

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 424 619**

51 Int. Cl.:

C08G 63/91 (2006.01)

C08L 3/00 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2001 E 01922824 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.05.2013 EP 1311582**

54 Título: **Películas y láminas de polímeros biodegradables adecuados para su uso como recubrimientos laminados, así como envoltorios y otros materiales de empaquetamiento**

30 Prioridad:

23.08.2000 US 648471

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

07.10.2013

73 Titular/es:

**BIO-TEC BIOLOGISCHE NATURVERPACKUNGEN
GMBH & CO. KG (100.0%)
WERNER-HEISENBERG-STRASSE 32
46446 EMMERICH, DE**

72 Inventor/es:

**KHEMANI, KISHAN;
SCHMIDT, HARALD y
HODSON, SIMON K.**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 424 619 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

Películas y láminas de polímeros biodegradables adecuados para su uso como recubrimientos laminados, así como envoltorios y otros materiales de empaquetamiento

Antecedente de la invención5 **1. Campo de la invención**

La presente invención se refiere de forma general a mezclas poliméricas biodegradables. Más en particular, la presente invención se refiere a mezclas de dos o más biopolímeros, tales como poliésteres y poliesteramidas biodegradables, con el fin de producir láminas y películas que tienen unas propiedades físicas mejoradas tales como la flexibilidad y elongación. Las mezclas de polímeros biodegradables pueden ser adecuadas para una serie de
10 aplicaciones, tales como la fabricación de envoltorios desechables, bolsas y otros materiales de empaquetamiento o como materiales de recubrimiento.

2. Tecnología pertinente

A medida que aumenta la riqueza, crece la capacidad para comprar y acumular más cosas. Nunca antes en la historia de la humanidad ha habido tal cantidad de personas con un poder adquisitivo tan grande. La capacidad de
15 comprar bienes relativamente baratos, tales como libros, herramientas, juguetes y alimentos, es un lujo del que disfrutaban casi todos los niveles de la sociedad, incluso aquellos considerados en el extremo más pobre del espectro. Debido a que un gran porcentaje de lo que se compra debe estar previamente empaquetado, ha habido un tremendo incremento de la cantidad de materiales de empaquetamiento desechables que se descartan sistemáticamente al medio ambiente en forma de residuos sólidos. Así, a medida que la sociedad se vuelve más rica, genera más
20 basura.

En muchos casos, los materiales de empaquetamiento están diseñados para un único uso, tales como cajas, cartones, bolsas y envoltorios utilizados para empaquetar muchos, si no la mayoría, de los productos adquiridos en puntos de venta al por mayor y al por menor. Incluso con la llegada de los ordenadores y las transacciones "sin papeles" no se ha detenido la marea creciente de residuos de empaquetamiento. De hecho, la aparición del
25 "comercio electrónico" ha dado lugar a la nueva moda de pedidos por correo, incrementando así, en lugar de reducir, la cantidad de materiales de empaquetamiento utilizados, puesto que los productos ahora se deben empaquetar de forma individual en cajas adecuadas para su envío.

Además, el estilo de vida increíblemente rápido que se sigue hoy en día ha perturbado las rutinas alimentarias tradicionales con las que las personas preparaban su propia comida y se sentaban en familia o en grupo. En cambio,
30 las personas comen sobre la marcha, en creando así cantidades en continuo crecimiento de materiales de empaquetamiento para comida rápida que se utilizan y a continuación se descartan inmediatamente. En vista de la marea creciente de materiales de empaquetamiento desechables, algunos países, en particular países europeos, han comenzado a exigir el reciclaje de los residuos generados por la comida rápida o la utilización de materiales de empaquetamiento que sean "biodegradables" o "reutilizables como abono". Los ecologistas también han saltado a la
35 palestra para presionar a las compañías que generan residuos sólidos. Así, grandes cadenas de comida rápida como McDonald's se han visto esencialmente obligadas a abandonar los materiales de empaquetamiento no biodegradables tales como la espuma de poliestireno, ya sea por decreto del gobierno o por la presión de los grupos ecologistas. Por tanto existe una necesidad siempre presente de desarrollar alternativas biodegradables a papeles, plásticos y metales no biodegradables.

En respuesta a la demanda de biopolímeros, se han desarrollado una serie de nuevos biopolímeros que han demostrado ser biodegradables cuando se desechan al medio ambiente. Algunos de los actores más importantes en el mercado de los plásticos biodegradables incluyen compañías químicas muy conocidas tales como DuPont, BASF, Cargill-Dow Polymers, Union Carbide, Bayer, Monsanto, Mitsui y Eastman Chemical. Cada una de estas compañías ha desarrollado una o más clases o tipos de biopolímeros. Por ejemplo, tanto BASF como Eastman Chemical han desarrollado biopolímeros conocidos como copolímeros "alifáticos-aromáticos", que se venden con los nombres
45 comerciales ECOFLEX y EASTAR BIO, respectivamente. Bayer ha desarrollado poliesteramidas con el nombre comercial BAK. DuPont ha desarrollado BIOMAX, un polietileno tereftalato modificado (PET). Cargill-Dow ha vendido una gran variedad de biopolímeros a base de ácido poliláctico (PLA). Monsanto desarrolló, pero posteriormente detuvo, la fabricación de una clase de polímeros conocidos como polihidroxicanoatos (PHA), que incluyen polihidroxibutiratos (PHB), polihidroxicvaleratos (PHV), y copolímeros de polihidroxibutirato-hidroxicvalerato (PHBV). Union Carbide fabrica policaprolactona (PCL) con el nombre comercial TONE.

Cada uno de los biopolímeros anteriores tiene propiedades, ventajas y debilidades únicas. Por ejemplo, biopolímeros tales como BIOMAX, BAK, PHB y PLA tienden a ser fuertes, pero también bastante rígidos o incluso frágiles. Esto los convierte en malos candidatos cuando se desea láminas o películas flexibles, tales como para su
55 uso en la fabricación de envoltorios, bolsas y otros materiales de empaquetamiento que requieren una buena capacidad para doblarse y plegarse. En el caso de BIOMAX, DuPont en la actualidad no ofrece las especificaciones o condiciones adecuadas para el soplado de películas, lo que indica que actualmente se cree que las películas no se pueden soplar a partir de BIOMAX.

5 Por otro lado, biopolímeros tales como PCL, ECOFLEX y EASTAR BIO son muchas veces más flexibles en comparación con los biopolímeros más rígidos recién descritos. Sin embargo, tienen puntos de fusión relativamente bajos de manera que tienden a auto-adherirse cuando están recién procesados y/o se exponen al calor. A pesar de que se pueden soplar fácilmente en películas, dichas películas son difíciles de procesar a gran escala debido a que tienden a auto-adherirse cuando se enrollan en bobinas, que normalmente es lo que se requiere para su venta y transporte a otros lugares y empresas. Para impedir la auto-adhesión (o "bloqueo") de dichas películas, normalmente es necesario incorporar sílice u otros agentes de carga.

10 Otro criterio importante para las láminas y películas utilizadas en el empaquetamiento es la estabilidad a la temperatura. La "estabilidad a la temperatura" es la capacidad para mantener las propiedades deseadas incluso cuando se exponen a temperaturas elevadas o reducidas, o a un gran intervalo de temperaturas, que se puede dar durante el envío o el almacenamiento. Por ejemplo, muchos de los biopolímeros más flexibles tienden a volverse blandos y pegajosos si se calientan significativamente por encima de temperatura ambiente, comprometiendo así su capacidad para mantener sus propiedades de empaquetamiento deseadas. Otros polímeros se pueden volver rígidos y frágiles tras enfriarse significativamente por debajo del punto de congelación (es decir, 0 °C). Así, un único homopolímero o copolímero puede no tener por sí mismo una estabilidad suficiente en un amplio intervalo de temperaturas.

20 En el caso del empaquetamiento de alimentos, tales como carnes refrigeradas o alimentos rápidos, los materiales de empaquetamiento pueden estar sometidos a temperaturas que fluctúan enormemente, estando expuestos con frecuencia a cambios bruscos de temperatura. Un biopolímero que puede ser perfectamente adecuado a temperatura ambiente, por ejemplo, se puede volver completamente inadecuado cuando se utiliza para envolver alimentos calientes, en particular alimentos que emiten cantidades significativas de vapor o vapor de agua caliente. En el caso de las carnes, un envoltorio que puede ser adecuado cuando se utiliza a temperatura ambiente o inferior, tal como a temperaturas de refrigeración o de congelación, puede volverse blando y pegajoso durante la descongelación de la carne en el microondas. Naturalmente, en general será inaceptable que un biopolímero se funda o se adhiera a la carne o a la comida rápida que se ha de servir, a menos que por alguna razón la persona sí quiera consumir el biopolímero.

25 En vista de lo anterior, sería un avance en la técnica proporcionar polímeros biodegradables que se puedan conformar fácilmente en láminas y películas y que tengan las propiedades de resistencia y flexibilidad adecuadas para su utilización como materiales de empaquetamiento.

30 En particular, sería un avance en materia de empaquetamiento proporcionar polímeros biodegradables mejorados que se puedan conformar fácilmente en láminas y películas y que se pueden doblar, sellar o manipularse de otra forma con el fin de encerrar y sellar de una manera fiable un sustrato contenido en ellas.

35 Sería un avance adicional en la técnica proporcionar polímeros biodegradables mejorados que se puedan conformar fácilmente en láminas y películas que tengan una flexibilidad suficiente al tiempo que se evitan o se minimizan problemas tales como la auto-adhesión no deseada.

Sería un avance más en la materia proporcionar polímeros biodegradables mejorados que se puedan conformar fácilmente en láminas y películas que tengan una estabilidad incrementada a la temperatura en un intervalo amplio de temperaturas en comparación con los biopolímeros existentes.

Dichos biopolímeros mejorados se desvelan y se reivindican en el presente documento.

40 El documento EP 0980894 describe una composición de resina basada en ácido poliláctico compuesta de un principio de elevado peso molecular (A) que comprende ácido poliláctico (a1) y un poliéster alifático (B), y una película, en particular una película de inflado, preparada a partir de la composición de resina. La película que comprende la composición de resina a base de ácido poliláctico de la invención es biodegradable y es excelente en cuanto a la flexibilidad y resistencia al bloqueo de la película y la exudación de plastificador, no presenta anisotropía en resistencia al desgarro, y se puede utilizar de forma conveniente para una multi-película agrícola y una bolsa de basura. Cuando la película de la invención se utiliza para envolver comida, la película impide el crecimiento de hongos y la contaminación de color o de olor, y así se puede utilizar de forma conveniente.

50 El documento EP 1090747 describe una tarjeta biodegradable con una elevada cortabilidad, gofrado de letras, resistencia a la tracción, resistencia al impacto, resistencia al calor, etc. cuando se conforma en una tarjeta. Es una tarjeta biodegradable que es un miembro laminado que tiene sobre-capas cuyo componente principal es una composición que comprende el 60-100 % en peso de un ácido poliláctico y el 40-0 % en peso de un poliéster alifático biodegradable que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C o inferior en ambos lados de una capa central cuyo componente principal es una composición que comprende el 40-90 % en peso de un ácido poliláctico y el 60-10 % en peso de un poliéster alifático biodegradable que tiene una temperatura de transición vítrea (Tg) de 0 °C o inferior, caracterizado porque para la capa central y las sobre-capas, las cristalinidades convertidas a partir de las calorías de fusión después de la cristalización de la fracción de ácido poliláctico cuando se incrementa la temperatura, y las calorías de cristalización de la fracción de ácido poliláctico generada debido a la cristalización durante el incremento de la temperatura son de 0,8 o superior y 0,9 o superior, respectivamente.

5 El documento EP 1008629 describe una composición de resina de poliéster biodegradable que comprende una resina de poliéster alifática, una policaprolactona, y aditivos inorgánicos, en la que la relación de la resina de poliéster alifática con respecto a la policaprolactona es de 100 partes en peso/1-200 partes en peso y, la relación de la cantidad total de resina de poliéster alifática y la policaprolactona con respecto a los aditivos inorgánicos es del 95-50 % en peso/5-50 % en peso.

10 El documento JP 11116788 describe una composición de resina que tiene blandura y resistencia al calor mediante la mezcla de un componente de elevado peso molecular que comprende ácido poliláctico y un poliéster alifático biodegradable en una relación específica con una cantidad específica de un plastificador biodegradable. Esta composición que contiene 100 partes en peso del componente polimérico que comprende el 90-50 % en peso de ácido poliláctico y el 10-50 % en peso de poliéster biodegradable que tiene un punto de fusión de 80-250 °C, 5-25 partes en peso de plastificador biodegradable, y si es necesario, un agente de carga inorgánico (por ejemplo, sílice), un lubricante (por ejemplo, una carboxamida alifática), un antioxidante, un estabilizador térmico, un absorbente ultravioleta, etc., se puede conformar en una película que tiene un espesor de 5-1000 mm, y tiene un módulo elástico de 2000-10.000 kgf/cm² y una temperatura de resistencia térmica de 60-120 °C. El poliéster alifático biodegradable tiene un peso molecular medio en peso de 10.000-1.000.000, y ejemplos del mismo son polietileno oxalato y polibutileno succinato. El plastificador biodegradable se selecciona entre triacetileno, acetiltributil citrato, dibutil sebacato, etc.

20 El documento WO 0214430 describe una mezcla polimérica biodegradable, que se puede producir mediante extrusión y contiene al menos un poliéster parcialmente aromático, así como bloques aromáticos y alifáticos. Al menos el 10 % en peso de esta mezcla polimérica con el poliéster parcialmente aromático contiene un poliéster alifático a base de al menos un ácido hidrocarboxílico y/o al menos una lactona, siendo la temperatura de transición vítrea (Tg) del poliéster alifático de al menos 50 °C. Esta mezcla polimérica no incluye de forma ventajosa ningún agente plastificante y, además, comprende materiales de regeneración.

25 El documento US 6096809 describe una mezcla polimérica biológicamente degradable que contiene al menos un biopolímero de almidón fabricado de materias primas renovables, un plastificador, y un polímero seleccionado entre los siguientes materiales: un poliéster aromático; un copolímero de poliéster con bloques tanto alifáticos como aromáticos; una poliesteramida; un poliglicol; un poliéster uretano; y/o mezclas de estos componentes.

Sumario de la invención

30 La presente invención engloba mezclas poliméricas biodegradables que tienen unas propiedades mejoradas de resistencia, flexibilidad, elongación y estabilidad a la temperatura. Dichas mezclas poliméricas se pueden extrudir, soplar o conformar de otra manera en láminas y películas para su utilización en una amplia variedad de materiales de empaquetamiento, tales como envoltorios, bolsas, fundas, y recubrimientos laminados.

35 La invención consigue las mejoras anteriores al mezclar al menos un biopolímero que tiene una rigidez relativamente elevada con al menos un biopolímero que tiene una flexibilidad relativamente elevada. Por ejemplo, se ha encontrado que una mezcla que contiene un polímero BIOMAX relativamente rígido, un PET modificado vendido por DuPont, y el polímero ECOFLEX relativamente blando o flexible, un copolímero alifático-aromático vendido por BASF, producen mezclas que han demostrado tener unas propiedades de resistencia y elongación que son superiores a cualquiera de los biopolímeros tomados individualmente. Así, la presente invención ha conseguido un efecto sinérgico sorprendente con la mezcla de estos dos biopolímeros.

40 BIOMAX se caracteriza por tener una temperatura de transición vítrea relativamente elevada y es muy cristalino a temperatura ambiente. Así, BIOMAX tiende a ser bastante rígido o frágil cuando se conforma en películas o láminas. También tiene una mala elongación o elasticidad. ECOFLEX, por otra parte, se caracteriza por tener una temperatura de transición vítrea relativamente baja y es relativamente amorfo o no cristalino a temperatura ambiente, todo ello que contribuye a una blandura, elasticidad y elongación elevada notables de ECOFLEX. Incluso así, los inventores han descubierto el sorprendente resultado de que diversas mezclas de BIOMAX y ECOFLEX sí exhiben una mayor elongación que el propio ECOFLEX, así como una mayor tensión de rotura en comparación con BIOMAX o ECOFLEX por sí mismos.

50 Se ha considerado otras mezclas poliméricas, tales como una mezcla de ECOFLEX, PLA y un almidón termoplásticamente procesable (TPS) y una mezcla de BAK y TPS. En cada caso, la mezcla de un biopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea relativamente baja con un biopolímero que tiene una temperatura de transición vítrea relativamente elevada ha producido mezclas poliméricas que, en muchos casos, presentan las características deseadas de cada uno de los polímeros por sí mismos, exhibiendo en algunos casos propiedades incluso superiores, al tiempo que disminuyen o minimizan las propiedades negativas de cada polímero por sí mismo.

55 En general, aquellos biopolímeros que se puedan caracterizar como generalmente "rígidos" o menos flexibles incluyen los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C aproximadamente, mientras que los biopolímeros que se pueden caracterizar generosamente como "flexibles" incluyen los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C aproximadamente. Los biopolímeros rígidos preferentemente tendrán una temperatura de transición vítrea superior a 20 °C aproximadamente, más preferentemente superior a 30

°C aproximadamente, y lo más preferentemente superior a 40 °C aproximadamente. Los biopolímeros flexibles preferentemente tendrán una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C aproximadamente, más preferentemente inferior a -20 °C aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a -30 °C aproximadamente.

5 Además, los polímeros "rígidos" en general son más cristalinos, mientras que los polímeros "flexibles" en general son menos cristalinos y más amorfos.

Los polímeros relativamente rígidos, caracterizados como aquellos polímeros que en general tienen una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C aproximadamente, preferentemente tendrán una concentración en un intervalo del 50 % aproximadamente al 98 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo del 80 % aproximadamente al 95 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

10 Los polímeros relativamente blandos, caracterizados como aquellos polímeros que en general tienen una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C aproximadamente, preferentemente tendrán una concentración en un intervalo del 2 % aproximadamente al 50 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo del 5 % aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

15 Los biopolímeros dentro del alcance de la presente invención normalmente son poliésteres o poliesteramidas sintéticos. No obstante, también está dentro del alcance de la invención incluir una variedad de polímeros naturales y sus derivados, tales como polímeros y derivados procedentes del almidón, la celulosa, y otros polisacáridos y proteínas. También está dentro del alcance de la presente invención incorporar agentes de carga inorgánicos con el fin de reducir la auto-adhesión, reducir los costes, e incrementar el módulo de elasticidad (módulo de Young) de las mezclas poliméricas. Además, se pueden utilizar una amplia variedad de plastificadores con el fin de conferir las propiedades de ablandamiento y elongación deseadas.

20 En el caso de láminas o películas destinadas a su utilización como "envoltorios", dichos envoltorios que se utilizan para encerrar carnes, otros artículos alimentarios perecederos, y en especial artículos de comida rápida (por ejemplo, sándwiches, hamburguesas y postres), puede ser deseable proporcionar láminas y películas que tengan unas buenas propiedades de "pliegue muerto" de forma que una vez plegado, envuelto o manipulado de otra forma en una orientación deseada, dicho envoltorio tenderá a mantener su orientación de manera que no se desdobra o se despliega de forma espontánea, tal y como ocurre con una gran cantidad de láminas y películas de plástico (por ejemplo, el polietileno). Con el fin de mejorar las propiedades de pliegue muerto de láminas y películas producidas a partir de ellas, las mezclas de biopolímeros (que opcionalmente incluyen agentes de carga) pueden estar diseñadas de manera que produzcan películas que tienen un módulo de Young relativamente elevado, preferentemente superior a 100 MPa aproximadamente, más preferentemente superior a 150 MPa, y lo más preferentemente superior a 200 MPa aproximadamente. En general, el incremento de la concentración del biopolímero rígido tenderá a incrementar el módulo de Young.

25 Como se ha descrito anteriormente, la inclusión de un agente de carga inorgánico es otro modo de incrementar el módulo de Young. Así, se ha encontrado que la adición de cantidades significativas de un agente de carga inorgánico, tal como superior al 5 % en peso aproximadamente, preferentemente superior al 10 % en peso aproximadamente, mejora las propiedades de pliegue muerto de láminas y películas fabricadas a partir de dichas mezclas poliméricas.

30 Otro modo de incrementar las propiedades de pliegue muerto es incrementar la "sensación de volumen en mano" de una lámina, que se consigue al alterar la naturaleza generalmente plana de la lámina o película. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante gofrado, encrespado, acolchado o texturizado de la lámina de otro modo para que así tenga una serie de crestas y valles en lugar de ser simplemente una lámina plana. Esto se puede conseguir, por ejemplo, pasando la lámina o película a través de un par de rodillos moleteados o de otro tipo de engofrado. Dicho texturizado incrementa la capacidad de la lámina para adoptar y mantener un pliegue, mejorando así las propiedades de pliegue muerto de la lámina.

35 Por último, otra ventaja importante de utilizar biopolímeros en la fabricación de envoltorios es que los biopolímeros en general son capaces de aceptar y retener una impresión de manera mucho más fácil que los plásticos y papeles encerados convencionales. Muchos plásticos y ceras son muy hidrófobos y su superficie se debe oxidar con el fin de proporcionar una superficie químicamente receptiva sobre la cual se pueda adherir la tinta. Los biopolímeros, por otra parte, normalmente incluyen restos que contienen oxígeno, tales como grupos éster o amida, a los cuales se pueden adherir fácilmente las tintas.

40 Estas y otras características de la presente invención serán mucho más evidentes a partir de la siguiente descripción y las reivindicaciones anexas, o se pueden aprender mediante la puesta en práctica de la invención como se expone a continuación.

Breve descripción de los dibujos

45 Con el fin de exponer la forma en la que se obtienen las ventajas de la invención anteriormente mencionadas, y otras, se dará una descripción más particular de la invención descrita brevemente más arriba en referencia a una de sus realizaciones específicas que se ilustra en los dibujos anexas. Entendiendo que estos dibujos representan sólo

una realización típica de la invención y por tanto no se deben considerar como una limitación de su alcance, la invención se describirá y se explicará con detalles y especificidades adicionales mediante la utilización de los dibujos acompañantes en los que:

5 La Figura 1 es una gráfica del porcentaje de elongación hasta rotura frente a la velocidad de deformación aplicada para diversas películas de polímero puro y mezclas.

La Figura 2 es una gráfica del porcentaje de elongación de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros frente a la concentración de ECOFLEX en las películas a una velocidad de deformación fija de 500 mm/min.

10 La Figura 3 es una gráfica del porcentaje de elongación de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros frente a la concentración de ECOFLEX en las películas a una velocidad de deformación fija de 1000 mm/min.

La Figura 4 es una gráfica de la tensión de rotura frente a la velocidad de deformación aplicada para diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros.

15 La Figura 5 es una gráfica de la tensión de rotura de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros frente a la concentración de ECOFLEX en las películas a una velocidad de deformación fija de 500 mm/min.

La Figura 6 es una gráfica de la tensión de rotura de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros frente a la concentración de ECOFLEX en las películas a una velocidad de deformación fija de 1000 mm/min.

20 La Figura 7 es una gráfica de los Coeficientes de Permeabilidad del Vapor de Agua (CPVA) de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros en función de la concentración de ECOFLEX en las películas, y una línea de tendencia estimada basada en el CPVA más bajo medido para una película de ECOFLEX puro de $7,79 \times 10^{-3}$ g·cm/m²/d/mm de Hg.

25 La Figura 8 es una gráfica de los Coeficientes de Permeabilidad del Vapor de Agua (CPVA) de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros en función de la concentración de ECOFLEX en las películas, y una línea de tendencia estimada basada en el CPVA más alto medido para una película de ECOFLEX puro de 42×10^{-3} g·cm/m²/d/mm de Hg.

La Figura 9 es una gráfica del módulo de diversas películas de polímero puro y mezclas de polímeros frente a la concentración de ECOFLEX en las películas.

30 **Descripción detallada de las realizaciones preferidas**

I. Introducción

35 La presente invención se refiere a mezclas de polímeros biodegradables que tienen propiedades enormemente mejoradas en comparación con homopolímeros y copolímeros biodegradables sin mezclar. Dichas propiedades incluyen una resistencia, flexibilidad, elongación y estabilidad a la temperatura mejoradas. Además, dichas mezclas son superiores a plásticos convencionales, que adolecen de su incapacidad para degradarse cuando se desechan al medio ambiente, que no se pueden imprimir fácilmente en ausencia de un tratamiento especial, y que en general tienen unas más propiedades de pliegue muerto.

40 Las mezclas poliméricas de acuerdo con la invención incluyen al menos un biopolímero que tiene una rigidez relativamente elevada y al menos un biopolímero que tiene una flexibilidad relativamente elevada. Cuando se mezclan juntos en las proporciones correctas, es posible obtener las propiedades beneficiosas de cada polímero al tiempo que se compensan o se eliminan las propiedades negativas de cada polímero cuando se utilizan por separado para fabricar películas y láminas. Las mezclas poliméricas de la invención se pueden extrudir, soplar o conformar de otra manera en láminas y películas para su utilización en una amplia variedad de materiales de empaquetamiento, tales como envoltorios, bolsas, fundas, y recubrimientos laminados. Al mezclar un polímero 45 relativamente rígido con un polímero relativamente flexible, los inventores han descubierto que, en algunos casos, las propiedades beneficiosas de la mezcla en realidad superan las propiedades deseables de cada polímero cuando se utilizan individualmente. Así, se ha demostrado el resultado sorprendente de un efecto sinérgico inesperado.

50 Los biopolímeros dentro del alcance de la presente invención normalmente incluyen poliésteres y poliesteramidas sintéticos, pero también pueden incluir una variedad de polímeros naturales y sus derivados, tales como polímeros y derivados de almidón, celulosa, y otros polisacáridos y proteínas. Para mejorar las propiedades de pliegue muerto, reducir los costes y disminuir la auto-adhesión se pueden incorporar agentes de carga inorgánicos. Para conferir propiedades de ablandamiento y elongación deseadas se pueden añadir plastificadores. Las láminas y películas se pueden gofrar, encrespar, acolchar o texturizar de otra forma para mejorar la sensación de volumen en mano y el pliegue muerto. Son capaces de aceptar y retener una impresión de manera mucho más fácil que los plásticos y papeles encerados convencionales debido a que normalmente incluyen restos que contienen oxígeno, tales como 55 grupos éster o amida, a los cuales se pueden adherir fácilmente las tintas.

II. Polímeros biodegradables

Los polímeros dentro del alcance de la presente invención incluyen polímeros que se degradan mediante la acción de organismos vivos. Dichos polímeros incluyen una serie de polímeros sintéticos, tales como poliésteres,

poliesteramidas, policarbonatos y similares. Las reacciones de biodegradación normalmente están catalizadas por enzimas y en general se producen en medio acuoso. Las macromoléculas naturales que contienen uniones hidrolizables, tales como proteínas, celulosa y almidón, en general son susceptibles a la biodegradación por parte de las enzimas hidrolíticas de microorganismos. No obstante, unos pocos polímeros fabricados por el hombre también son biodegradables. El carácter hidrófilo/hidrófobo de los polímeros afecta enormemente a su biodegradabilidad, siendo los polímeros más polares, como norma general, los más fácilmente biodegradables. Otras características importantes de los polímeros que afectan a la biodegradabilidad incluyen la cristalinidad y la flexibilidad de la cadena.

A pesar de poderse biodegradar, con frecuencia es importante que un polímero o una mezcla polimérica presenten ciertas propiedades físicas, tales como rigidez, flexibilidad, resistencia al agua, resistencia, elongación, estabilidad a la temperatura, o permeabilidad a gases. La aplicación prevista de una mezcla polimérica particular con frecuencia dictará qué propiedades son necesarias con el fin de que una mezcla polimérica particular, o de un artículo fabricado a partir de la misma, presente los criterios de comportamiento deseados. En el caso de láminas y películas adecuadas para su utilización como materiales de empaquetamiento, los criterios de comportamiento deseados pueden incluir la elongación, pliegue muerto, resistencia, aptitud para su impresión, impermeabilidad a líquidos, transpirabilidad, estabilidad a la temperatura, y similares.

Debido al número limitado de polímeros biodegradables con frecuencia es difícil, o incluso imposible, identificar un único polímero o copolímero que cumpla con todos o incluso la mayoría de los criterios de comportamiento deseados para una aplicación dada. Esto es particularmente cierto en el área de los materiales de empaquetamiento. Los polímeros que tienen una elevada temperatura de transición vítrea (T_g) son, o muy difíciles de conformar mediante soplado en películas a gran escala o, al menos, tienden a ser muy frágiles para su uso como material de empaquetamiento tal como un envoltorio. Por otra parte, los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea muy baja también normalmente también tienen unos puntos de ablandamiento y/o fusión relativamente bajos, lo que hace que la producción en masa de láminas o películas sin la tendencia al bloqueo, o auto-adhesión sea muy difícil. Además, dichas láminas o películas pueden carecer de las suficientes propiedades de resistencia, barrera al vapor de agua y/o módulo para que sean adecuadas en ciertas aplicaciones, tales como la fabricación de envoltorios o recubrimientos laminados.

Por estas y otras razones, los polímeros biodegradables han tenido muy poco uso en el área de materiales de empaquetamiento, en particular en el campo de los envoltorios. No obstante, los inventores han descubierto que se pueden obtener láminas y películas adecuadas para la fabricación de envoltorios y otros materiales de empaquetamiento al mezclar uno o más polímeros "rígidos", o de una temperatura de transición vítrea elevada, con uno o más polímeros "blandos", o de una temperatura de transición vítrea baja.

A. Polímeros rígidos

Aunque la distinción entre polímeros "rígidos" y "blandos" puede ser algo arbitraria, dicha clasificación es útil a la hora de determinar qué polímeros se mezclan con el fin de obtener una mezcla polimérica que tenga los criterios de comportamiento deseados, en particular cuando el objetivo es fabricar una película o lámina adecuada para su utilización como recubrimiento laminado, tales como en artículos moldeados fabricados de almidón u otros materiales sensibles a la humedad, o en forma de envoltorio u otro material de empaquetamiento.

En general, los biopolímeros que se pueden caracterizar como "rígidos", o menos flexibles, normalmente incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C aproximadamente. Los biopolímeros rígidos dentro del alcance de la invención preferentemente tendrán una temperatura de transición vítrea superior a 20 °C aproximadamente, más preferentemente superior a 30 °C aproximadamente, y lo más preferentemente superior a 40 °C aproximadamente. Los intervalos anteriores tratan de tener en cuenta que la "temperatura de transición vítrea" no siempre es una temperatura discreta sino, con frecuencia, un intervalo de temperaturas dentro del cual el polímero pasa de ser un material vidrioso y más frágil a ser un material más blando y más flexible.

La temperatura de transición vítrea se debe distinguir del punto de fusión de un polímero, en el cual o más allá del cual un polímero termoplástico se convierte en plástico y deformable sin una ruptura significativa. Aunque con frecuencia existe una correlación positiva entre la temperatura de transición vítrea (T_g) de un polímero y su punto de fusión (T_f), no es estrictamente el caso con todos los polímeros. En algunos casos la diferencia entre la T_g y la T_f puede ser grande. En otros casos puede ser relativamente pequeña. No obstante, en general se da el caso que el punto de fusión de un polímero más rígido normalmente será superior al punto de fusión de un polímero más blando.

Los biopolímeros "rígidos" preferidos dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, polietileno tereftalato modificado (tales como aquellos fabricados por DuPont), poliesteramidas (tales como aquellas fabricadas por Bayer), polímeros a base de ácido poliláctico (tales como aquellos fabricados por Cargill-Dow Polymers y Dianippon Ink), terpolímeros basados en ácido poliláctico, ácido poliglicólico y policaprolactona (tales como aquellos fabricados por Mitsui Chemicals), polialquilen carbonatos (tales como polietileno carbonato fabricado por PAC Polymers), y polihidroxibutirato.

Un biopolímero rígido particularmente preferido dentro del alcance de la invención incluye una serie de polímeros de polietileno tereftalato modificado (PET) fabricados por DuPont, y que se venden con el nombre comercial BIOMAX. Los polímeros de PET modificados de DuPont se describen con mayor detalle en la patente de EE.UU. N° 5.053.482 de Tietz, la patente de EE.UU. N° 5.097.004 de gallagher y col., la patente de EE.UU. N° 5.097.005 de Tietz, la
 5 patente de EE.UU. N° 5.171.308 de gallagher y col., la patente de EE.UU. N° 5.219.646 de gallagher y col., y la patente de EE.UU. N° 5.295.985 de Romesser y col. Con el propósito de divulgar polímeros "rígidos" adecuados que se pueden utilizar en la fabricación de mezclas de polímeros de acuerdo con la presente invención, las patentes anteriores se desvelan en el presente documento por referencia específica.

En general, los polímeros de PET modificados de DuPont pueden caracterizarse como polímeros que comprenden
 10 unidades alternas de tereftalato y un constituyente alifático, con el constituyente alifático que comprende una distribución estadística de dos o más unidades alifáticas diferentes derivadas de dos o más dioles diferentes, tales como etilenglicol, dietilenglicol, óxido de trietileno, polietilenglicol, alcanodiolos inferiores, tanto ramificados como no ramificados, y derivados de los anteriores. Una fracción de las unidades alifáticas también puede proceder de un diácido alifático, tal como ácido adípico. Además, un pequeño porcentaje de los grupos fenileno dentro de las
 15 unidades de repetición tereftalato están sulfonados y neutralizados con una base de un metal alcalino o un metal alcalino-térreo. Tanto la fracción alifática del polímero de PET modificado como la cantidad estadísticamente significativa de unidades de tereftalato sulfonadas contribuyen significativamente a la biodegradabilidad del polímero BIOMAX.

Algunas calidades BIOMAX de los polímeros tienen un punto de fusión de 200-208 °C y una temperatura de transición vítrea de 40-60 °C. El BIOMAX 6926 es una de esas calidades. Es un polímero relativamente fuerte y rígido y, cuando se mezcla con un polímero más blando, produce láminas y películas excelentes adecuadas para envoltorios y otros materiales de empaquetamiento.

Otro polímero rígido que se puede utilizar en la fabricación de las mezclas poliméricas de acuerdo con la presente invención incluye el ácido poliláctico (PLA). El PLA es un material termoplástico fuerte que se puede moldear por
 25 inyección, extrudir, termoformar, o utilizar en forma de fibras hiladas o sopladas en estado fundido para producir productos no entretejidos. Estos polímeros tuvieron su primera aplicación comercial en suturas médicas en 1970. Los polímeros superiores de ácido láctico ($M_n = 50.000-110.000$) son termoplásticos fuertes con los que se pueden fabricar productos útiles que pueden ser descompuestos por las bacterias comunes del suelo. Las posibles aplicaciones del PLA incluyen recubrimientos de papel para envases (cartones para alimentos y bebidas), espumas
 30 plásticas para comida rápida, recipientes aptos para el microondas, y otros productos de consumo tales como pañales desechables o bolsas para residuos de jardinería. El PLA puede ser un homopolímero o puede estar copolimerizado con glicóidos, lactonas u otros monómeros. Una característica particularmente atractiva de los polímeros a base de PLA es que proceden de productos agrícolas renovables.

Debido a que el ácido láctico es difícil de polimerizar directamente en polímeros superiores en una sola etapa a
 35 escala comercial, la mayoría de empresas utilizan un proceso en dos etapas. En primer lugar el ácido láctico se oligomeriza en una cadena lineal con un peso molecular inferior a 3000 con la retirada de agua. A continuación el oligómero se despolimeriza a lactido, que es un dímero cíclico que consiste en dos moléculas de ácido láctico condensadas. El anillo de seis miembros se purifica y se somete a una polimerización con apertura del anillo para producir ácido poliláctico con un peso molecular de 50.000-110.000.

Debido a que el ácido láctico tiene un átomo de carbono α -simétrico, existe en varias formas isoméricas. El ácido
 40 láctico más demandado habitualmente a nivel comercial contiene partes iguales de L-(+)-láctico y ácido D-(-)-ácido láctico y por lo tanto es ópticamente inactivo, sin poder de rotación. La mezcla racémica se denomina ácido DL-láctico.

El ácido poliláctico normalmente tiene una temperatura de transición vítrea de 59 °C aproximadamente y un punto de
 45 fusión de 178 °C aproximadamente. Tiene una baja elongación y es bastante duro.

Otro polímero rígido que se puede utilizar en las mezclas poliméricas de la invención se conoce como CPLA, que es un derivado del PLA y está comercializado por Dianippon Ink. Hay dos clases de CPLA a la venta y se denominan "CPLA duro" y "CPLA blando", los dos que son polímeros "rígidos" según se ha definido el término en el presente
 50 documento. El CPLA duro tiene una temperatura de transición vítrea de 60 °C, mientras que el CPLA blando tiene una temperatura de transición vítrea de 51 °C.

Bayer Corporation fabrica poliesteramidas comercializadas con el nombre BAK. Una forma de BAK se prepara a partir de ácido adípico, 1,4-butanodiol y ácido 6-aminocaproico. El BAK 1095, una poliesteramida que tiene un M_n de 22.700 y un M_w de 69.700 y que contiene constituyentes aromáticos, tiene un punto de fusión de 125 °C. El BAK 2195 tiene un punto de fusión de 175 °C. Aunque las temperaturas de transición vítrea de BAK 1095 y BAK 2195 son difíciles de medir, debido a que BAK parece comportarse como un polímero rígido en el sentido de que se
 55 pueden obtener propiedades mejoradas con la mezcla de BAK con un polímero blando, los inventores creen que la temperatura de transición vítrea de los polímeros BAK es esencialmente de al menos 10 °C aproximadamente.

Mitsui Chemicals, Inc. fabrica un terpolímero que incluye unidades derivadas de poliláctido, poliglicólido y policaprolactona que se han condensado conjuntamente. Así, este polímero es un polímero alifático y se puede caracterizar como un terpolímero PLA/PGA/PCL. Hay disponibles tres calidades de este polímero, H100J, S 100 y T100. Se ha determinado que la calidad H100J del terpolímero PLA/PGA/PCL tiene una temperatura de transición vítrea de 74 °C y un punto de fusión de 173 °C.

PAC Polymers Inc. fabrica polietilén carbonato (PEC) que tiene un intervalo de temperaturas de transición vítrea de 10-28 °C. El PEC es un polímero rígido para los propósitos de fabricación de mezclas de polímero de acuerdo con la presente invención.

B. Polímeros blandos

En general, aquellos polímeros que se pueden caracterizar como "blandos", o menos rígidos, normalmente incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C aproximadamente, más preferentemente inferior a -20 °C aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a -30 °C aproximadamente. Los intervalos anteriores tratan de tener en cuenta que las "temperaturas de transición vítrea" de polímeros "blandos" no siempre son temperaturas discretas, sino que con frecuencia son intervalos de temperaturas.

Los biopolímeros "blandos" preferidos dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, copoliésteres alifáticos-aromáticos (tales como aquellos fabricados por BASF y Eastman Chemical), poliésteres alifáticos que incluyen unidades de repetición que tienen al menos 5 átomos de carbono, por ejemplo, polihidroxivalerato, copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato y policaprolactona (tales como aquellos fabricados por Daicel Chemical, Monsanto, Solvay, y Union Carbide), y polímeros alifáticos a base de succinato, por ejemplo, polibutilén succinato (PBS), polibutilén succinato adipato (PB-SA), y polietilén succinato (PES) (tales como aquellos fabricados por Showa High Polymer).

La patente de EE.UU. N° 5.817.721 de Warzelhan y col., y asignada a BASF, divulga una serie de copoliésteres alifáticos-aromáticos dentro del alcance de la invención. Del mismo modo, cada una de las patentes de EE.UU. N° 5.292.783, 5.446.079, 5.559.171, 5.580.911, 5.599.858 y 5.900.322, todas de Buchanan y col. y asignadas a Batman Chemical, desvelan copoliésteres alifáticos-aromáticos dentro del alcance de la invención. Para el propósito de divulgar polímeros "blandos" dentro del alcance de la invención, las patentes anteriores se incorporan en el presente documento por referencia específica.

Un polímero "blando" preferido que se puede utilizar en la fabricación de las mezclas poliméricas de la invención incluyen copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF y vendido con el nombre comercial ECOFLEX. Los copoliésteres alifáticos-aromáticos fabricados por BASF comprenden un copoliéster estadístico derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico, y dimetiltereftalato (DMT). En algunos casos, como alargador de la cadena se utiliza un diisocianato.

La copolimerización de monómeros alifáticos con monómeros aromáticos tales como el ácido tereftálico (o derivados de diéster tales como DMT) es una manera de mejorar las propiedades de comportamiento de los poliésteres alifáticos. No obstante, dentro de la industria se han planteado cuestiones relativas a la completa biodegradabilidad de los copoliésteres alifáticos-aromáticos debido a que copoliésteres aromáticos tales como el PET son resistentes al ataque microbiano. No obstante, los investigadores han descubierto que los copoliésteres alifáticos-aromáticos sí son biodegradables y que la biodegradabilidad de estos copoliésteres está relacionada con la longitud de la secuencia aromática. Los copoliésteres en bloque con secuencias aromáticas relativamente largas no son degradados rápidamente por los microorganismos. El espesor de la película también es un factor, en donde las películas más espesa se degradan más lentamente debido a su menor relación de superficie a volumen. El polímero vendido actualmente con el nombre ECOFLEX por BASF tiene una temperatura de transición vítrea de -33 °C y un intervalo de fusión de 105-115 °C.

Otro copoliéster alifático-aromático "blando" lo fabrica Eastman Chemical Company y se vende con el nombre comercial EASTAR BIO. El copoliéster alifático-aromático fabricado por Eastman es un copolímero aleatorio derivado de 1,4-butanodiol, ácido adípico, y dimetiltereftalato (DMT). Una calidad particular de EASTAR BIO, conocido como EASTAR BIO 14766, tiene una temperatura de transición vítrea de -33 °C y un punto de fusión de 112 °C. Tiene una resistencia a la tracción hasta rotura en la dirección de la máquina de 19 MPa, una elongación hasta rotura del 600 %, y un módulo de elasticidad en tracción de 97 MPa (tangente). Tiene una resistencia al desgarro Elmendorf de 282 g.

La policaprolactona (PCL) es un poliéster alifático biodegradable que tiene un punto de fusión relativamente bajo y una temperatura de transición vítrea muy baja. Se denomina así porque se forma mediante la polimerización de ϵ -caprolactona. La temperatura de transición vítrea de la PCL es de -60 °C y el punto de fusión es de sólo 60 °C. Debido a esto, la PCL y otros poliésteres alifáticos similares con bajos puntos de fusión son difíciles de procesar mediante técnicas convencionales tales como el soplado de película y el moldeo por soplado. Las películas fabricadas de PCL son pegajosas según se extruden y tienen una baja resistencia a la fusión por encima de 130 °C. Además, la lenta cristalización de este polímero hace que las propiedades varíen con el tiempo. La mezcla de PCL con otros polímeros mejora la procesabilidad de la PCL. Una PCL común es TONE, fabricada por Union Carbide.

Otros fabricantes de PCL incluyen Daicel Chemical, Ltd. y Solvay.

La ϵ -caprolactona es un compuesto anular de siete miembros que se caracteriza por su reactividad. La escisión normalmente tiene lugar en el grupo carbonilo. La ϵ -caprolactona normalmente se fabrica a partir de ciclohexanona mediante un proceso de peroxidación. La PCL es un poliéster fabricado mediante la polimerización de ϵ -caprolactona. La PCL de mayor peso molecular se puede preparar con la acción de una amplia variedad de catalizadores, tales como alquilos de aluminio, composiciones organometálicas, tales como alquilos de metales del grupo Ia, IIa, IIb, o IIIa, reactivos de Grignard, dialquilos de metales del grupo II, amidas o alquilamidas de calcio u otro metal, productos de reacción de hexamoniatos de metales alcalino-térreos, óxidos alcalinos y acetonitrilo, trialcóxidos de aluminio, hidruros alcalino-térreos de aluminio o boro, hidruros de metales alcalinos o alcalino-térreos o metales alcalinos solos. La PCL normalmente se prepara mediante la iniciación con un diol alifático (HO-R-OH), que forma un grupo terminal.

Otro poliéster alifático "blando" que se puede utilizar en la fabricación de las mezclas poliméricas de la invención es el copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato (PHBV), que se fabrica utilizando una fermentación inducida por microbios. Uno de dichos copolímeros de PHBV está fabricado por Monsanto Company y tiene una temperatura de transición vítrea de 0 °C aproximadamente y un punto de fusión de 170 °C aproximadamente.

En el proceso de fermentación para la fabricación de PHBV, una sola especie bacteriana convierte los materiales de la alimentación de maíz y patata en un copolímero de constituyentes polihidroxibutirato y hidroxivalerato. Mediante la manipulación de los materiales de la alimentación, se pueden modificar las proporciones de los dos segmentos poliméricos para preparar materiales de diferentes calidades. Todas las calidades son resistentes a la humedad sin dejar de ser totalmente biodegradables. Los productores mundiales de PHBV son Monsanto, con su producto BIOPOL, y METABOLIX, con sus diferentes calidades de polihidroxialcanoatos (PHA).

Otra clase de poliésteres alifáticos "blandos" está basada en las unidades de repetición succinato tales como polibutilen succinato (PBS), polibutilen succinato adipato (PBSA), y polietilen succinato (PES). Cada uno de estos poliésteres alifáticos a base de succinato está fabricado por Showa High Polymer, Ltd. y se venden con el nombre comercial BIONELLE. El PBS (Bionolle 1001) tiene una temperatura de transición vítrea de -30 °C y un punto de fusión de 114 °C. El PBSA (Bionolle 3001) tiene una temperatura de transición vítrea de -35 °C y un punto de fusión de 95 °C. El PES (Bionolle 6000) tiene una temperatura de transición vítrea de -4 °C y un punto de fusión de 102 °C.

Las aplicaciones objetivo para BIONELLE incluyen películas, láminas, filamentos, productos de espuma moldeada y productos de espuma expandida. BIONELLE es biodegradable en abono, en suelo mojado, en agua con lodos activados, y en agua del mar. El PBSA se degrada rápidamente en un entorno de tipo abono, de forma que es similar a la celulosa, mientras que el PBS se degrada menos rápidamente y es similar a un periódico en términos de biodegradación.

BIONELLE se fabrica según un proceso patentado en dos etapas de preparación de poliésteres alifáticos de succinato con elevados pesos moleculares y propiedades físicas útiles. En una primera etapa, el prepolímero de poliéster alifático terminado en hidroxilo de bajo peso molecular se prepara a partir de un glicol y un ácido dicarboxílico alifático. Esta polimerización está catalizada por un catalizador de titanio tal como titanato de tetraisopropilo, tetraisopropoxi titanio, dibutoxiacetoxi titanio, o titanato de tetrabutilo. En la segunda etapa, el poliéster de elevado peso molecular se prepara haciendo reaccionar un diisocianato, tal como hexametileno diisocianato (HMDI) con un prepolímero de poliéster. El PBS se fabrica haciendo reaccionar en primer lugar el 1,4-butanodiol con ácido succínico en una reacción de condensación para formar un prepolímero y, a continuación hacer reaccionar el prepolímero con HMDI como extensor de la cadena.

El copolímero de PBSA se fabrica condensando en primer lugar 1,4-butanodiol, ácido succínico y ácido adípico para formar un prepolímero y a continuación hacer reaccionar el prepolímero con HMDI como extensor de la cadena.

El homopolímero PES se prepara haciendo reaccionar etilenglicol y ácido succínico y utilizando HMDI o difenilmetano diisocianato como extensor de la cadena.

Los poliésteres alifáticos a base de succinato también son fabricados por Mitsui Toatsu, Nippon Shokubai, Sintéticos Cheil, Eastman Chemical y Sunkyon Industries.

Por último, a pesar de que se sabe que el almidón, tal como el almidón modificado, tiene una temperatura de transición vítrea elevada (es decir, 70-85 °C) y es muy cristalino a temperatura ambiente, ciertas formas del almidón en las que la cristalinidad se ha reducido considerablemente o se ha eliminado por completo tienen temperaturas de transición vítreas muy bajas y pueden constituir, de hecho, polímeros biodegradables "blandos" dentro del alcance de la invención. Por ejemplo, la patente de EE.UU. Nº 5.362.777 de Tomka es una patente histórica y fue el primer intento de fabricar lo que se conoce como almidón termoplásticamente procesable (TPS). El TPS está caracterizado como un polímero de almidón termoplástico formado al mezclar y calentar almidón nativo o modificado en presencia de un plastificador adecuado de elevado punto de ebullición (tal como glicerina y sorbitol) de tal manera que el almidón tiene poca o ninguna cristalinidad, una baja temperatura de transición vítrea, y muy poca agua (menos del 5 %, preferentemente menos del 1 % en peso aproximadamente mientras se encuentra en estado fundido después de la ventilación y antes del acondicionamiento). Cuando se mezclan con polímeros hidrófobos apropiados, tales como

los polímeros rígidos descritos en el presente documento, por ejemplo, poliesteramidas tales como BAK, el TPS puede tener una temperatura de transición vítrea de tan solo -60 °C, y normalmente por debajo de -20 °C aproximadamente.

III. Componentes opcionales

- 5 Hay una serie de componentes opcionales que se pueden incluir dentro de las mezclas poliméricas biodegradables de la presente invención con el fin de conferir propiedades deseadas. Estos incluyen, pero no están limitados a, plastificadores, agentes de carga, polímeros naturales y polímeros no biodegradables.

A. Plastificadores

10 Los plastificadores se pueden añadir con el fin de mejorar el procesamiento, tal como la extrusión y/o soplado de la película, o las propiedades mecánicas finales, en particular de mezclas poliméricas que son relativamente rígidas. Una mezcla polimérica más rígida puede estar impuesta por otros criterios de comportamiento, tales como una elevada estabilidad a la temperatura, resistencia, menor elongación, mayor pliegue muerto, resistencia al "bloqueo" durante y después del procesamiento, y similares. En tales casos, puede ser necesario un plastificador con el fin de permitir que la mezcla polimérica satisfaga ciertos criterios de procesamiento y/o comportamiento.

15 Los plastificadores adecuados dentro del alcance de la invención, en particular cuando se incorporan a una mezcla polimérica que está destinada para su uso en la fabricación de envoltorios y otros materiales de empaquetamiento que entran en contacto con alimentos, preferentemente serán seguros si son consumidos, al menos en pequeñas cantidades.

20 Los plastificadores opcionales que se pueden utilizar de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no están limitados a, aceite de soja, aceite de ricino, Tween 20, Tween 40, Tween 60, Tween 80, Tween 85, monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán, monopalmitato de sorbitán, trioleato de sorbitán, monoestearato de sorbitán, PEG, derivados de PEG, N,N-etilen-bis-estearamida, N,N-etilen-bis-oleamida, plastificadores poliméricos tales como poli(1,6-hexametilen adipato), y otros polímeros compatibles de bajo peso molecular.

B. Agentes de carga sólidos.

25 Los agentes de carga se pueden añadir opcionalmente por diversas razones, incluyendo pero no limitado a, el incremento del módulo de Young, las propiedades de pliegue muerto y la rigidez, y la reducción de los costes y la tendencia de la mezcla polimérica al "bloqueo" o auto-adhesión durante el procesamiento. Ciertos agentes de carga, como las fibras que tienen una relación de aspecto elevada, pueden incrementar la resistencia, la energía de fractura y las propiedades de pliegue muerto de las láminas y películas de acuerdo con la invención. Los agentes de
30 carga de acuerdo con el alcance de la invención en general quedarán englobados dentro de tres clases o categorías: (1) agentes de carga particulados inorgánicos, (2) fibras y (3) agentes de carga orgánicos.

1. Agentes de carga particulados inorgánicos

35 Los términos "partícula" o "agente de carga particulado" se debe interpretar en un sentido amplio que incluye partículas de agente de carga que tienen cualquiera de una variedad de formas y relaciones de aspecto diferentes. En general, las "partículas" son aquellos sólidos que tienen una relación de aspecto (es decir, la relación de la longitud al espesor) inferior a 10:1 aproximadamente. Los sólidos que tienen una relación de aspecto superior a 10:1 aproximadamente se pueden entender mejor como "fibras", término que se define y describe a continuación.

40 Prácticamente se puede incorporar cualquier agente de carga conocido, ya sea inerte o reactivo, a las mezclas poliméricas biodegradables. En general, la adición de un agente de carga inorgánico tenderá a reducir enormemente el coste de la mezcla polimérica resultante. Si se utiliza una cantidad de agente de carga inorgánico relativamente pequeña, los efectos sobre la resistencia de la composición final se verán minimizados, mientras que la adición de una cantidad de agente de carga relativamente grande tenderá a maximizar esos efectos. En aquellos casos en los que la adición del agente de carga inorgánico tienda a detraer un parámetro físico crítico, tal como la resistencia a la tracción con la flexibilidad, sólo debe añadirse suficiente agente de carga para reducir los costes de la composición
45 resultante mientras se mantienen las propiedades mecánicas adecuadas necesarias para el uso previsto. No obstante, en aquellos casos en los que la adición del agente de carga inorgánico mejore una o más de las propiedades físicas deseadas de una aplicación dada, tal como la rigidez, la resistencia a la compresión, y el pliegue muerto, puede ser deseable maximizar la cantidad de agente de carga añadido con el fin de proporcionar esta propiedad deseada al tiempo que también se proporciona una gran disminución de los costes.

50 El experto en la materia apreciará que, utilizando un enfoque diseñado a nivel microestructural, se pueden seleccionar los tipos y cantidades de los diversos agentes de carga inorgánicos que se pueden incluir en la mezcla polimérica con el fin de diseñar un material final que tenga las propiedades de resistencia deseadas al tiempo que se beneficia de la reducción de costes al añadir el agente de carga inorgánico.

55 En general, con el fin de maximizar la cantidad de agente de carga inorgánico al tiempo que se minimizan tanto como sea posible los efectos mecánicos perjudiciales de añadir el agente de carga, generalmente será preferible

seleccionar partículas de agente de carga de una manera que reduzca el área superficial específica de las partículas. El área superficial específica se define como la relación del área superficial total de la partícula frente al volumen total de la partícula. Una manera de reducir el área superficial específica es seleccionar partículas que tengan una geometría superficial más uniforme. Cuanto más áspera y más irregular sea la geometría de la superficie de la partícula, mayor será la relación del área superficial al volumen de esa partícula. Otra forma de reducir el área superficial específica es incrementar el tamaño de partícula. En vista de las ventajas de reducir el área superficial específica del agente de carga inorgánico, será preferible incluir partículas de agente de carga inorgánico que tengan un área superficial específica en el intervalo de 0,1 m²/g aproximadamente a 400 m²/g aproximadamente, más preferentemente en el intervalo de 0,15 m²/g aproximadamente a 50 m²/g aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo de 0,2 m²/g aproximadamente a 2 m²/g aproximadamente.

Relacionado con la reducción del área superficial específica en la mejora de la reología y las propiedades finales de resistencia de las mezclas poliméricas de la presente invención está el concepto de empaquetamiento de partículas. Las técnicas de empaquetamiento de partículas permiten una reducción del espacio intersticial desperdiciado entre partículas al tiempo que se mantiene una lubricación adecuada de las partículas y, por tanto, la reología de la mixtura, dentro de la mezcla polimérica fundida mientras que también permite un uso más eficiente de la fase termoplástica como aglutinante en las mezclas poliméricas endurecidas finales de la presente invención. En pocas palabras, el empaquetamiento de partículas es el proceso de selección de dos o más intervalos de tamaños de partícula con el fin de que los espacios entre un grupo de partículas más grandes se encuentren sustancialmente ocupados por un grupo seleccionado de partículas más pequeñas.

Con el fin de optimizar la densidad de empaquetamiento de las partículas de agente de carga inorgánico, se pueden utilizar partículas de diferentes tamaños que tengan tamaños que oscilan de tan solo 0,01 μm aproximadamente hasta 2 mm aproximadamente. Naturalmente, el espesor y otros parámetros físicos del artículo deseado a fabricar para cualquier mezcla polimérica dada con frecuencia viene impuesto por el límite superior del tamaño de partícula. En general, el empaquetamiento de partículas se incrementará cuando cualquier grupo de partículas dados se mezcle con otro grupo de partículas que tengan un tamaño de partícula (es decir, anchura y/o longitud) que sea al menos aproximadamente 2 veces más grande o más pequeño que el primer grupo de partículas. La densidad del empaquetamiento de partículas para un sistema de dos partículas se maximizará cuando la relación de tamaños de un grupo de partículas dadas sea de 3-10 veces aproximadamente el tamaño de otro grupo de partículas. De forma similar, se pueden utilizar tres o más grupos de partículas diferentes para incrementar adicionalmente la densidad de empaquetamiento de partículas.

El grado de densidad de empaquetamiento que sea "óptimo" dependerá de una serie de factores que incluyen, pero no están limitados a, los tipos y concentraciones de los diversos componentes dentro de la fase termoplástica y la fase de agente de carga sólido, el método de conformación que se emplee, y las propiedades mecánicas y otras propiedades de comportamiento deseadas de los artículos finales a fabricar a partir de una mezcla polimérica dada. El experto en la materia será capaz de determinar el nivel óptimo de empaquetamiento de partículas que optimizará la densidad de empaquetamiento mediante ensayos rutinarios. Una descripción más detallada de las técnicas de empaquetamiento de partículas se puede encontrar en la patente de EE.UU. Nº 5.527.387 de Andersen y col. Para los propósitos de la divulgación de las técnicas de empaquetamiento de partículas útiles en la práctica de la presente invención, la patente anterior se incorpora en el presente documento por referencia específica.

En aquellos casos en los que se desea aprovechar las propiedades mejoradas de la reología y la eficacia de unión utilizando técnicas de empaquetamiento de partículas, será preferible incluir partículas de agentes de carga inorgánicos que tengan una densidad de empaquetamiento de partículas en el intervalo de 0,5 aproximadamente a 0,95 aproximadamente, más preferentemente en el intervalo de 0,6 aproximadamente a 0,9 aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo de 0,7 aproximadamente a 0,8 aproximadamente.

Los ejemplos de agentes de carga inorgánicos útiles que se pueden incluir dentro de las mezclas poliméricas biodegradables incluyen materiales tan dispares como arena, grava, piedra triturada, bauxita, granito, piedra caliza, arenisca, perlas de vidrio, aerogeles, xerogeles, mica, arcilla, alúmina, sílice, caolín, microesferas, esferas huecas de vidrio, esferas de cerámica porosa, yeso dihidratado, sales insolubles, carbonato de calcio, carbonato de magnesio, hidróxido de calcio, aluminato de calcio, carbonato de magnesio, dióxido de titanio, talco, materiales cerámicos, materiales puzolánicos, sales, compuestos de zirconio, xonotlita (un gel de silicato de calcio cristalino), arcillas expandidas ligeras, perlita, vermiculita, partículas de cemento hidráulico hidratadas o no hidratadas, piedra pómez, zeolitas, roca exfoliada, menas, minerales, y otros materiales geológicos. A las mezclas de polímeros se les puede añadir una amplia variedad de otros materiales de carga inorgánicos, incluyendo materiales tales como metales y aleaciones de metales (por ejemplo, acero inoxidable, hierro y cobre), bolas o materiales esféricos huecos (tales como vidrio, polímeros y metales), limaduras, pellas, escamas y polvos (tal como microsílíce).

El tamaño de partícula o el intervalo de tamaños de partícula de los agentes de carga inorgánicos dependerá del espesor de la pared de la película, lámina, u otro artículo que se deba fabricar a partir de la mezcla polimérica. En general, cuanto mayor es el espesor de la pared, mayor será el tamaño de partícula aceptable. En la mayoría de los casos, será preferible maximizar el tamaño de partícula dentro del intervalo aceptable de tamaños de partícula para una aplicación dada con el fin de reducir los costes y el área superficial específica del agente de carga inorgánico. Para películas destinadas a que tengan una cantidad sustancial de flexibilidad, resistencia a la tracción y resistencia

a la fatiga por flexión (por ejemplo, bolsas de plástico), el tamaño de partícula de un agente de carga inorgánico preferentemente será inferior al 10 % aproximadamente del espesor de la pared de la película. Por ejemplo, para una película soplada que tenga un espesor de 40 µm, será preferible que las partículas de agente de carga inorgánico tengan un tamaño de partícula de 4 µm aproximadamente o inferior.

- 5 La cantidad de agente de carga particulado añadido a una mezcla polimérica dependerá de una serie de factores, que incluyen la cantidad y las identidades de otros componentes añadidos, así como el área superficial específica y/o la densidad de empaquetamiento de las propias partículas del agente de carga. Por consiguiente, la concentración del agente de carga particulado dentro de las mezclas poliméricas de la presente invención puede estar incluida en un intervalo amplio desde tan solo el 5 % en volumen aproximadamente hasta el 90 % en volumen de la mezcla polimérica aproximadamente. Debido a las variaciones en la densidad de los diversos agentes de carga inorgánicos que se pueden utilizar, en algunos casos puede ser más correcto expresar la concentración del agente de carga inorgánico en términos de porcentaje en peso en lugar de porcentaje en volumen. En vista de esto, los componentes del agente de carga inorgánico pueden estar incluidos dentro de un intervalo amplio desde tan solo el 5 % en peso hasta el 95 % en peso de la mezcla polimérica.
- 10
- 15 En aquellos casos en los que se desea que las propiedades de la fase termoplástica predominen debido a los criterios de comportamiento requeridos para los artículos a fabricar, el agente de carga inorgánico preferentemente estará incluido en una cantidad en un intervalo entre el 5 % aproximadamente y el 50 % en volumen de la mezcla polimérica aproximadamente. Por otra parte, cuando se desea crear sistemas cargados altamente inorgánicos, el agente de carga inorgánico preferentemente se incluirá en una cantidad en un intervalo entre el 50 % aproximadamente y el 90 % en volumen aproximadamente.
- 20

En vista de estos objetivos contrapuestos, la cantidad preferida real de agente de carga inorgánico puede variar enormemente. En términos generales, no obstante, con el fin de reducir considerablemente los costes de la mezcla polimérica resultante, el componente del agente de carga inorgánico preferentemente se incluirá en una cantidad superior al 15 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente, en una cantidad superior al 25 % en peso aproximadamente, en especial más preferentemente en una cantidad superior al 35 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en una cantidad superior al 50 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

25

Cuando se incluye simplemente para mejorar el pliegue muerto, el agente de carga inorgánico se puede incluir en cualquier cantidad, tal como en una cantidad superior al 3 % en peso aproximadamente, preferentemente superior al 5 % en peso aproximadamente, y más preferentemente superior al 10 % de la mezcla polimérica aproximadamente.

30

2. Fibras

Con el fin de mejorar las propiedades físicas de las mezclas poliméricas opcionalmente se pueden utilizar una amplia variedad de fibras. Al igual que los agentes de carga anteriormente mencionados, las fibras normalmente constituirán una fase sólida que está separada y es distinta de la fase termoplástica. No obstante, debido a la forma de las fibras, es decir, al tener una relación de aspecto superior, al menos, a 10:1 aproximadamente, son más capaces de conferir resistencia y tenacidad que los agentes de carga particulados. Tal y como se utiliza en el la memoria descriptiva y en las reivindicaciones anexas, los términos "fibras" y "material fibroso" incluyen tanto fibras orgánicas como fibras inorgánicas. Las fibras se pueden añadir a la mezcla moldeable para incrementar la flexibilidad, ductibilidad, plegabilidad, cohesión, capacidad de elongación, capacidad de deflexión, tenacidad, pliegue muerto, y energía de fractura, así como la resistencia a la flexión y la resistencia a la tracción de las láminas y artículos resultantes.

35

40

Las fibras que se pueden incorporar a las mezclas poliméricas incluyen fibras orgánicas de origen natural, tales como fibras celulósicas extraídas de la madera, hojas de las plantas, y tallos de las plantas. Además, también se pueden utilizar fibras inorgánicas hechas de vidrio, grafito, sílice, cerámica, lana de roca, o materiales metálicos. Las fibras preferidas incluyen algodón, fibras de madera (tanto fibras de madera dura como de madera blanda, ejemplos de las cuales incluyen fibras de madera sureña y pino sureño), lino, abacá, sisal, ramio, cáñamo y bagazo, ya que se descomponen fácilmente en condiciones normales. En muchos casos incluso se pueden utilizar fibras de papel reciclado, y son muy baratas y abundantes. Las fibras pueden incluir uno o más filamentos, tejidos, redes o mallas, y pueden estar co-extrudidas, o mezcladas de otra forma con o impregnadas en las mezclas poliméricas de la presente invención.

45

50

Las fibras utilizadas en la fabricación de las láminas y otros artículos de la presente invención preferentemente tienen una elevada relación de longitud a anchura (o "relación de aspecto") ya que las fibras más largas y más estrechas pueden conferir una mayor resistencia a la mezcla polimérica al tiempo que añaden mucha menos masa y volumen a la matriz que las fibras más espesas. Las fibras tendrán una relación de aspecto de al menos 10:1 aproximadamente, preferentemente superior a 25:1 aproximadamente, más preferentemente superior a 100:1 aproximadamente, y lo más preferentemente superior a 250:1 aproximadamente.

55

La cantidad de fibras añadidas a las mezclas poliméricas variará dependiendo de las propiedades deseadas para el artículo moldeado final, con la resistencia a la tracción, la tenacidad, la flexibilidad y los costes que son los criterios

principales para determinar la cantidad de fibra a añadir a cualquier diseño. Por consiguiente, la concentración de fibras dentro de las mezclas poliméricas de la presente invención puede estar incluida en un intervalo amplio del 0 % al 90 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica. Preferentemente, las fibras se incluirán en una cantidad en un intervalo entre el 3 % aproximadamente y el 80 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente en un intervalo del 5 % aproximadamente al 60 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo entre el 10 % aproximadamente y el 30 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

3. Agentes de carga orgánicos

Las mezclas poliméricas de la presente invención también pueden incluir una amplia variedad de agentes de carga orgánicos. Dependiendo de los puntos de fusión de la mezcla polimérica y del agente de carga orgánico a añadir, el agente de carga orgánico puede permanecer en forma de partículas discretas y constituir una fase sólida separada de la fase termoplástica, o se puede fundir parcial o completamente y asociarse parcial o completamente con la fase termoplástica.

Los agentes de carga orgánicos pueden comprender una amplia variedad de agentes de carga de origen natural tales como, por ejemplo, SEAgel, corcho, semillas, gelatinas, harina de madera, serrín, materiales poliméricos molidos, materiales a base de agar y similares. Los agentes de carga orgánicos también pueden incluir uno o más polímeros sintéticos de los que existe una variedad casi interminable. Debido a la naturaleza diversa de los agentes de carga orgánicos, en general no habrá un intervalo de concentraciones preferido para el componente opcional de agente de carga orgánico.

C. Polímeros naturales

Además del TPS, otros polímeros naturales que se pueden utilizar en las mezclas poliméricas de la presente invención incluyen derivados de almidón y celulosa, proteínas y sus derivados, y otros polisacáridos tales como gomas de polisacárido y sus derivados.

Los ejemplos de derivados de almidón incluyen, pero no están limitados a, almidones modificados, almidones catiónicos y aniónicos, y ésteres de almidón tales como acetato de almidón, almidón hidroxietil éter, alquil almidones, dextrinas, amino almidones, almidones fosfato, y dialdehído almidones.

Los ejemplos de derivados de celulosa incluyen, pero no están limitados a, ésteres celulósicos (por ejemplo, formato de celulosa, acetato de celulosa, diacetato de celulosa, propionato de celulosa, butirato de celulosa, valerato de celulosa, ésteres mixtos, y sus mezclas) y éteres celulósicos (por ejemplo, metilhidroxietilcelulosa, hidroximetilcelulosa, carboximetilcelulosa, metilcelulosa, etilcelulosa, hidroxietilcelulosa, hidroxietilpropilcelulosa, y sus mezclas).

Otros polímeros basados en polisacáridos que se pueden incorporar a las mezclas poliméricas de la invención incluyen ácido alginico, alginatos, ficocoloides, agar, goma arábiga, goma de guar, goma de acacia, goma de carragenano, goma de furcellaran, goma ghatti, goma de psyllium, goma de membrillo, goma de tamarindo, goma de algarroba, goma de karaya, goma de xantano, y goma de tragacanto, y sus mezclas o derivados.

Los polímeros adecuados basados en proteínas incluyen, por ejemplo, Zein[®] (una prolamina derivada del maíz), colágeno (extraído de tejido conjuntivo y huesos de animales) y sus derivados tales como gelatina y cola, caseína (la proteína principal en la leche de vaca), proteína de girasol, proteína de huevo, proteína de soja, gelatinas vegetales, gluten y sus mezclas o derivados.

D. Polímeros no biodegradables

Aunque una característica importante de las mezclas poliméricas es que, en general, se consideran biodegradables, sin duda entra dentro del alcance de la invención incluir uno o más polímeros que no sean biodegradables. Si el polímero no biodegradable en general comprende una fase dispersa en lugar de la fase continua dominante, las mezclas poliméricas que incluyen un polímero no biodegradable serán biodegradables a pesar de todo, al menos en parte. Cuando se degrada, la mezcla polimérica puede dejar tras de sí un residuo no biodegradable que a pesar de todo es superior a láminas y películas enteras de polímero no biodegradable.

Los ejemplos de polímeros no biodegradables habituales adecuados para la formación de láminas y películas incluyen, pero no están limitados a, polietileno, polipropileno, polibutileno, PET, PETG, cloruro de polivinilo, PVDC, poliestireno, poliamidas, nailon, policarbonatos, polisulfuros, polisulfonas, copolímeros que incluyen uno o más de los anteriores, y similares.

IV. Mezclas poliméricas

A. Intervalos de concentración

Las concentraciones de los diversos componentes dentro de la mezcla polimérica dependerá de una serie de factores, incluyendo las propiedades físicas y mecánicas deseadas de la mezcla final, los criterios de

comportamiento de los artículos a fabricar a partir de una mezcla particular, el equipo de procesamiento utilizado en la fabricación y conversión de la mezcla en el artículo de fabricación deseado, y los componentes particulares dentro de la mezcla. El experto en la materia será capaz, a la luz de los ejemplos específicos y otras enseñanzas desveladas en el presente documento, de seleccionar y optimizar las concentraciones de los diversos componentes mediante ensayos rutinarios.

En vista de la amplia variedad de mezclas poliméricas dentro del alcance de la invención, así como de la amplia variedad de diferentes propiedades que se pueden diseñar en las mezclas, se pueden incluir polímeros duros y blandos dentro de intervalos de concentraciones muy variables. El uno o más polímeros rígidos en las mezclas de la invención preferentemente tendrán una concentración en un intervalo del 50 % aproximadamente al 98 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo del 80 % aproximadamente al 95 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

De forma similar, los polímeros blandos preferentemente tendrán una concentración en un intervalo entre el 2 % aproximadamente y el 50 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo del 5 % aproximadamente al 20 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

Los intervalos anteriores se miden en términos de la mezcla de polímeros duros y blandos excluyendo cualquiera de los componentes opcionales que se pueden añadir, como se ha descrito y se ha identificado anteriormente.

B. Propiedades de las mezclas poliméricas

Las mezclas poliméricas se pueden diseñar para que tengan cualquier propiedad deseada. En el caso de láminas o películas destinadas a su utilización como "envoltorios", tales como envoltorios utilizados para encerrar carnes, otros artículos alimentarios perecederos, y en especial artículos de comida rápida (por ejemplo, sándwiches, hamburguesas y postres), en general será deseable proporcionar láminas y películas que tengan unas buenas propiedades de "pliegue muerto" de forma que una vez plegados, envueltos o manipulados de otra forma en una orientación deseada, dichos envoltorios tenderán a mantener su orientación de manera que no se desdobl原因 o se despliegan de forma espontánea, tal y como ocurre con una gran cantidad de láminas y películas de plástico (por ejemplo, el polietileno).

Con el fin de mejorar las propiedades de pliegue muerto de láminas y películas producidas a partir de ellas, se pueden seleccionar biopolímeros que produzcan mezclas que tienen un módulo de Young relativamente elevado, preferentemente superior a 100 MPa aproximadamente, más preferentemente superior a 150 MPa, y lo más preferentemente superior a 200 MPa aproximadamente. En general, el incremento de la concentración del biopolímero rígido tenderá a incrementar el módulo de Young. El módulo de Young también se puede incrementar al cargar las mezclas poliméricas con uno o más agentes de carga, tales como agentes de carga particulados o fibrosos, como se ha descrito anteriormente.

Además de, o en lugar de, incrementar el módulo de Young para mejorar el pliegue muerto, las láminas y películas de acuerdo con la invención opcionalmente se pueden procesar para incrementar la "sensación de volumen en mano", que se consigue al alterar la naturaleza generalmente plana de la lámina o película. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante gofrado, encrespado, acolchado o texturizado de la lámina de otro modo para que así tenga una serie de crestas y valles en lugar de ser simplemente una lámina plana. Esto se puede conseguir, por ejemplo, pasando la lámina o película a través de un par de rodillos moleteados o de otro tipo de engofrado. Dicho texturizado incrementa la capacidad de la lámina para adoptar y mantener un pliegue, mejorando así las propiedades de pliegue muerto de la lámina.

Otra propiedad importante de las mezclas biodegradables de acuerdo con la invención es aquella en la que cuando dichas mezclas se soplan, se extruden o se conforman de otra manera en láminas o películas, dichas láminas y películas se pueden imprimir fácilmente sin procesamiento adicional. Así, otra ventaja de utilizar las mezclas poliméricas de la invención en la fabricación de envoltorios es que dichas mezclas en general son capaces de aceptar y retener una impresión de manera mucho más fácil que los plásticos y papeles encerados convencionales. Muchos plásticos y ceras son muy hidrófobos y su superficie se debe oxidar con el fin de proporcionar una superficie químicamente receptiva sobre la cual se puede adherir la tinta. Los biopolímeros, por otra parte, normalmente incluyen restos que contienen oxígeno, tales como grupos éster o amida, a los cuales se pueden adherir fácilmente las tintas.

C. Métodos de fabricación de mezclas, láminas y películas poliméricas.

Dentro del alcance de la invención está la utilización de cualquier aparato de mezcla conocido en la técnica de fabricación de composiciones termoplásticas con el fin de formar las mezclas poliméricas de la invención. Los ejemplos de aparatos de mezcla adecuados que se pueden utilizar para formar las mezclas de acuerdo con la invención incluyen una amasadora de doble eje con hélices de engranaje que tienen bloques de amasado vendido por Buss Company, un mezclador Brabender, un mezclador Theysohn TSK 045, que es un extrusor de doble eje con ejes que rotan en la misma dirección y que tiene varias zonas de calentamiento y procesamiento, una amasadora Buss Ko-Kneader que tiene una hélice sinfín calefactable, un extrusor Baker-Perkins MPC/V-30 de hélice sinfín doble y sencilla, extrusores OMC de hélice sinfín doble y sencilla, un extrusor modelo EPV 60/36D, un mezclador

lento BATTAGGION ME100 de corriente continua, y un extrusor HAAKE Reomex.

5 Muchos de los mezcladores anteriores también son extrusores, que hace que sean adecuados para la extrusión de películas o láminas a partir de las mezclas de la invención de acuerdo con la invención. De manera alternativa, estas mezclas se pueden preparar utilizando tecnología de inyección de transferencia de línea en la que los fabricantes de resinas pueden inyectar los diversos componentes minoritarios de estas mezclas en los componentes poliméricos principales durante la fabricación. El experto en la materia será capaz de seleccionar y optimizar un aparato de fabricación adecuado de acuerdo con el artículo deseado a fabricar.

10 En una realización preferida para la fabricación de láminas y películas, las láminas y películas se pueden fabricar utilizando un extrusor mezclador de doble hélice para preparar las mezclas, y una línea de película soplada o película fundida para fabricar las películas.

V. Ejemplos de las realizaciones preferidas

15 Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de enseñar más específicamente composiciones y condiciones de procesamiento para formar las mezclas biodegradables de acuerdo con la presente invención, así como los artículos preparados a partir de ellas. Los ejemplos incluyen diversos diseños de mezcla de las mezclas poliméricas biodegradables de la invención así como diversos procesos para la fabricación de las mezclas, y las láminas y películas a partir de aquellas.

Ejemplos 1-3

Las películas se fabricaron a partir de mezclas poliméricas biodegradables que tienen los siguientes diseños de mezcla, con las concentraciones que se expresan en términos de porcentaje en peso de toda la mezcla polimérica:

Ejemplo	Biomax 6926	Ecoflex-F	SiO₂
1	94,84 %	5 %	0,16 %
2	89,84 %	10 %	0,16 %
3	79,84 %	20 %	0,16 %

20 Las mezclas poliméricas anteriores se mezclaron y se soplaron en películas en Gemini Plastics, que se encuentra en Maywood, California, usando BIOMAX 6926 suministrado por DuPont (lotes nuevos y antiguos), una mezcla madre de sílice en resina base BIOMAX 6926 suministrada por DuPont, y resina ECOFLEX-F obtenida de BASF. Las películas se soplaron utilizando un extrusor Gemini para el soplado de películas (L/D 24/1) equipado con una hélice de mezcla y barrera de 2 pulgadas que contiene una punta de mezcla por cizalladura Maddock y un troquel anular de 4 pulgadas de diámetro con una abertura del troquel de 0,032-0,035".

25 A pesar de que se utilizó la cantidad típica de antibloqueo de sílice (es decir, 0,16 %), se observó un bloqueo significativo de la película para la película fabricada utilizando el diseño de mezcla del Ejemplo 3 (es decir, 20 % de ECOFLEX); no obstante, no se observó bloqueo de las mezclas de ECOFLEX al 5 y 10 % de los Ejemplos 1 y 2. Con un propósito comparativo, se fabricaron películas de ECOFLEX puro y BIOMAX. Las películas de ECOFLEX puro se fabricaron utilizando la resina ECOFLEX-F de BASF y un lote madre de talco al 30 % en la misma resina. Las películas de BIOMAX puro (nuevas y viejas) incluían el 0,16 % de SiO₂, mientras que las películas de ECOFLEX puro incluían el 4,5 % de talco. Se midieron las propiedades mecánicas de las películas de la mezcla BIOMAX/ECOFLEX y de las películas puras de control de BIOMAX y ECOFLEX-F en condiciones ambientales. Los datos generados gráficamente se muestran en las Gráficas 1-8 representadas en las Figuras 1-8, respectivamente.

30 La Gráfica 1, representada en la Figura 1, es una gráfica de la velocidad de deformación frente al porcentaje de elongación hasta rotura para las diversas películas sometidas a ensayo. A una velocidad de deformación de 500 mm/min, las películas de BIOMAX, tanto nuevas como viejas, presentaban una mala elongación. Las películas de ECOFLEX puro y todas las películas fabricadas de las mezclas de BIOMAX-ECOFLEX tenían elongaciones significativamente mejores que las películas de BIOMAX puro a todas las velocidades de deformación estudiadas. Por otra parte, la mezcla de ECOFLEX al 20 % del Ejemplo 3 presentaba una elongación igual o mejor en comparación con las películas de ECOFLEX puro a velocidades de deformación inferiores, incluso a pesar de que estas películas incluían casi el 80 % de BIOMAX, que demostró tener muy mala elongación.

35 La Gráfica 2, representada en la Figura 2, es una gráfica del porcentaje de elongación frente al porcentaje de ECOFLEX en las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX medido a una velocidad de deformación fija de 500 mm/min. Tal y como está representado en la gráfica 2, hubo una mejora casi lineal en el porcentaje de elongación a medida que se incrementaba la concentración de ECOFLEX. Por otra parte, la mezcla de ECOFLEX al 20 % del Ejemplo 3 tenía una elongación tan buena como las películas de ECOFLEX puro.

40 La Gráfica 3, representada en la Figura 3, representa de forma similar el porcentaje de elongación frente al porcentaje de ECOFLEX en las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX a una velocidad de deformación fija de 1000 mm/min. De nuevo, se observó una mejora drástica en la elongación de la mezcla de BIOMAX/ECOFLEX a medida que la concentración de ECOFLEX llegó al 10 y 20 %, respectivamente, a pesar de que la tendencia no era tan clara

como con los datos de la gráfica 2, medidos a una velocidad de deformación fija de 500 mm/min.

La Gráfica 4, representada en la Figura 4, es una gráfica de la velocidad de deformación frente a la tensión de rotura de las diferentes películas. De nuevo, el ECOFLEX puro y todas las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX tenían una tensión de rotura significativamente mejor que las películas de BIOMAX puro a todas las velocidades de deformación estudiadas. Por otra parte, las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX tenían una tensión de rotura significativamente mejores que las películas de ECOFLEX puro a todas las velocidades de deformación, demostrando así que las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX son todas más fuertes en la resistencia a la tracción que cualquiera del BIOMAX o el ECOFLEX puros.

La Gráfica 5, representada en la Figura 5, es una gráfica de la tensión de rotura frente al porcentaje de ECOFLEX en las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX de los Ejemplos 1-3 medidas a una velocidad de deformación fija de 500 mm/min. De nuevo, se observó un incremento en la tensión de rotura casi lineal a medida que se incrementaba la concentración de ECOFLEX. Además, la mezcla al 20 % del Ejemplo 3 presentaba el resultado sorprendente e inesperado de tener una tensión de rotura casi el doble a la de la película de ECOFLEX puro, y una tensión de rotura casi el triple a la de la película de BIOMAX puro.

La Gráfica 6, representada en la Figura 6, es una gráfica de la tensión de rotura frente al porcentaje de ECOFLEX en las mezclas de BIOMAX/ECOFLEX de los Ejemplos 1-3 medidas a una velocidad de deformación fija de 1000 mm/min. A esta velocidad de deformación, la mezcla de ECOFLEX al 10 % del Ejemplo 2 tenía la tensión de rotura más elevada, con un pico de tensión máxima de 72 MPa.

Las Gráficas 7 y 8, representadas en las Figuras 7 y 8, respectivamente, representan el coeficiente de permeabilidad del vapor de agua (CPVA) de las diferentes películas en función de la concentración de ECOFLEX en las películas. En la gráfica 7, la línea de tendencia estimada se basa en un CPVA de $7,79 \times 10^{-3}$ g·cm/m²/d/mm de Hg, que es el CPVA medido más bajo para una película de ECOFLEX puro. En la gráfica 8, la línea de tendencia estimada se basa de forma alternativa en un CPVA de 42×10^{-3} g·cm/m²/d/mm de Hg, que es el CPVA medido más alto para una película de ECOFLEX puro. Los datos de las gráficas 7 y 8 indican que las propiedades de barrera al vapor de agua de las mezclas de ECOFLEX al 5 y 10 % de los Ejemplos 1 y 2 eran esencialmente idénticas a las de la película de BIOMAX puro. Los datos del CPVA para todas las muestras se midieron mediante procedimientos convencionales descritos en el Método de Ensayo ASTM F 1249-90.

La Gráfica 9, representada en la Figura 9, es una gráfica del módulo de diversas películas en función de la concentración de ECOFLEX en las películas. De forma sorprendente, los módulos de las mezclas que contienen BIOMAX y ECOFLEX son significativamente superiores que los de BIOMAX y ECOFLEX puros. Debido a que uno de los usos de las películas fabricadas de acuerdo con la presente invención es un envoltorio que tenga unas buenas propiedades de pliegue muerto, y debido a que se cree que el grado de pliegue muerto está relacionado con el módulo de una película, las mezclas de BIOMAX y ECOFLEX parecen tener unas propiedades de pliegue muerto superiores sobre cada una de las películas de BIOMAX y ECOFLEX puros, siendo las mezclas al 5 % y al 10 % las que presentan los módulos más altos.

Ejemplos 4-5

Las películas se fabricaron a partir de mezclas poliméricas biodegradables que tienen los siguientes diseños de mezcla, con las concentraciones que se expresan en términos de porcentaje en peso de toda la mezcla polimérica:

Ejemplo	Biomax 6926	Ecoflex-F	Talco
4	79,7 %	16,7 %	3,6 %
5	76,7 %	16,7 %	6,6 %

Las películas se soplaron utilizando un extrusor Gemini para el soplado de películas (L/D 24/1) equipado con una hélice de mezcla y barrera de 2 pulgadas que contiene una punta de mezcla por cizalladura Maddock y un troquel anular de 4 pulgadas de diámetro con una abertura del troquel de 0,032-0,035". La película del Ejemplo 5 tenía unas mejores propiedades de pliegue muerto que la película del Ejemplo 4, que se puede atribuir a la mayor concentración de talco dentro de la mezcla utilizada en el Ejemplo 5.

Ejemplo 6

Se fabricó una película a partir de una mezcla polimérica biodegradable que tiene el siguiente diseño de mezcla, con la concentración que se expresa en términos de porcentaje en peso de toda la mezcla polimérica:

ECOFLEX-F	20 %
Almidón termoplásticamente procesable	50 %
Ácido poliláctico	15 %
Agente de carga inorgánico	15 %

El almidón termoplásticamente procesable se obtuvo en Biotec Biologische Natuverpackungen GmbH & Co., KG ("Biotec"), que se encuentra en Emmerich, Alemania. El ácido poliláctico se obtuvo en Cargill-Dow Polymers, LLC, que se encuentra en Midland, Michigan, EE.UU. El agente de carga inorgánico era carbonato de calcio obtenido de OMYA, división Pluess-Staufner AG, que se encuentra en Oftringen, Suiza.

5 La mezcla anterior se fabricó y se sopló en láminas utilizando un aparato de extrusión de almidón termoplástico/soplado para películas en una línea de extrusión patentada, fabricada y ensamblada específicamente por Biotec. En particular, el aparato de extrusión/soplado para películas fue fabricado por Dr. Collin GmbH, que se encuentra en Ebersberg, Alemania. Una descripción detallada de un aparato de extrusión/soplado para películas similar al utilizado por Biotec está expuesta en la patente de EE.UU. N° 5.525.281. Para los propósitos de la
10 divulgación, la patente anterior se incorpora en el presente documento por referencia específica.

La película tenía un módulo de 215,65 MPa. Por lo tanto, tenía unas propiedades de pliegue muerto excelentes como resultado de la inclusión del agente de carga inorgánico y del ácido poliláctico, que es un polímero generalmente rígido y cristalino a temperatura ambiente. Como se ha expuesto anteriormente, el PLA tiene una temperatura de transición vítrea entre 50-60 °C. El ECOFLEX y el almidón termoplásticamente procesable (TPS) actúan ambos como polímeros blandos con una baja temperatura de transición vítrea. El TPS, cuando se mezcla con polímeros adicionales y un bajo contenido en agua, tiene una temperatura de transición vítrea que se aproxima a los -60 °C. El ECOFLEX y el TPS ayudaron de esta forma a la soplabilidad y la flexibilidad de la mezcla. El TPS también incrementó el contenido del polímero natural, lo que hace que la película sea más biodegradable.

Ejemplo 7

20 Se fabricó una película a partir de una mezcla polimérica biodegradable que tiene el siguiente diseño de mezcla, con la concentración que se expresa en términos de porcentaje en peso de toda la mezcla polimérica:

Almidón termoplásticamente procesable	30 %
BAK 1095	60 %
Agente de carga inorgánico	10 %

El almidón termoplásticamente procesable se obtuvo de Biotec. El BAK 1095 se obtuvo de Bayer AG, que se encuentra en Colonia, Alemania, y se trataba de una poliésteramida alifática-aromática. El agente de carga inorgánico era carbonato de calcio obtenido de OMYA, división Pluess-Staufner AG, que se encuentra en Oftringen,
25 Suiza.

La mezcla anterior se fabricó y se sopló en láminas utilizando un aparato de extrusión de almidón termoplástico/soplado para películas patentado, descrito en el Ejemplo 6. La película tenía unas propiedades de pliegue muerto excelentes como consecuencia de la inclusión del agente de carga inorgánico y el polímero cristalino BAK 1095, que es algo rígido, a temperatura ambiente a pesar de que se clasifica como "de calidad de película".
30 Como se ha expuesto anteriormente, el BAK 1095 se comporta como si tuviera una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C. Debido a que la temperatura de transición vítrea del BAK 1095 es relativamente baja en comparación con el PLA, se podría incluir considerablemente más BAK sin destruir las propiedades para el soplado de película y la flexibilidad de la película resultante. El TPS actuó como polímero blando con una baja temperatura de transición vítrea, y ayudó adicionalmente a la soplabilidad y la flexibilidad de la mezcla. También incrementó el
35 contenido del polímero natural, lo que hace que la película sea más biodegradable.

Ejemplos 8-12

Las películas se fabricaron a partir de mezclas poliméricas biodegradables que tienen los siguientes diseños de mezcla, con las concentraciones que se expresan en términos de porcentaje en peso de toda la mezcla polimérica:

Ejemplo	Biomax 6926	Ecoflex F	Talco	TiO ₂	CaCO ₃
8	76 %	15 %	4,5 %	4,5 %	--
9	85,5 %	9,5 %	--	5 %	--
10	70 %	17,5 %	--	2,5 %	10 %
11	66 %	16,5 %	--	2,5 %	15 %
12	58 %	24 %	--	3 %	15 %

El talco fue suministrado por Luzenac, que se encuentra en Englewood, Colorado, que tiene un tamaño de partícula de 3,8 µm. El dióxido de titanio fue suministrado por Kerr-McGee Chemical, LLC, que se encuentra en Oklahoma City, Oklahoma, calidad TRONOX 470, que tiene un tamaño de partícula de 0,17 µm. El carbonato de calcio fue suministrado por Omnia, que se encuentra en Lucerne Valley, California, con un tamaño de partícula de 2 µm. Las mezclas anteriores fueron fabricadas en un extrusor de doble hélice Werner Pfeiderer ZSK, y sopladas en láminas utilizando un extrusor Gemini para el soplado de películas (L/D 24/1) equipado con una hélice de mezcla y barrera de 2 pulgadas que contiene una punta de mezcla por cizalladura Maddock y un troquel anular de 4 pulgadas de
40
45

diámetro. Todas las películas tenían excelentes propiedades de pliegue muerto. Las mezclas poliméricas de los Ejemplos 10-12 también se extrudieron en láminas utilizando un extrusor de hélice sencilla y un troquel plano para el moldeo de películas de 14 pulgadas, y los rodillos de impresión y el montaje de recogida de la película normales para dicho sistema. Todas estas películas también tenían unas propiedades de pliegue muerto excelentes.

5 **VI. Sumario**

En conclusión, la invención proporciona polímeros biodegradables que se pueden conformar fácilmente en láminas y películas que tienen unas propiedades de resistencia y flexibilidad excelentes para su utilización como materiales de empaquetamiento.

10 La invención también proporciona polímeros biodegradables que se pueden conformar fácilmente en láminas y películas que se pueden doblar, sellar o manipularse de otra forma con el fin de encerrar y sellar de una manera fiable un sustrato contenido en ellas.

La invención además proporciona polímeros biodegradables que se pueden conformar fácilmente en láminas y películas que tienen la flexibilidad suficiente al tiempo que se evitan o se minimizan problemas tales como la auto-adhesión no deseada.

15 La invención también proporciona polímeros biodegradables que se pueden conformar fácilmente en láminas y películas que tienen una estabilidad a la temperatura incrementada en un intervalo de temperaturas amplio en comparación con los biopolímeros existentes.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla polimérica biodegradable que comprende:

al menos un polímero biodegradable sintético rígido que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C y se incluye en una cantidad del 50-98 % en peso combinado de los polímeros biodegradables rígidos y blandos; y

al menos un polímero biodegradable sintético blando que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C, que comprende un copoliéster alifático-aromático, y se incluye en una cantidad del 2-50 % en peso combinado de los polímeros biodegradables rígidos y blandos; y

en la que la mezcla polimérica es adecuada para la extrusión o el soplado para dar al menos láminas y películas, siempre que se excluyan las siguientes mezclas poliméricas 1 y 2:

Mezcla polimérica	1	2
Composición [%]		
PLA	49,8	29,84
Ácido tereftálico-butanodiol-ácido adípico-copoliéster (Ecoflex [®])	49,8	34,84
Poli(butilen)succinato o poli(butilen)succinato/adipato (BIOMAX [®] 6929)	-	34,84
Polioléster (agente de deslizamiento)	0,4	0,48
Mezcla del compuesto		
T [°C]	180	200
MFI [g/10 min] 190 °C, 2,16 kg	9,1	5,11
Granulado		
Gra H ₂ O [%]		0,11

2. Una mezcla polimérica biodegradable como se define en la reivindicación 1, en la que el polímero biodegradable rígido incluye al menos uno de un polietileno tereftalato modificado; un polietileno tereftalato modificado en el que una fracción de los grupos tereftalato están sulfonados y en el que una fracción de los grupos etileno están sustituidos con al menos uno de grupos óxido de alquileo u óxido de polialquileo; una poliésteramida; una poliésteramida formada de al menos un diácido, al menos un diol, y al menos un aminoácido; un terpolímero que incluye unidades formadas de glicólido, láctido, y ε-caprolactona; un polialquilen carbonato, o un políéster alifático que tiene unidades de repetición de entre 2 y 4 átomos de carbono.

3. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el polímero biodegradable sintético blando incluye además al menos uno de un poliéster alifático que tiene unidades de repetición de 5 átomos de carbono; copolímero de polihidroxibutirato-hidroxicaprolactona; polibutileno succinato; polibutileno succinato adipato; un poliéster que incluye unidades formadas a partir de un diol alifático, un diácido alifático y un diácido aromático; o un copoliéster alifático-aromático que incluye unidades formadas a partir de ácido adípico, dialquilo tereftalato y al menos un diol alifático.

4. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el polímero biodegradable blando incluye uno o más extensores de la cadena diisocianato.

5. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que además incluye al menos un polímero natural o uno de sus derivados.

6. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 5, en la que el al menos un polímero natural o uno de sus derivados comprende almidón termoplásticamente procesable.

7. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el polímero biodegradable sintético rígido tiene una temperatura de transición vítrea superior a 20 °C, preferentemente superior a 30 °C, y más preferentemente superior a 40 °C.

8. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que el polímero biodegradable sintético blando tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -20 °C, y preferentemente inferior a -30 °C.

9. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la mezcla polimérica biodegradable comprende además al menos un tipo de partículas de agente de carga inorgánico.

10. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que la mezcla polimérica biodegradable está en forma de lámina o película.
- 5 11. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 10, en la que la lámina o película está laminada con al menos una lámina o película adicional o a un artículo moldeado de fabricación.
12. Una mezcla polimérica biodegradable, que comprende:
- 10 al menos un polímero biodegradable sintético rígido que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C aproximadamente seleccionado del grupo que consiste en polietilen tereftalatos; polietilen tereftalatos modificados en los que una fracción de los grupos etileno están sustituidos con al menos uno de grupos óxido de alquileno u óxido de polialquileno; poliesteramidas; poliesteramida formada de al menos un diácido, al menos un diol y al menos un aminoácido; terpolímeros que incluyen unidades formadas de glicólido, láctido, y ε-caprolactona; y polialquilen carbonatos; y poliésteres alifáticos que tienen unidades de repetición de 4 átomos de carbono; y al menos un polímero biodegradable sintético blando que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C,
- 15 en la que la mezcla polimérica es adecuada para su conformación en al menos una de láminas o películas.
13. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el polímero biodegradable sintético blando se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos que tienen unidades de repetición de 5 átomos de carbono; copolímeros de polihidroxibutirato-hidroxivalerato; polibutilen succinato, polibutilen succinato adipato; polietilen succinato; poliésteres que incluyen unidades formadas a partir de un diol alifático, y un diácido alifático y un diácido aromático; y copoliésteres alifáticos-aromáticos que incluyen unidades formadas a partir de ácido adípico, dialquil tereftalato, y al menos un diol alifático, con cualquiera de los polímeros anteriores que incluyen opcionalmente uno o más extensores de la cadena diisocianato.
- 20 14. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con las reivindicaciones 12 o 13, que además incluye al menos un polímero natural o uno de sus derivados.
- 25 15. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 12-14, que además comprende al menos un tipo de partículas de agente de carga inorgánico.
16. Una mezcla polimérica biodegradable, de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende:
- 30 al menos un polímero biodegradable sintético rígido que tiene una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C seleccionado del grupo que consiste en polietilen tereftalatos modificados y polietilen tereftalatos modificados en los que una fracción de los grupos tereftalato están sulfonados y en los que una fracción de los grupos etileno están sustituidos con al menos uno de grupos óxido de alquileno u óxido de polialquileno; y al menos un polímero biodegradable blando que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C, en el que la mezcla polimérica es adecuada para su conformación en al menos una de láminas o películas.
- 35 17. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 16, en la que el polímero biodegradable sintético blando se selecciona del grupo que consiste en poliésteres alifáticos que tienen unidades de repetición de 5 átomos de carbono; copolímero de polihidroxibutirato-hidroxivalerato; polibutilen succinato; polibutilen succinato adipato; polietilen succinato; poliésteres que incluyen unidades formadas a partir de un diol alifático, un diácido alifático y un diácido aromático; y almidón termoplásticamente procesable, con cualquiera de los polímeros anteriores que incluyen uno o más extensores de la cadena diisocianato.
- 40 18. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 16, comprendiendo el polímero biodegradable blando al menos un copoliéster alifático-aromático que incluye unidades formadas a partir de ácido adípico, dialquil tereftalato y al menos un diol alifático.
19. Una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 16-18, que comprende además al menos un tipo de partículas de agentes de carga inorgánicos.
- 45 20. Un artículo de fabricación que comprende una lámina o película formada a partir de una mezcla polimérica biodegradable de acuerdo con la reivindicación 1.
21. Un artículo de fabricación de acuerdo con la reivindicación 20, en el que la lámina o película es adecuada para su uso como envoltorio de empaquetamiento.
- 50 22. Un artículo de fabricación de acuerdo con las reivindicaciones 20 o 21, en el que la lámina o película incluye una impresión sobre al menos una parte de la misma.
23. Un artículo de fabricación de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 20-22, en el que la lámina o película está laminada con al menos una lámina o película adicional o a un artículo moldeado de fabricación.

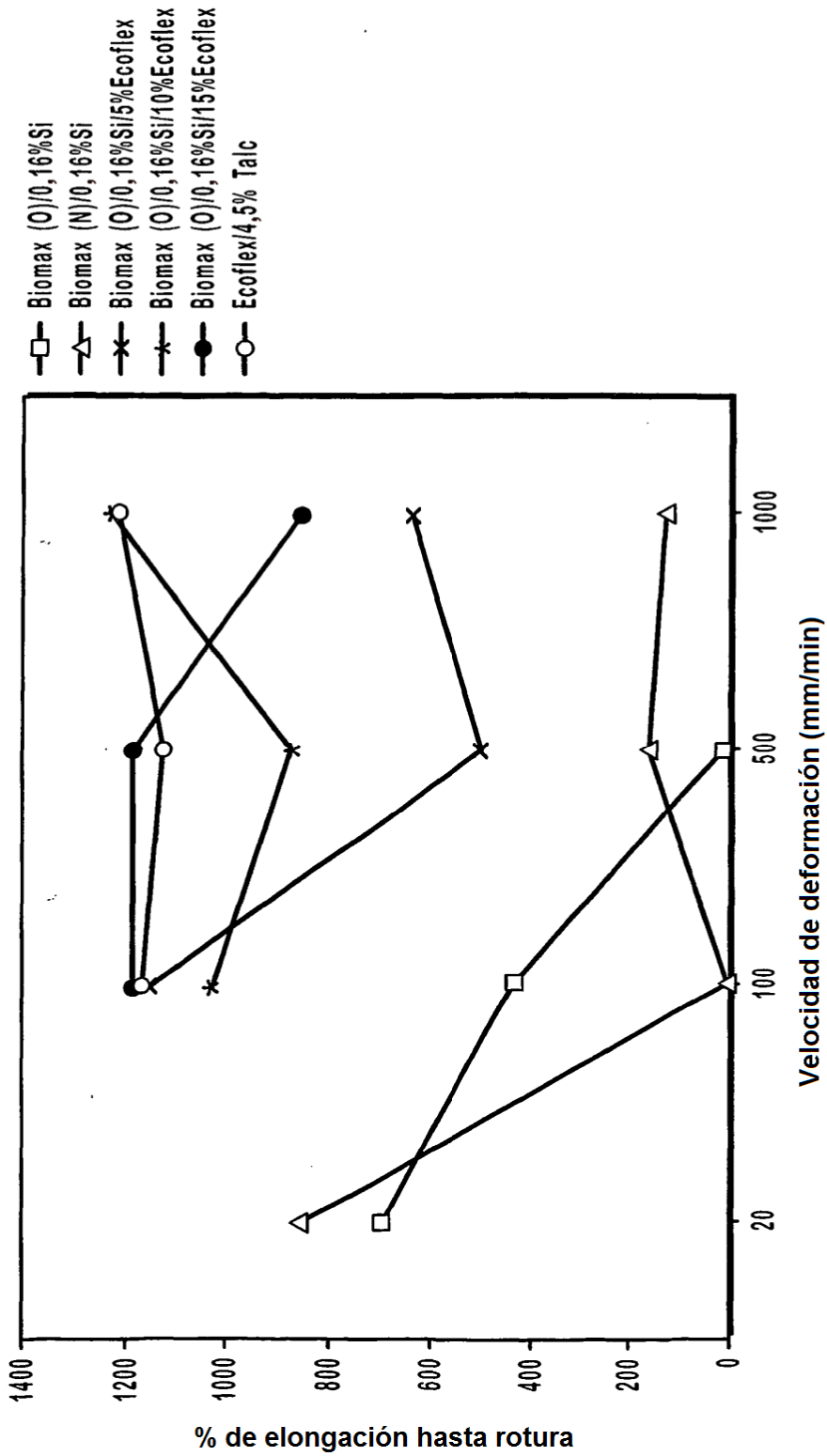


Fig. 1

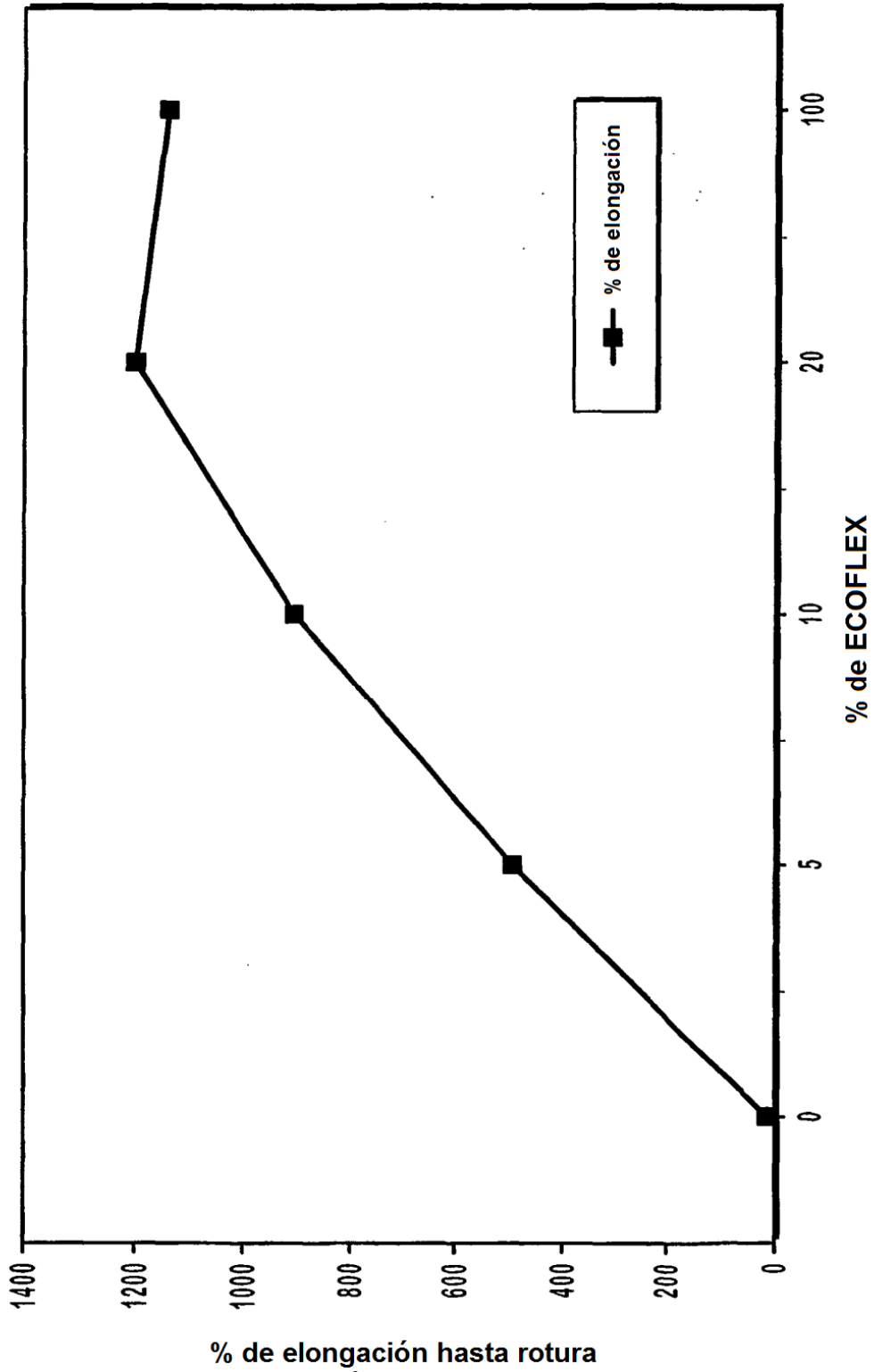


Fig. 2

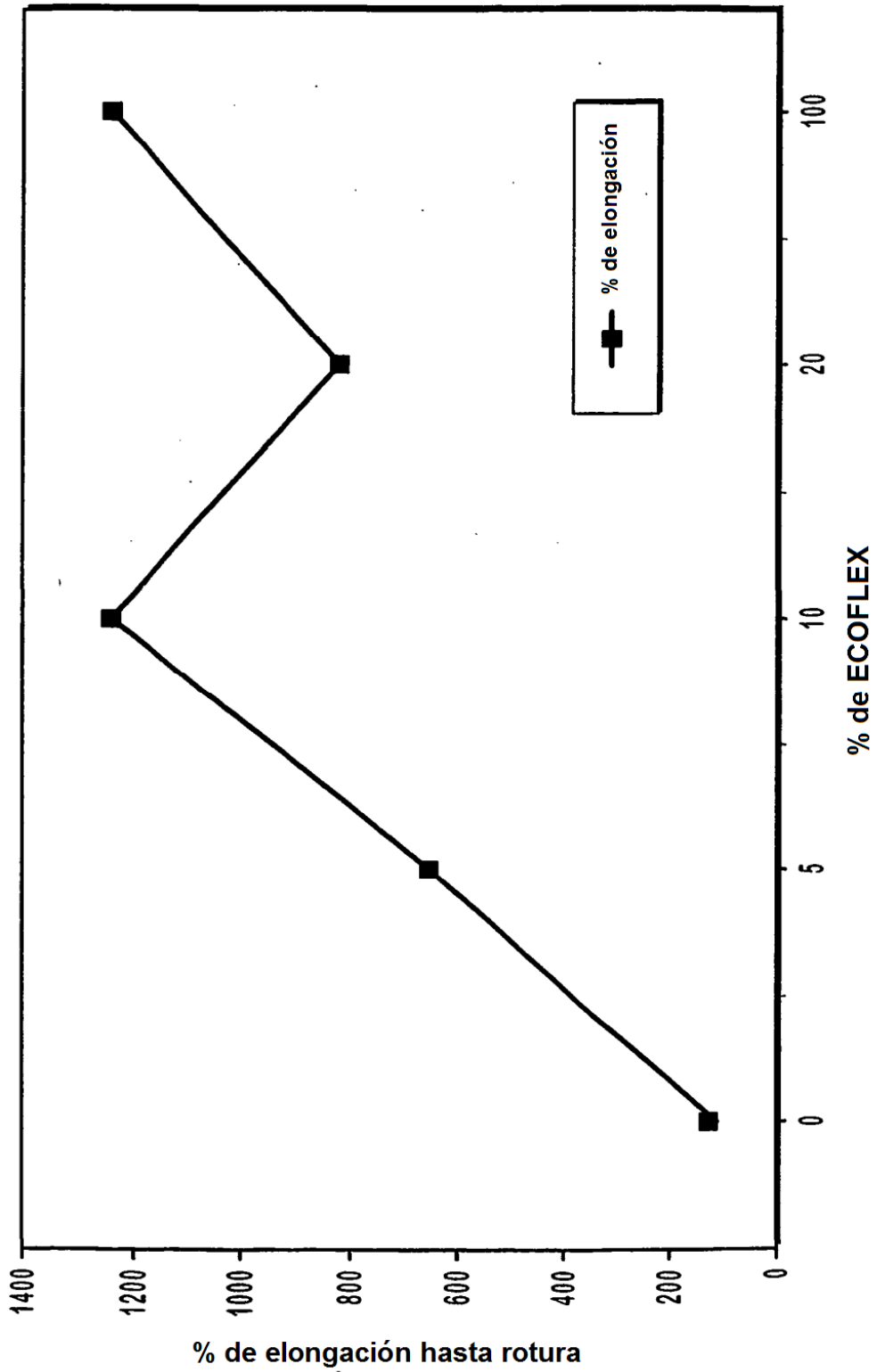


Fig. 3

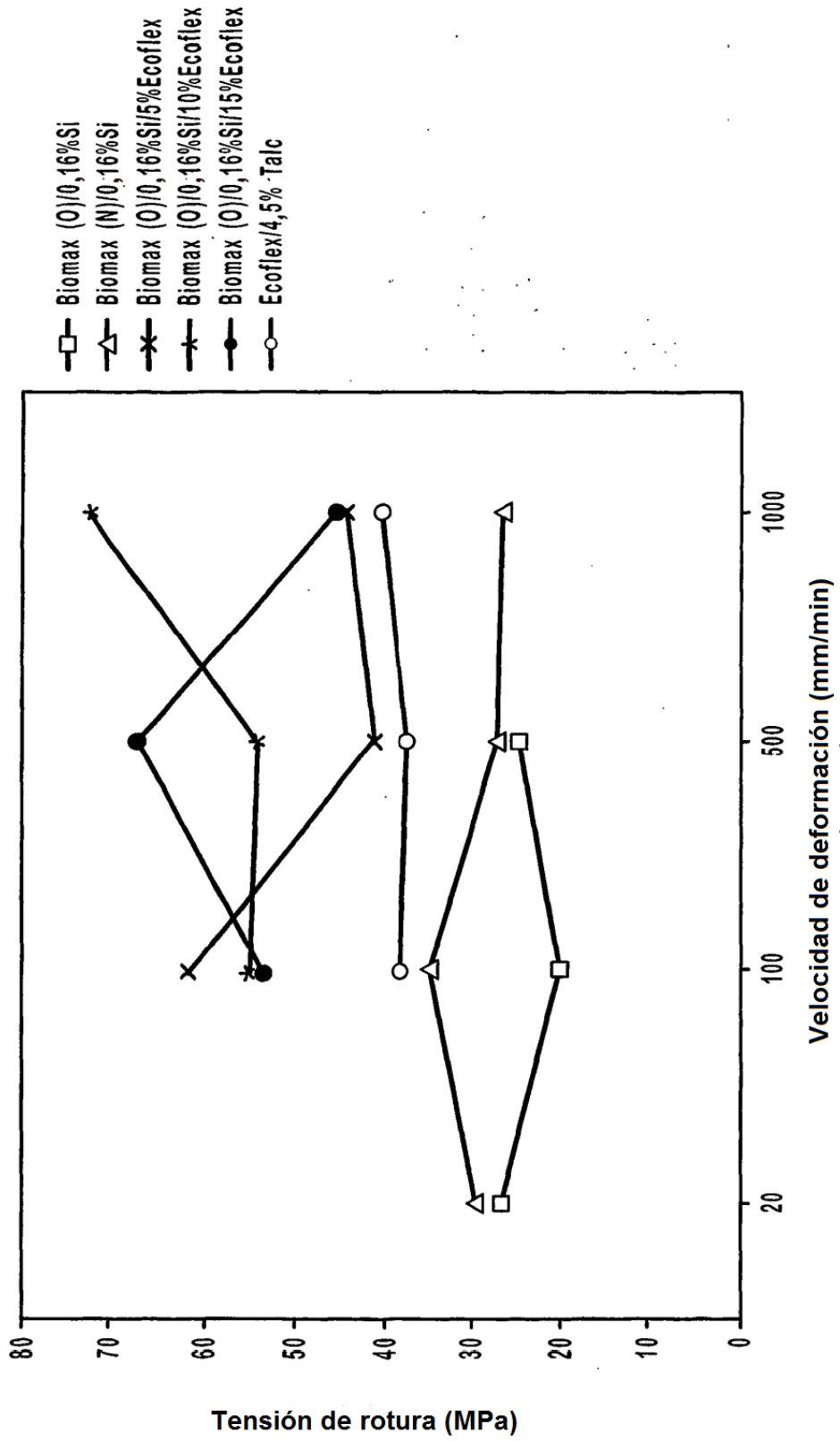


Fig. 4

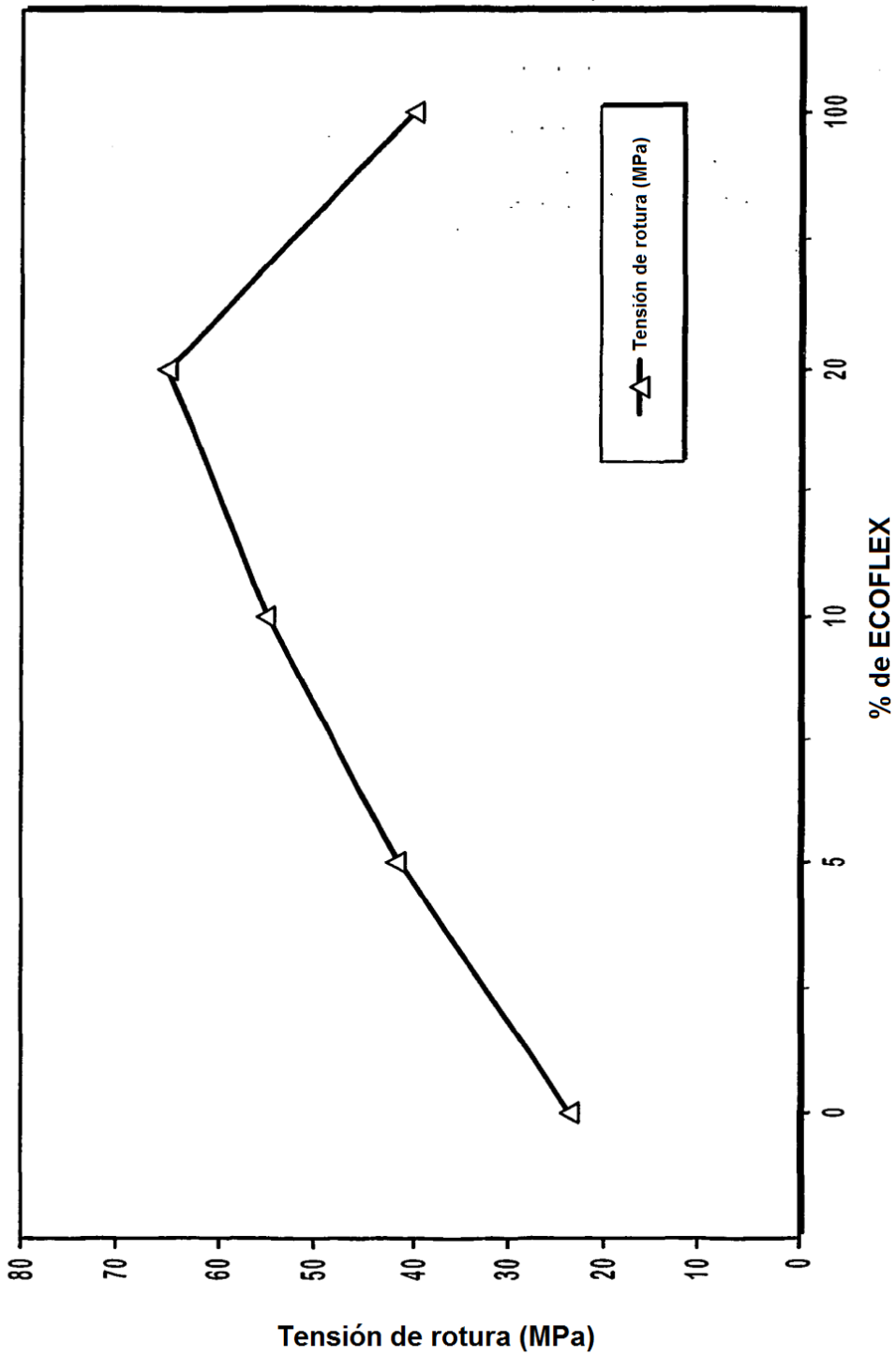


Fig. 5

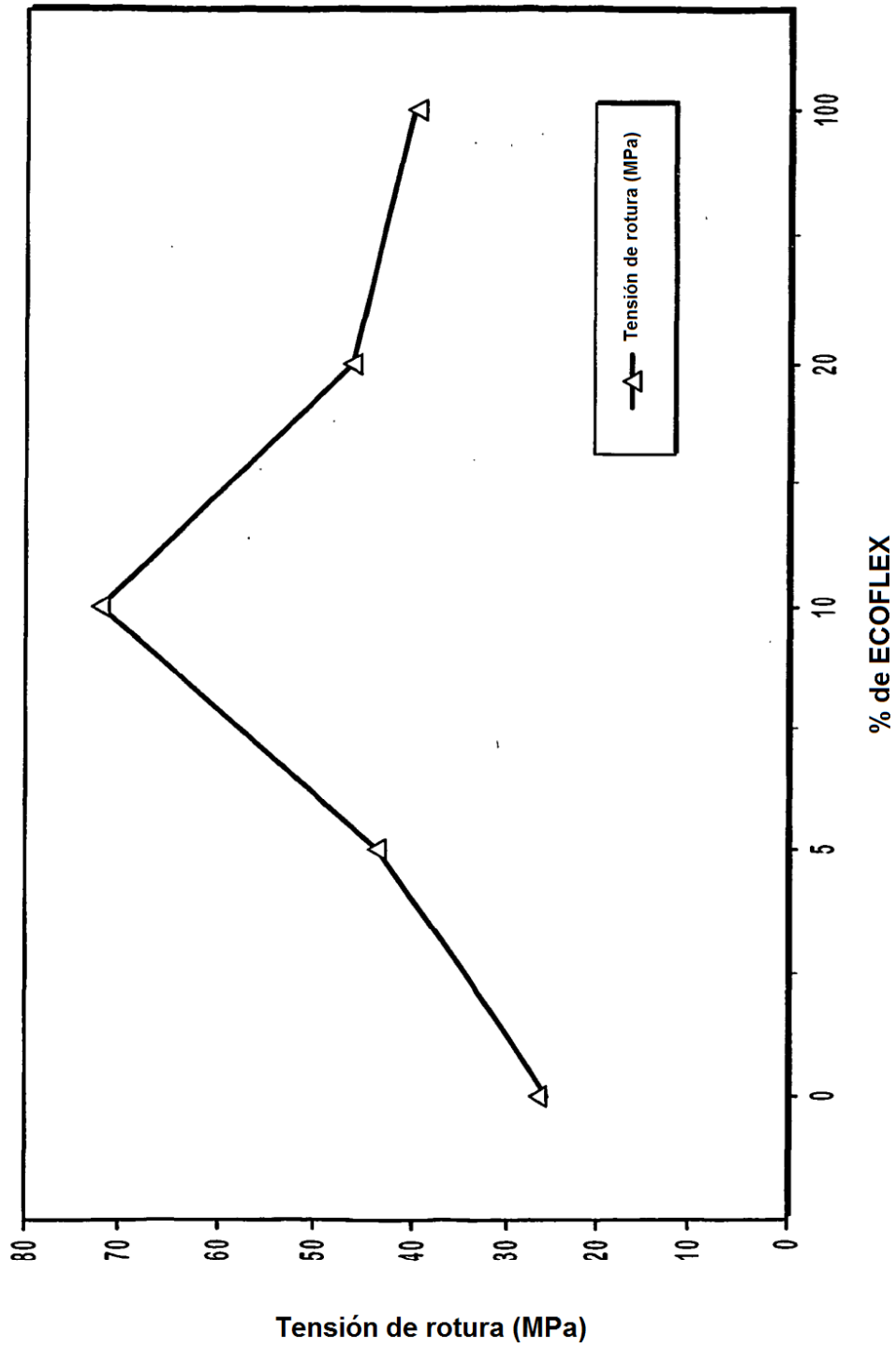


Fig. 6

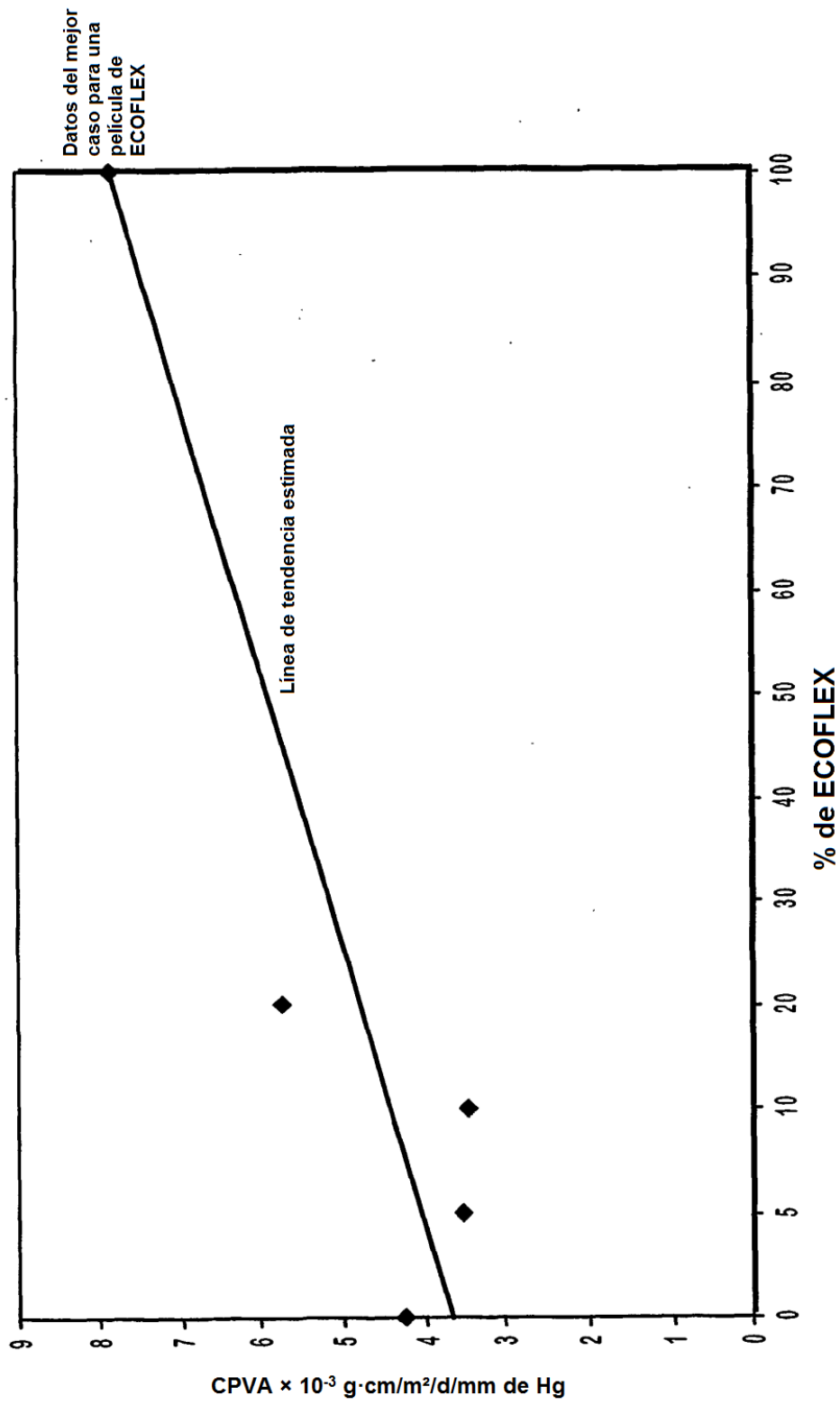


Fig. 7

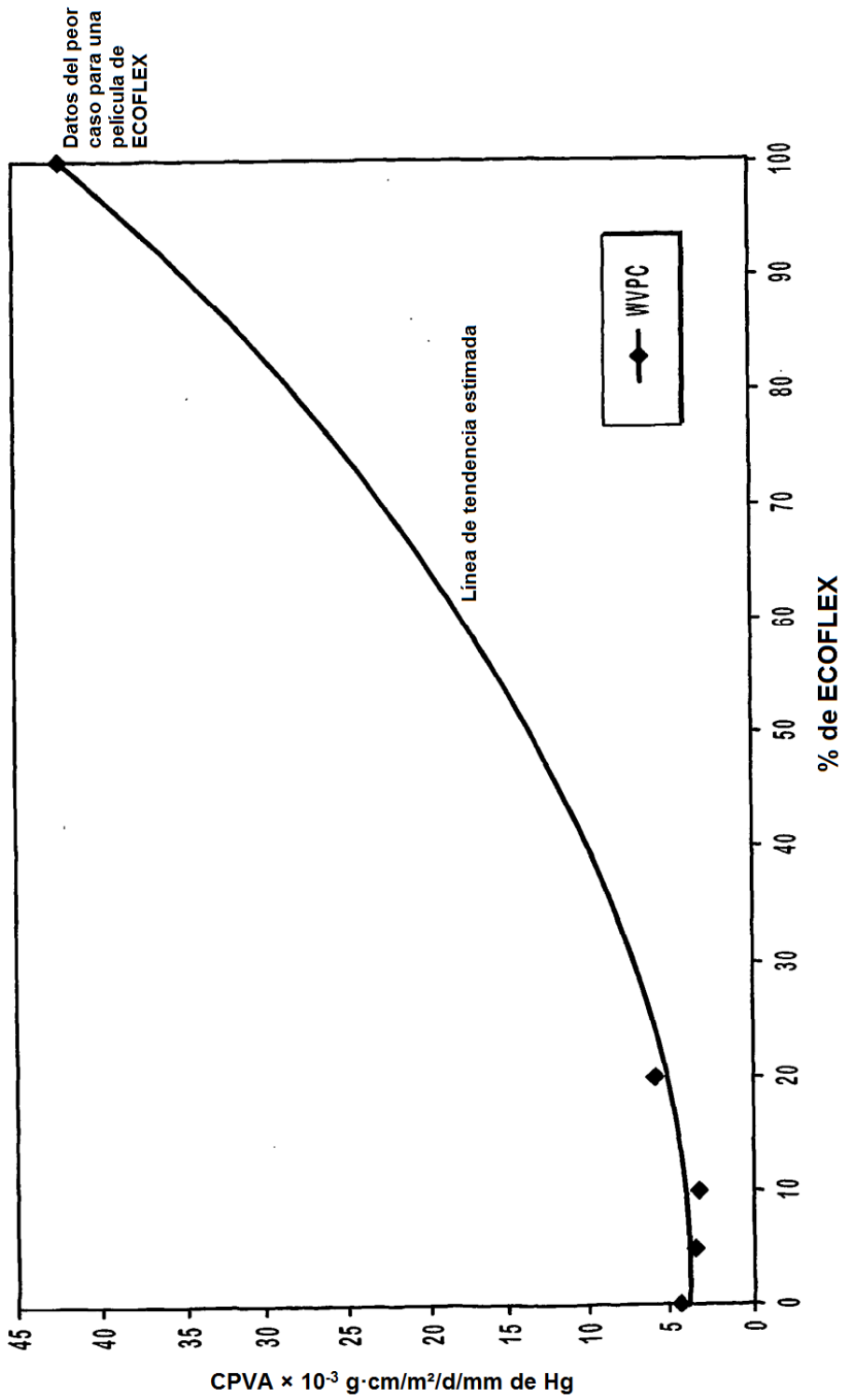


Fig. 8

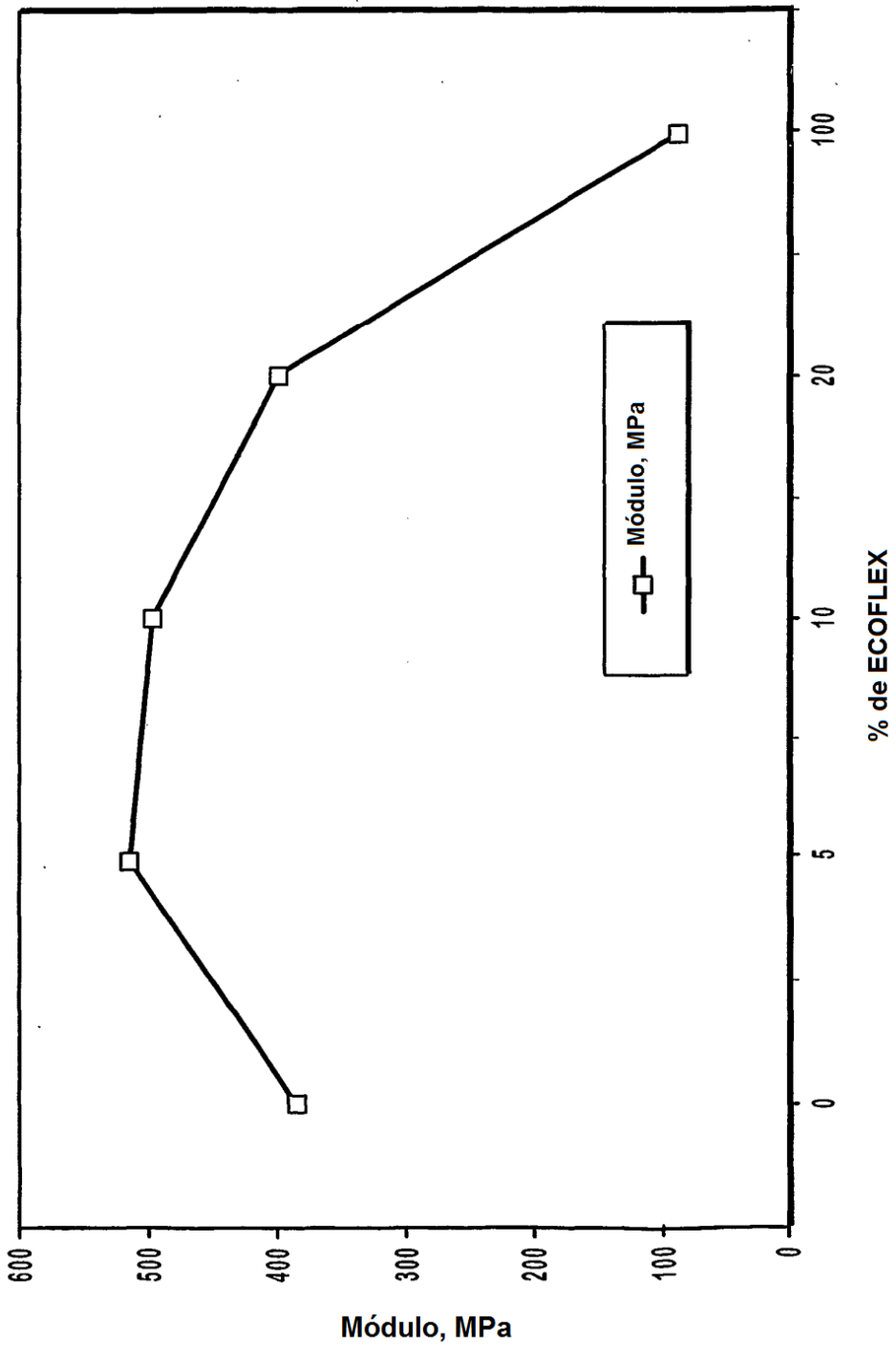


Fig. 9