.s ($1,000\text{ poise}$ (P , dina/cm^2)) a 800 Pa.s ($8,000\text{ P}$) preferiblemente 300 Pa.s ($3,000\text{ P}$) a 600 Pa.s ($6,000\text{ P}$) y más preferiblemente, (450 Pa.s a $4,500\text{ P}$) a una velocidad de cizallamiento de 55 segundos^{-1} , el mismo polímero a 249°C (480°F) puede tener una viscosidad aparente que varía de 100 Pa.s ($1,000\text{ P}$) a 500 Pa.s ($5,000\text{ P}$) preferiblemente 200 Pa.s ($2,000\text{ P}$) a 400 Pa.s ($4,000\text{ P}$), y más preferiblemente, aproximadamente $3,000\text{ P}$.

Acondicionado de temperatura

[0063] El tercer paso, el acondicionado de la temperatura, se realiza para aumentar la viscosidad de los polímeros fundidos, lo que hace la fusión manejable para el resto de pasos del proceso. El enfriamiento permite a la temperatura del polímero expelido caer a un nivel en el que la viscosidad correspondiente es suficientemente alta para permitir el soplado de una burbuja. Además, se cree que aumentando la viscosidad, se genera una superficie de película más lisa que sin este paso. Una superficie más lisa ayuda en el procedimiento de impresión que se realiza en muchas aplicaciones finales, tal como, por ejemplo, etiquetas.

[0064] El paso de enfriamiento se puede realizar con una variedad de métodos conocidos en la técnica, y se conocen una variedad de refrigeradores en la técnica y pueden ser utilizados por un experto en la técnica basándose en la enseñanza proporcionada aquí. Por ejemplo, la viscosidad de la fusión polimérica puede ser ajustada sola o en combinación por ejemplo, con aire que enfría el mandril interno de la boquilla a través del cual se sopla la película polimérica, el uso de potenciadores de viscosidad mencionado anteriormente, controlando la temperatura de la boquilla

con aire o líquidos, o refrigeradores poliméricos. Se puede preferir en algunas aplicaciones una unidad de enfriado Koch Engineering SMR, disponible de Sulzer Chemtech, EEUU de Tulsa, OK, adaptado para uso de APL. Por "adaptado" debe entenderse que un refrigerador de polímeros debe ser ajustado para una capacidad de enfriamiento inferior que para un poliestireno, por ejemplo.

[0065] El intervalo de temperatura operativa refrigeradora de polímero está preferiblemente entre 138°C a 232°C (280 °F a 450°F). Se pueden usar temperaturas más altas, pero tales temperaturas más altas pueden contribuir también a la degradación del polímero. La temperatura y duración del enfriamiento puede depender una vez más de ambos, la cantidad de polímero que es enfriado y las propiedades de película que se desean. En otros términos, la presión en el circuito primario de refrigeración de poliestireno es generalmente de 145 a 1015 kPa (1000 psi a 7,000 psi) y, en algunos ejemplos, 725 kPa (5,000 psi) en contraste, la presión en el mismo circuito ajustado para el uso de APL puede variar de 44 a 580 kPa (300 psi a 4,000 psi).

[0066] En un ejemplo, la viscosidad de APL a (375 °F) y un índice aparente de cizallamiento de 5,5 segundos⁻¹ en un reómetro capilar, puede variar de (15,000 P a 17,000 P) preferiblemente 15,500 Pa.s (15,500 P a 16,500 P) y más preferiblemente, 1600 Pa.s (16,000 P). A una velocidad de cizallamiento de 55 segundos⁻¹ el mismo polímero a 191°C (375 °F) puede tener una viscosidad aparente que varía de (1400 a 1600 Pa.s (14,000 P a 16,000 P) preferiblemente 1600 a 1650 Pa.s (16,500 P para 15,500) 1400 a 1600 Pa.s P, y más preferiblemente, 1600 Pa.s (15,000 P). Será aparente a partir de los datos presentados aquí que el paso de enfriamiento del polímero puede aumentar la viscosidad de 2 a 10 veces la del polímero saliente del extrusor. En otras formas de realización, la viscosidad puede incrementarse de 5 a 9 veces.

[0067] Los polímeros demuestran un aumento sustancial en la viscosidad al enfriar en el refrigerador de polímeros, cuyo procedimiento de enfriamiento, en parte, está pensado para permitir el soplado posterior de la película. También es aparente que la viscosidad de los polímeros de APL muestran una viscosidad de cizallamiento consistente de un intervalo relativamente grande de índices de cizallamiento a cualquier temperatura dada.

Orientación

[0068] El cuarto paso en la preparación de películas según la presente invención es la orientación, también conocida como estirado. La orientación se puede realizar por muchos métodos y equipamiento asociado conocido por el experto en la técnica, incluyendo por ejemplo, la orientación de dirección de máquina/cruce y la orientación de película soplada. Todos los métodos se diseñan preferiblemente para controlar primeramente la temperatura del polímero, seguido de una operación de estirado controlada. Sin estar limitado a o atado por la teoría, se cree que el proceso de orientación transmite resistencia y flexibilidad al producto de película. Además, aunque las burbujas de orientación pueden ser estiradas de ambas formas, hacia arriba o hacia abajo desde una boquilla, puede ser preferible estirar dicha burbuja hacia arriba para facilitar el control y el mantenimiento de la temperatura del polímero durante la orientación.

[0069] En una forma de realización preferida de la presente invención, la fusión polimérica está ya preenfriada, preferiblemente en un refrigerador de polímeros, y luego se somete a un proceso de orientación de película soplada. No obstante, la viscosidad de la fusión polimérica también puede ser ajustada, sola o en combinación, por ejemplo, por enfriamiento con aire del mandril interno de la boquilla, el uso de potenciadores de viscosidad, y termorregulación líquida de la boquilla. Se cree que el preenfriamiento del polímero de APL en un refrigerador de polímeros antes de la orientación de la película soplada es único. El proceso de la presente invención tiene al menos una ventaja significativa, ya que se puede lograr una temperatura muy controlada a partir del acondicionado de la temperatura post extrusión antes de la formación de una burbuja. Un proceso de extrusión de película expelle polímero de plástico fundido a través de una boquilla de sección transversal circular y usa un chorro de aire para inflar una burbuja comprendiendo el mismo.

[0070] los parámetros pueden variar de 1:0,75 RS (relación de soplado) a 1:7,0 RS, y preferiblemente, 1:4 RS en la dirección transversal. En dirección longitud o transversal, los parámetros de la boquilla pueden variar de 1:1 de coeficiente de estirado a 1:300 de coeficiente de estirado, y preferiblemente de 1:130 de coeficiente de estirado. La temperatura de orientación de la presente invención varía de 38°C a 82°C (100 °F a 180°F), y más preferiblemente es de 60°C (140 °F.)

[0071] En la forma de realización preferida, en virtud del preenfriamiento del polímero fundido, sólo se realiza una puesta a punto final de la temperatura de orientación, cuando se desee, durante el proceso de orientación. Dicho de otra forma, la mayor parte del acondicionado de la temperatura se lleva cabo antes de la orientación y no durante la orientación. Donde se desee una puesta a punto final de la temperatura, esto se puede realizar de forma especialmente fácil mediante un anillo de aire de temperatura controlada, que sopla aire enfriado en la base de la burbuja.

Colapso

[0072] Un vez la extrusión ha sido inflada dando lugar a una burbuja circular, se "colapsa" dando lugar a una película de doble espesor. El proceso de colapso se realiza utilizando un "bastidor A" también conocido como bastidor de colapso. Este bastidor usa rodillos de laminación, paneles, y/o bastoncitos planos para aplanar la burbuja dándole forma de lámina de película de doble espesor (fig. 1). Las láminas se cortan en última instancia y se enrollan sobre dos rollos

finales, o bobinas, de película de APL. Las láminas de película también pueden cortarse con la longitud deseada.

[0073] Conforme a otra enseñanza de la presente invención, también se ha aprendido que el control de la temperatura de la película durante la formación de la burbuja puede prevenir la formación de arrugas indeseables y/o estratos de película que se pegan al pasar por los rodillos de laminación del colapso. Por control, se hace referencia a que la temperatura de la burbuja polimérica se mantiene preferiblemente a una temperatura superior a 38°C (100 °F), más preferiblemente la temperatura se mantiene en un intervalo de 38°C a 93°C (100 °F a aproximadamente 200 °F) e incluso más preferiblemente, de 49°C a 60°C (120 °F a 140 °F). La temperatura de la burbuja polimérica se puede regular con una variedad de métodos, incluyendo la circulación interna de aire caliente (p. ej., enfriamiento interno de la burbuja (IBC)).

[0074] En una forma de realización, se ha descubierto que puede ser beneficioso incluir un cerramiento de horno calentado (fig. 1) construido alrededor del bastidor de colapso y que se extiende en general alrededor de una parte de la burbuja para controlar la temperatura a la que se colapsa la burbuja. El cerramiento del horno puede extenderse opcionalmente a y ser sellado en o cerca de la parte superior de la burbuja para mantener mejor el aislamiento y el control de la temperatura. El "horno" puede comprender en general cualquier dispositivo que prevenga el enfriamiento de la burbuja polimérica por debajo de una temperatura predeterminada, y puede incluir ambos, paneles calentados y/o solamente aislante. En una forma de realización preferida, el horno comprende una fuente de calor preferiblemente localizada en o cerca de la parte superior del bastidor de colapso. El calor generado desde el mismo, se mantiene entonces y se hace circular en el horno en virtud de aislar rodeando la burbuja.

Recocido

[0075] El recocido, también llamado cristalización, es el paso final en la preparación de películas de la presente invención. El recocido se realiza generalmente después de la orientación, y se lleva a cabo a temperaturas de entre 49°C a 191°C (120 °F a 285 °F) en algunas formas de realización.

Aplicaciones ejemplares

[0076] Las composiciones y películas de este documento proporcionan materiales aceptables medioambientalmente porque su deterioro físico y degradación es más rápida y completa que el de plásticos convencionales no degradables a los que pueden reemplazar (p. ej., polietileno). Es decir, los productos intermedios de la degradación, el ácido láctico y los polímeros cortos de los mismos, son sustancias de origen natural ampliamente distribuidas, que son fácilmente metabolizadas por una amplia variedad de organismos en dióxido de carbono y agua. Así, las presentes películas de APL pueden ser una sustitución deseable de muchas películas de plástico convencionales. Tales aplicaciones incluyen, pero no se limitan a, baterías, latas, botellas, encendedores desechables, bolígrafos y objetos decorativos, envases de película transparente para alimentos (p. ej., repostería, donuts), protectores de alimentos (p. ej., envasado de producción y bolsas, protectores para carnes, pescados y verduras), juguetes, bolsas para flores y sobres con ventana.

[0077] Las películas sopladas de APL de la presente invención también pueden ser usadas en aplicaciones que tradicionalmente han usado papel, por ejemplo, sobres y señalización (tratado a continuación). En una forma de realización de la invención, los sobres pueden estar contruidos en su totalidad con las películas de APL inventivas aquí descritas. Tales sobres pueden comprender película de APL transparente, mate u opaca. Así mismo, en el caso de sobres con ventanas, las caras anterior y posterior pueden comprender papel, comprendiendo la ventana de del sobre película de APL. En otras formas de realización diferentes, las caras anterior y posterior del sobre pueden comprender una película de APL transparente, mate u opaca y la ventana comprender una película de APL transparente u opaca.

[0078] Como se ha mencionado anteriormente, las películas de la presente invención pueden ser particularmente adecuadas para aplicaciones de impresión. De hecho, la tensión superficial relativamente alta de las películas de APL las hace receptivas para tinta (impresa), frecuentemente sin ningún tratamiento adicional de la superficie. Por ejemplo, la energía superficial de películas de poliláctido sustancialmente puras de la presente invención es de 0,045 a 0,048 g/cm (38 a 40 dinas/cm). Esto conduce a una superficie con características de impresión satisfactorias sin modificación de la superficie. Así, las tintas que son típicamente mucho más difíciles de aplicar sobre películas, como las tintas a base de agua, se pueden aplicar directamente en películas de APL.

[0079] Las películas, impresas o de otros tipos, también pueden ser fabricadas con un adhesivo en una cara para proporcionar etiquetas autoadhesivas. Estas etiquetas se pueden aplicar en una variedad de productos de consumo, por ejemplo, botellas (p. ej., bebidas, champús, etc.) y embalaje general. Otras aplicaciones pueden incluir etiquetas de punto de venta y etiquetas "despegables" (p. ej., cupones despegables en los productos del consumidor).

[0080] Debería ser también aparente a partir de las instrucciones descritas aquí que las presentes películas inventivas no se limitan a ningún espesor. Es decir, el espesor de las películas inventivas se puede ajustar conforme a técnicas generalmente conocidas y practicadas en la técnica. Por ejemplo, la velocidad de desprendimiento se puede ajustar para determinar el espesor. La velocidad de "desprendimiento" es la velocidad a la que la burbuja se empuja a través de la boquilla, generalmente cuanto mayor la velocidad, más delgado el espesor.

[0081] Puede ser deseable ajustar el espesor de la película para adaptarlo a una aplicación en particular. Por ejemplo, las películas de la presente invención son adecuadas como sustitutas de papel en señalización interior y exterior (p. ej., bastoncitos de plantas, etiquetas, cartones de plegado, etc.). En aplicaciones en las que la señalización está próxima a la tierra, las películas de APL de la presente invención son particularmente deseables por sus características de descomposición "respetuosas con el medio ambiente".

[0082] También se pueden añadir pigmentos, tintes, o agentes colorantes en caso necesario. Los ejemplos incluyen dióxido de titanio (TiO_2), arcillas, carbonato cálcico, talco, mica, sílice, silicatos, óxidos e hidróxidos de hierro, negro de carbón, óxido de magnesio, quinacridona, ftalocianina de cobre, azul ultramarino, antraquinona, pirazolona, violeta B, tintes de azo, 2,2'-(1,2-ethenediyl)-4,1-phenylene)bisbenzoxazole, y 2,2'-(2,5-thiophenediyl)bis(5-tert-butylbenzoxazole). En una forma de realización de la presente invención, se puede añadir pigmento blanco a las películas de APL de la presente invención para proporcionar películas coloreadas o blancas.

[0083] Las películas de APL de la presente invención también pueden estar preparadas como "APL blanco". En tales formas de realización, el TiO_2 es un colorante preferido, cuya concentración puede variar de un 1 a un 20 por ciento en peso, y se ajusta preferiblemente a una densidad óptica deseada (por espesor de película). La densidad óptica se puede determinar en un densitómetro X-Rite 301. En muchas aplicaciones (p. ej., etiquetas de corte y apilado o etiquetas autoadhesivas), es preferible una densidad que varía de 0.40 a 0.60 unidades de absorbencia, siendo más preferible con una densidad de 0.50 unidades de absorbencia. Los antibloqueantes (p. ej., talco) se pueden usar para ajustar cualquier brillo inherente entre 20 y 100, preferiblemente entre 50 a 80, como medido en un ángulo de 60 grados (ASTM D523). Como en otras aplicaciones aquí descritas, mientras puede ser adecuado cualquier grado de APL (p. ej., 4060D, 4042D, 4032D), se prefiere la calidad 4032D. Una forma de realización de "APL blanco" puede comprender, por ejemplo, en peso, un 92 por ciento de APL, un 1,5 por ciento de antibloqueante, un 0,20 por ciento de aditivo deslizante y un 6,3 por ciento de TiO_2 .

REIVINDICACIONES

1. Método para hacer una película soplada de ácido poliláctico (APL) comprendiendo:

- 5 (a) suministro de gránulos secos de APL,
(b) fusión de los gránulos para formar una masa fundida con un primer valor de viscosidad o intervalo de valores deseado,
(c) aumento de la viscosidad de la masa fundida a un segundo valor de viscosidad o intervalo de valores deseado,
10 (d) formación de una burbuja a partir de la masa fundida resultante, y
(e) colapso de la burbuja para formar una película, donde el plastificante es un láctido y la película soplada de APL comprende menos de un 10 por ciento de plastificante.

15 2. Método según la reivindicación 1, donde los gránulos se secan en una tolva de deshumidificación.

3. Método según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde el paso de fusión se realiza en un intervalo de temperatura de 163°C (325°F) a 252°C (485 °F), preferiblemente de 191°C (375°F) a 218°C (425°F).

20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-3, donde el primer valor de viscosidad varía de 100 Pa.s (1000 P) a 500 Pa.s. (5000 P) a 249°C (480°F) a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹, preferiblemente de 200 Pa.s (2000 P) a 400 Pa.s (4000 P).

25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-4, donde el segundo valor de viscosidad varía de 1400 Pa.s (14000 P) a 1600 Pa.s (16000 P) a 191°C (375°F) a una velocidad de cizallamiento aparente de 55 segundos⁻¹, preferiblemente de 1550 Pa.s (15500 P) a 1650 Pa.s (16500 P).

6. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-5, donde el paso de aumento de la viscosidad se realiza en una unidad de enfriamiento de polímeros.

30 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, donde el paso de formación de una burbuja calentada incluye un paso de estirado, que orienta la película.

8. Método según la reivindicación 7, donde el paso de estirado se realiza usando un proceso de orientación de película soplada.

35 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que incluye además el recocido de la película.

40 10. Método según la reivindicación 9, donde el paso de recocido se realiza a una temperatura que varía de 49°C (120°F) a 141°C (285 °F), preferiblemente de 60°C (140°F) a 121°C (250 °F).

45 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-9, donde la burbuja se calienta a una temperatura superior a 38°C (100 °F), preferiblemente de 38°C (100°F) a 93°C (200°F), más preferiblemente de 38°C (100°F) a 79°C (175°F), incluso más preferiblemente aún de 38°C (100°F) a 71°C (160°F), aún incluso más preferiblemente de 38°C (100°F) a 60°C (140 °F), y de la forma más preferible de 49°C (120°F) a 60°C (140°F).

12. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-11, donde el polímero de APL comprende al menos un 70 por ciento en peso de poliláctido.

50 13. Método según cualquiera de las reivindicaciones 1-12, donde la película soplada consiste esencialmente en el polímero de APL y en menos de un 2% en peso de plastificante.

14. Película soplada de APL obtenible por el proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 - 13.

55 15. Película soplada de APL según la reivindicación 14, donde el polímero de APL tiene un promedio de peso molecular de 100000 a 400000.

16. Película soplada según la reivindicación 14 o la reivindicación 15, donde el polímero de APL incluye al menos un 70 por ciento en peso de poliláctido.

60 17. Película soplada según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 16, donde la película soplada consiste esencialmente en el polímero de APL y en menos de un 2% en peso de plastificante.

18. Película soplada según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 17, donde la película soplada comprende además un segundo polímero de APL.

65 19. Película soplada según cualquiera de las reivindicaciones 14-18, donde el polímero de APL tiene un nivel de

mesoláctido de un 10 por ciento a un 20 por ciento.

5

20. Película soplada según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 19, donde la película soplada consiste esencialmente en el polímero de APL.

21. Película soplada según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 20, donde la película comprende además un colorante, donde el colorante está preferiblemente presente en una concentración de entre 1% a 20% en peso.

10

22. Película soplada según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 21, donde la película soplada comprendiendo un polímero de ácido poliláctico (APL) y menos de un 10% en peso, preferiblemente menos de un 5% en peso, más preferiblemente menos de un 2% en peso, de un láctido seleccionado del grupo consistente en D-láctido, L-láctido, meso D,L- láctido y D,L-láctido racémico.

15

23. Uso de la película soplada de APL según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 22 en envases con ventana para alimentos, protectores de alimentos, protectores de juguetes, bolsas para flores, sobres, señalización, aplicaciones de impresión.

20

24. Bien empaquetado comprendiendo un artículo consumible y una película soplada de APL según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 22.

25. Sobre con una pared anterior y una pared posterior, estando una de dichas paredes provista con al menos una ventana, donde la ventana comprende una película soplada de APL según cualquiera de las reivindicaciones 14 - 22.

FIGURA 1

