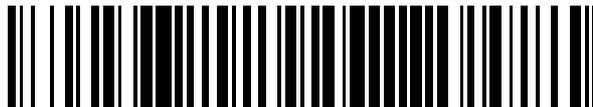


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 450 137**

51 Int. Cl.:

B32B 27/10 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.06.2004 E 04743833 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.01.2014 EP 1660323**

54 Título: **Láminas fibrosas recubiertas o impregnadas con polímeros o mezclas poliméricas biodegradables**

30 Prioridad:

03.06.2003 US 453318

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

24.03.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

HODSON, SIMON, K.

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 450 137 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

Láminas fibrosas recubiertas o impregnadas con polímeros o mezclas poliméricas biodegradables

5 Antecedentes de la invención**1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere de forma general a polímeros o mezclas poliméricas biodegradables y a láminas fabricadas a partir de ellos. Más en particular, la presente invención se refiere a láminas fibrosas que están recubiertas o impregnadas con polímeros o mezclas biodegradables que hacen las láminas más resistentes a líquidos. Las láminas resultantes son adecuadas para una serie de aplicaciones, tales como envoltorios, bolsas, sacos y otros materiales de envasado desechables.

15 2. Tecnología relevante

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 comprar bienes relativamente baratos, tales como libros, herramientas, juguetes y alimentos, es un lujo del que disfrutan 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 basura desechable.

25 Algunos materiales de envasado están destinados únicamente para un solo uso, tales como cajas, cajas de cartón, sacos, bolsas y envoltorios utilizados para envasar artículos adquiridos en puntos de venta al por mayor y al por menor. Incluso con la llegada de los ordenadores y las transacciones "sin papel" no se ha detenido la marea creciente de residuos de envasado. De hecho, la aparición del "comercio electrónico" ha dado lugar a una moda de un gran número de pedidos por correo, creando así un nuevo mercado de artículos envasados y enviados de forma individual.

30 Además, el estilo de vida moderno, de ritmo rápido, ha alterado enormemente las rutinas alimentarias tradicionales en las que las personas preparaban sus propias comidas y se sentaban en familia o en grupo. En vez de eso, las personas comen en movimiento, creando así cantidades cada vez mayores de materiales de envasado de comida rápida que se utilizan una vez y se desechan. En vista del gran volumen de materiales de envasado desechables que se están generando, algunos países, en particular países europeos, han obligado al reciclaje de los residuos generados por la comida rápida o a la utilización de materiales de envasado que sean "biodegradables" o "reutilizables como abono". Los ecologistas con frecuencia presionan a las compañías que generan residuos sólidos para que encuentren alternativas más ecológicas. Por tanto existe una necesidad omnipresente de desarrollar alternativas biodegradables a los materiales de envasado no biodegradables.

45 El papel, el cartón y otras láminas fibrosas fabricadas a partir de fibras a base de celulosa natural son biodegradables. No obstante, las láminas fibrosas tienden a ser porosas. Como consecuencia, no ofrecen una buena protección frente al agua, aceite u otros líquidos. Cuando se utilizan láminas fibrosas en aplicaciones en las que se expondrán a líquidos, por lo general se deben tratar con un material resistente a líquidos, tal como cera de parafina o plástico. No obstante, al hacerlo las láminas fibrosas ya no son biodegradables, sino que son tan resistentes a la degradación como el plástico o la cera de parafina.

50 En vista de lo anterior, sería un avance en la técnica ofrecer láminas fibrosas que fueran resistentes a líquidos y que fueran biodegradables. Además o de forma alternativa, sería un avance adicional en materia de envasado ofrecer láminas fibrosas mejoradas que fueran no solamente resistentes a líquidos, sino que aún tuviesen una buena transpirabilidad y trasmisión del vapor de agua en comparación con láminas fibrosas convencionales tratadas con cera o plástico.

55 El documento EP 0 514 137 A describe una composición que comprende un polímero termoplástico que tiene degradabilidad en el entorno natural y película (celofán), papel, cuero, tela o fibra de celulosa regenerada. El documento EP 0 984 039 A describe una resina de policaprolactona irradiada mediante radiación ionizante con el fin de ajustar la fracción en gel al 0,01-90 %, una policaprolactona contenida en una composición de resina que contiene al menos una cualquiera de otras resinas biodegradables tales como una resina de poliéster alifático y un aditivo para resinas, y un artículo moldeado a partir de ella. El artículo moldeado incluye un artículo moldeado de pared delgada tal como una película, una bolsa para basuras, una película de mantillo para agricultura, una película retráctil, un artículo moldeado en forma de lámina, y un recipiente de pared gruesa tal como un paquete de ampollas, una cinta, materiales de fibra tales como fibras, tejidos entretejidos, tejidos no entretejidos, y materiales para la filtración, una red, y una espuma, etc. El documento de Estados Unidos 6.096.809 describe una mezcla polimérica biológicamente degradable que contiene al menos un biopolímero de almidón fabricado a partir de materias primas

renovables, un plastificante, y un polímero seleccionado entre los siguientes materiales: un poliéster aromático; un copolímero de poliéster tanto con bloques alifáticos como aromáticos; una poliesteramida; un poliglicol; un poliéster uretano; y/o mezclas de estos componentes. El documento WO 02/078944 A1 describe mezclas poliméricas biodegradables adecuadas para recubrimientos laminados, envoltorios y otros materiales de envasado fabricados a partir de al menos un polímero termoplástico biodegradable "duro" y al menos un polímero termoplástico biodegradable "blando". Los biopolímeros "duros" tienden a ser más quebradizos y rígidos y por lo general tienen una temperatura de transición vítrea superior a 10 °C aproximadamente. Los biopolímeros "blandos" tienden a ser más flexibles y plegables y por lo general tienen una temperatura de transición vítrea inferior a 0 °C aproximadamente. El documento de Estados Unidos 5.679.421 A describe bolsas biodegradables formadas de materiales de láminas bicapa que incluyen una capa externa de papel de kraft y una capa interna de material termoplástico biodegradable. El documento de Gran Bretaña 2.243.327 A describe láminas de hojas biodegradables constituidas de al menos una película impermeable a líquidos de un polímero termoplástico biodegradable y al menos una capa de un sustrato fibroso constituido de fibras biodegradables. El documento WO 02/085421 describe películas biodegradables que contienen un polímero biodegradable y un polímero soluble en agua y que presentan transpirabilidad y ductilidad.

Resumen de la invención

La invención engloba láminas fibrosas que están recubiertas o impregnadas con polímeros o mezclas poliméricas biodegradables con el fin de producir láminas que sean más resistentes a líquidos (en general "láminas tratadas" o "láminas fibrosas tratadas"). Las láminas tratadas se pueden utilizar para elaborar una amplia variedad de artículos de fabricación, incluyendo materiales de envasado, tales como envoltorios, bolsas, sacos, cajas de cartón, jarras, vasos, platos, cuencos, bandejas, fuentes, tapas, pajitas, y similares.

Las láminas fibrosas que se pueden tratar con polímeros biodegradables incluyen papel tisú. De acuerdo con la invención, las láminas fibrosas que consisten en papel tisú que tiene un peso entre 19,5 y 24,4 g/m² están recubiertas o impregnadas con una mezcla polimérica biodegradable que comprende al menos un polímero biodegradable termoplástico que tiene una rigidez relativamente elevada y al menos un polímero biodegradable termoplástico que tiene una flexibilidad relativamente elevada. Así, la presente invención ofrece mezclas que poseen o demuestran efectos sinérgicos sorprendentes que son muy adecuados en particular para su utilización en el tratamiento de láminas fibrosas.

Por ejemplo, mezclas que contienen un polímero BIOMAX relativamente rígido, un polietilentereftalato (PET) modificado comercializado por DuPont, y un polímero ECOFLEX relativamente blando o flexible, un copolímero alifático-aromático comercializado por BASF, y/o EASTAR BIO, un copolímero alifático-aromático comercializado por Eastman Chemical han demostrado que tienen unas propiedades de resistencia y elongación superiores a cualquiera de los polímeros tomados en solitario. Otros biopolímeros rígidos incluyen BAK, una poliesteramida comercializada por Bayer, y ácido poliláctico (PLA).

El BIOMAX se caracteriza por tener una temperatura de transición vítrea relativamente elevada y es altamente cristalino a temperatura ambiente. El BIOMAX tiende a ser bastante rígido o quebradizo cuando se conforma en películas o láminas. También tiene una mala elongación o elasticidad. Por el contrario, el ECOFLEX y el EASTAR BIO se caracterizan por tener unas temperaturas de transición vítrea relativamente bajas y son relativamente amorfos o no cristalinos a temperatura ambiente, todo ello que contribuye a una alta blandura, elasticidad y una elevada elongación. Incluso así, varias mezclas de BIOMAX y ECOFLEX y/o EASTAR BIO en la actualidad presentan una mayor elongación que el ECOFLEX por sí solo, así como una mayor tensión de rotura en comparación con BIOMAX o ECOFLEX por sí solos.

Otras mezclas poliméricas que se pueden utilizar para tratar láminas fibrosas incluyen, pero no están limitadas a, una mezcla de ECOFLEX, PLA y almidón termoplástico (TPS) y una mezcla de BAK (una poliesteramida fabricada por Bayer Corporation) 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 alta produce una mezcla polimérica que presenta las características deseadas de cada polímero por sí solo. En algunos casos, las mezclas presentan mejores propiedades, al tiempo que disminuyen o minimizan las propiedades negativas de cada biopolímero por sí solo.

En general, los polímeros biodegradables que se pueden caracterizar como relativamente "rígidos" o menos flexibles incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C aproximadamente. Por el contrario, los polímeros biodegradables que se pueden caracterizar como relativamente "blandos" incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a -4 °C aproximadamente. Los polímeros biodegradables "rígidos" preferentemente tienen una temperatura de transición vítrea de al menos 15 °C aproximadamente, más preferentemente de al menos 25 °C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 35 °C aproximadamente. Los polímeros biodegradables "blandos" preferentemente tienen una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C aproximadamente, más preferentemente en particular inferior a -20 °C aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a -30 °C aproximadamente. Además, los polímeros "rígidos" tienden a ser más cristalinos, mientras que los polímeros "blandos" por lo general son menos cristalinos y más

amorfos, en particular a temperatura ambiente.

5 Cuando se utiliza una mezcla de polímeros biodegradables blandos y rígidos para recubrir o impregnar una lámina fibrosa, el polímero biodegradable relativamente rígido puede tener una concentración en el intervalo del 20 % aproximadamente al 99 % en peso aproximadamente de la mezcla de polímeros biodegradables exclusiva de la lámina fibrosa y cualquier carga. El polímero biodegradable rígido preferentemente tiene una concentración de al menos el 30 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente de al menos el 40 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente en particular superior a, pero que no incluye, el 50 % en peso de la mezcla polimérica, y lo más preferentemente superior al 55 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

15 Cuando se utiliza una mezcla de polímeros biodegradables blandos y rígidos para recubrir o impregnar una lámina fibrosa, el polímero biodegradable relativamente blando puede tener una concentración en el intervalo del 1 % aproximadamente al 80 % en peso aproximadamente de la mezcla de polímeros biodegradables. El polímero biodegradable blando preferentemente tiene una concentración de hasta el 70 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente de hasta el 60 % en peso de la mezcla polimérica, más preferentemente en particular inferior a, pero que no incluye, el 50 % en peso de la mezcla polimérica, y lo más preferentemente de hasta el 45 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

20 Los polímeros biodegradables utilizados para tratar láminas fibrosas dentro del alcance de la presente invención incluyen, pero no están limitados a, poliésteres sintéticos, poliésteres semi-sintéticos preparados por fermentación (por ejemplo, PHB y PHBV), poliesteramidas, policarbonatos, y poliéster uretanos. También está dentro del alcance de la invención incluir opcionalmente varios polímeros naturales y sus derivados, tales como polímeros que comprenden o proceden del almidón, celulosa, otros polisacáridos y proteínas. También se puede utilizar un único polímero biodegradable mezclado con una carga inorgánica (por ejemplo, sílice o carbonato de calcio) para tratar una lámina fibrosa con el fin de producir una lámina tratada que sea más resistente al calor.

30 Dentro del alcance de la invención está incorporar cargas orgánicas o inorgánicas con el fin de reducir la auto-adhesión, reducir el coste, e incrementar el módulo de elasticidad (módulo de Young) de polímeros biodegradables utilizados para tratar láminas fibrosas así como las láminas resultantes. Los ejemplos de cargas inorgánicas incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, sílice, óxido de aluminio, talco, mica, y similares. Los ejemplos de cargas orgánicas incluyen serrín, semillas molidas, partículas de celulosa, partículas poliméricas, gránulos de almidón no gelatinizados, y similares. Además, se pueden utilizar plastificantes para conferir propiedades de ablandamiento y elongación deseadas.

35 En el caso de láminas fibrosas destinadas a su utilización como "envoltorios", tales como envoltorios utilizados para contener carne, otros artículos alimentarios perecederos, y en particular artículos de comida rápida (por ejemplo, sándwiches, hamburguesas y postres), puede ser deseable proporcionar envoltorios 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). El pliegue muerto es una medida de la capacidad de una lámina o película para mantener cualquier pliegue, arruga u otra doblez. Se mide independientemente de la auto-adhesión, el sellado térmico, o el uso de un adhesivo para mantener una orientación deseada.

45 Aunque las propias láminas fibrosas pueden conferir o poseer de forma inherente propiedades de pliegue muerto, los polímeros y mezclas poliméricas utilizadas para tratar láminas fibrosas se pueden diseñar para que tengan un módulo de Young relativamente alto, preferentemente de al menos 100 MPa aproximadamente, más preferentemente de al menos 150 MPa aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 200 MPa aproximadamente. En general, el incremento en la concentración del biopolímero rígido tenderá a incrementar el módulo de Young y las propiedades de pliegue muerto resultantes. No obstante, se debe entender que el módulo de Young sólo está vagamente relacionado con el pliegue muerto y no sirve en cada caso para definir o predecir las propiedades de pliegue muerto de una lámina o película formada a partir de un polímero o mezcla polimérica.

55 La inclusión de cargas particuladas dentro del polímero o mezcla polimérica utilizados para recubrir o impregnar una lámina fibrosa es otra forma de incrementar el pliegue muerto de la lámina resultante. Cuando se utilizan para incrementar el pliegue muerto, las cargas particuladas por lo general se incluyen en una cantidad de al menos el 5 % en peso aproximadamente del polímero o la mezcla polimérica, preferentemente al menos el 10 % en peso aproximadamente, más preferentemente al menos el 15 % en peso aproximadamente, más preferentemente en particular al menos el 20 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente al menos el 30 % en peso aproximadamente del polímero o la mezcla polimérica utilizada para tratar una lámina fibrosa.

65 Otra forma de incrementar el pliegue muerto es incrementar la superficie, o "sensación de volumen en mano" de láminas tratadas de acuerdo con la invención. 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 espaciadas de forma regular o de forma aleatoria en lugar de ser simplemente una lámina plana perfectamente lisa. Una lámina

tratada se puede texturizar, por ejemplo, pasando la lámina a través de un par de rodillos moleteados o de otro tipo de engofrado. Dicho texturizado incrementa la capacidad de la lámina tratada para adoptar y mantener un pliegue, mejorando así las propiedades de pliegue muerto de la lámina.

5 La superficie de la lámina tratada también se puede incrementar al incorporar cargas particuladas dentro del polímero o la mezcla polimérica utilizados para recubrir o impregnar la lámina fibrosa con el fin de formar irregularidades superficiales en la superficie de la lámina tratada. Esto se puede conseguir, por ejemplo, incorporando partículas de carga, de las que al menos una parte tienen un diámetro de tamaño de partícula igual o superior al espesor de una o de ambas caras del polímero o la mezcla polimérica de la lámina tratada.

10 Cuando se utilizan para envolver alimentos, o cuando se desean buenas propiedades de pliegue muerto, las láminas tratadas de acuerdo con la invención se pueden diseñar para que tengan un pliegue muerto de al menos el 50 % (es decir, cuando se doblan utilizando un ensayo de pliegue muerto convencional, las láminas y películas mantendrán al menos el 50 % aproximadamente de su doblez original). Preferentemente, las láminas tratadas tendrán un pliegue muerto de al menos el 60 % aproximadamente, más preferentemente al menos el 70 % aproximadamente, más preferentemente en particular al menos el 80 % aproximadamente, y lo más preferentemente en particular al menos el 90 % aproximadamente. Las láminas fibrosas tratadas de acuerdo con la invención pueden tener un pliegue muerto próximo o igual al 100 % (es decir, cuando se pliegan dichas láminas permanecen plegadas en ausencia de aplicación de una fuerza externa suficiente para revertir el pliegue). A modo de comparación, las láminas y películas fabricadas en polietileno (por ejemplo, para su utilización en la preparación de bolsas para sándwiches o bolsas de basura) por lo general tienen un pliegue muerto del 0 %.

25 En algunos casos, puede ser deseable que las láminas tratadas de acuerdo con la invención "transpiren". Como se ha expuesto anteriormente, se pueden utilizar cargas particuladas, tanto orgánicas como inorgánicas, para incrementar el módulo de elasticidad y/o el pliegue muerto. Dichas cargas también pueden crear "cavitación" de forma ventajosa cuando las láminas o películas utilizadas para recubrir o impregnar láminas fibrosas se estiran durante su procesamiento. La cavitación se produce a medida que la fracción del polímero termoplástico se somete a tracción en dirección monoaxial o biaxial y las partículas de la carga crean una discontinuidad en la película o lámina que incrementa su tamaño durante el estiramiento. En esencia, una fracción del polímero estirado se aleja de las partículas de carga, produciendo pequeñas cavidades en las proximidades de las partículas de carga. Esto, a su vez, produce un incremento enorme en la transpirabilidad y transmisión del vapor de las láminas y películas. La capacidad de las partículas de carga inorgánica para crear cavitación se incrementa a medida que el diámetro del tamaño de partícula se aproxima o supera el espesor del polímero o la mezcla polimérica.

35 Otra ventaja de utilizar polímeros biodegradables para tratar láminas fibrosas es que los biopolímeros por lo general son capaces de aceptar y retener una impresión mucho más fácilmente que los plásticos y ceras convencionales utilizados para tratar papeles. 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 polímeros biodegradables, por otra parte, normalmente incluyen una fracción significativa de restos que contienen oxígeno, tales como grupos éster o amida, a los cuales se pueden adherir más fácilmente las tintas.

45 Las láminas tratadas de acuerdo con la invención pueden comprender monocapas o múltiples capas según se desee. Las láminas fibrosas se pueden impregnar o recubrir sobre una o ambas caras, o sobre cualquiera de sus partes. Las láminas fibrosas múltiples se pueden unir o se pueden estratificar juntas con una o más capas de polímeros biodegradables, y opcionalmente con una o más láminas auxiliares (por ejemplo, papeles de metales). Las láminas fibrosas se pueden recubrir o impregnar mediante técnicas de soplado, coextrusión, moldeo y recubrimiento de películas conocidas en la materia. En una realización, una composición biodegradable termoplástica se calienta hasta su estado fundido y a continuación se extiende sobre una lámina fibrosa utilizando una cuchilla. En otra realización, la composición biodegradable termoplástica se pulveriza sobre la lámina fibrosa.

50 Los polímeros biodegradables termoplásticos utilizados para tratar láminas fibrosas producen láminas tratadas que se pueden sellar térmicamente para unir los extremos para formar sacos, bolsillos, bolsas, y similares. Se pueden laminar sobre las láminas o sustratos existentes.

55 A pesar de las ventajas de utilizar polímeros y mezclas poliméricas biodegradables en comparación con el polietileno u otros polímeros no biodegradables, los polímeros biodegradables tienden a tener un índice de flujo en estado fundido (MFI) mucho más bajo en comparación con polímeros no biodegradables tales como el polietileno, lo que hace que los polímeros biodegradables sean más difíciles de extender o pulverizar sobre una lámina fibrosa. Por consiguiente, puede ser ventajoso incorporar uno o más de agua, un disolvente, o un plastificante, y/o aumentar la temperatura del polímero o la mezcla polimérica biodegradable muy por encima de su temperatura o intervalo de ablandamiento, pero sin quemarla o dañarla de otra forma, para incrementar su MFI a fin de facilitar el proceso de recubrimiento o impregnación.

65 De acuerdo con la invención, papel tisú de 4-5 lb/1000 ft² (12-15 lb/3000 ft²) se trata con una mezcla polimérica biodegradable para hacerla más resistente a la penetración por líquidos. Uno de los beneficios de recubrir o impregnar una lámina fibrosa con un polímero o mezcla polimérica biodegradable, en comparación con preparar simplemente una lámina o película a partir de la propia mezcla polimérica, es que el núcleo de la lámina fibrosa

aumenta la estabilidad térmica del artículo de fabricación resultante. Esto es beneficioso en el caso de envoltorios puesto que el incremento de la estabilidad térmica incrementa su capacidad para soportar microondas sin degradarse o fundirse sobre la comida que envuelve.

- 5 El incremento de la cantidad de cargas inorgánicas dentro del polímero o la mezcla polimérica biodegradables utilizados para recubrir o impregnar una lámina fibrosa también incrementa la capacidad del envoltorio resultante para soportar microondas. Ofrecer envoltorios poliméricos biodegradables que puedan soportar microondas es una mejora sobre los envoltorios fabricados utilizando polietileno, que ni son biodegradables ni seguros para microondas.
- 10 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

- 15 Con el fin de exponer la forma en la que se obtienen las ventajas de la invención anteriormente mencionadas, y otras ventajas y objetos, 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 anexos. 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:

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.

- 25 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.

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.

- 30 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.

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.

- 35 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.

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 $7,79 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2/\text{d}/0,133 \text{ kPa (mm de Hg)}$.

- 40 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 $42 \times 10^{-3} \text{ g}\cdot\text{cm}/\text{m}^2/\text{d}/0,133 \text{ kPa (mm de Hg)}$.

- 45 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.

Descripción detallada de las realizaciones preferidas

50 I. INTRODUCCIÓN

La invención se refiere a láminas fibrosas que están recubiertas o impregnadas con polímeros o mezclas poliméricas biodegradables de la invención. Las láminas fibrosas tratadas de acuerdo con la invención son en muchos aspectos superiores a los 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 por lo general tienen unas malas propiedades de pliegue muerto. Las láminas tratadas se pueden diseñar para que tengan una resistencia, una flexibilidad, una elongación, una estabilidad a la temperatura, una capacidad para soportar microondas, una procesabilidad, y un pliegue muerto mejorados.

- 60 En un aspecto de la invención, una mezcla polimérica biodegradable utilizada para tratar láminas fibrosas incluye al menos un biopolímero que tiene una rigidez relativamente alta y al menos un biopolímero que tiene una flexibilidad relativamente alta. Cuando se mezclan juntos, es posible obtener las propiedades beneficiosas de cada uno de los polímeros al tiempo que se compensan o eliminan las propiedades negativas de cada uno de los polímeros cuando se utilizan por separado.

- 65 En otro aspecto de la invención, uno o más polímeros biodegradables utilizados para recubrir una lámina fibrosa se

mezclan con una cantidad significativa de una carga inorgánica con el fin de incrementar enormemente la estabilidad térmica de la lámina tratada resultante. Las propias láminas fibrosas tienden a tener una mayor estabilidad térmica en comparación con láminas y películas formadas utilizando polímeros biodegradables. La adición de una carga inorgánica al polímero o mezcla polimérica biodegradable (por ejemplo, en una concentración de al menos el 30 % en peso aproximadamente de la composición polimérica biodegradable utilizada para recubrir o impregnar la lámina fibrosa) además incrementa la estabilidad térmica de las láminas tratadas de acuerdo con la invención. En el caso de envoltorios utilizados para proteger la comida, dichos envoltorios pueden soportar mejor alimentos calientes y pueden soportar microondas.

10 Las láminas tratadas de acuerdo con la invención son adecuadas para su utilización como materiales de envasado, tales como envoltorios, bolsas, sacos, coberturas, recubrimientos laminados, cajas de cartón, jarras, vasos, platos, cuencos, bandejas, fuentes, tapas, pajitas, y similares.

15 Los polímeros biodegradables que se pueden utilizar para tratar láminas fibrosas de acuerdo con la presente invención incluyen, pero no están limitados a, poliésteres sintéticos, poliésteres de origen natural, poliesteramidas, policarbonatos y poliéster uretanos, pero también pueden incluir varios polímeros naturales y sus derivados, tales como polímeros y derivados del almidón, celulosa, otros polisacáridos, y proteínas. Las cargas particuladas, tanto orgánicas como inorgánicas, se pueden incorporar a los polímeros utilizados para tratar láminas fibrosas con el fin de mejorar las propiedades de pliegue muerto, incrementar la sensación de volumen en mano, crear cavitación, reducir los costes, y/o reducir la auto-adhesión de las láminas tratadas. Se pueden añadir plastificantes para conferir propiedades de ablandamiento y elongación deseadas. Las láminas fibrosas tratadas opcionalmente se pueden someter a gofrado, encrespado, acolchado o texturizado de otro modo para mejorar la sensación de volumen en mano y el pliegue muerto. Los biopolímeros y mezclas biopoliméricas de acuerdo con la invención aceptan y retienen más fácilmente la impresión en comparación con plásticos y papeles encerados convencionales debido a que normalmente incluyen restos que contienen oxígeno, tales como grupos éster, amida, o uretano, a los que las tintas se pueden adherir fácilmente.

30 Los términos "láminas" y "películas" se debe entender que tienen sus significados habituales que se utilizan en materia de materiales termoplásticos y de envasado. No obstante, debido a que la distinción entre lo que constituye una "lámina" y lo que constituye una "película" depende enormemente del espesor del artículo de fabricación, la distinción es algo arbitraria (es decir, algunos artículos pueden constituir tanto láminas como películas). Debido a que las composiciones biodegradables de acuerdo con la invención se pueden utilizar para elaborar una amplia variedad de artículos de fabricación, incluyendo artículos útiles como envoltorios, envases u otro tipo de envases alimentarios o de otros sustratos sólidos, incluyendo láminas y películas que tienen una amplia variedad de espesores (tanto medidos como calculados), no es la intención de esta divulgación distinguir con precisión, en todos los casos, entre lo que podría constituir una "lámina" frente a artículos que podrían constituir una "película". Por tanto, cuando la presente divulgación se refiere a "láminas y películas" y "láminas o películas", la intención es designar todo el espectro de artículos de fabricación que podrían constituir "láminas", "películas" o ambas.

40 Los términos "mezcla polimérica" y "composición polimérica biodegradable" incluyen dos o más polímeros no rellenos y/o uno o más polímeros a los que se les ha añadido uno o más tipos de cargas sólidas.

45 El término "que pueden soportar microondas" se refiere a composiciones poliméricas biodegradables y láminas tratadas que se pueden poner junto con el alimento en un horno microondas y se pueden tratar con microondas para calentar la comida sin que la composición se funda o se transfiera de otra forma desde la lámina tratada al alimento.

II. LÁMINAS TRATADAS

50 Las láminas tratadas de acuerdo con la invención incluyen cualquier lámina fibrosa que consta de papel tisú que tiene un peso de 19,5 a 24,4 g/m² y que se ha recubierto o impregnado con una mezcla polimérica biodegradable para hacer que la lámina fibrosa sea más resistente a los líquidos, tales como agua, aceites o disolventes. Los ejemplos específicos de láminas fibrosas y mezclas poliméricas biodegradables que se pueden utilizar para la fabricación de láminas tratadas dentro del alcance de la invención se describirán a continuación con mayor detalle.

A. Láminas fibrosas

De acuerdo con la invención, la lámina fibrosa se compone de un papel tisú de 12-15 lb/3000 ft². El recubrimiento o la impregnación del papel tisú de 12-15 lb/3000 ft² produce láminas tratadas que son adecuadas en particular para su utilización como envoltorios alimentarios.

60

B. Polímeros biodegradables

Los polímeros biodegradables que se pueden utilizar dentro del alcance de la presente invención para recubrir o impregnar láminas fibrosas incluyen los que se degradan mediante la acción de organismos vivos, la luz, el aire, el agua y sus combinaciones. Dichos polímeros incluyen una serie de polímeros sintéticos, tales como poliésteres, poliésteramidas, policarbonatos y similares. También se pueden utilizar poliésteres semisintéticos de origen natural (por ejemplo, procedentes de la fermentación). Las reacciones de biodegradación normalmente están catalizadas por enzimas y en general se producen en presencia de humedad. 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 que afectan a la biodegradabilidad del polímero incluyen la cristalinidad, la flexibilidad de la cadena y la longitud de la cadena.

Aparte de poderse biodegradar, con frecuencia es importante que un polímero o una mezcla polimérica presente ciertas propiedades físicas, tales como rigidez, flexibilidad, resistencia al agua, resistencia a aceites, resistencia a disolventes, resistencia, elongación, estabilidad a la temperatura, transmisión de la humedad del vapor, permeabilidad a gases, y/o pliegue muerto. La aplicación prevista de una mezcla polimérica particular con frecuencia dictará qué propiedades son necesarias con el fin de que un polímero, una mezcla polimérica particular, o una lámina tratada a partir de ellos, presente los criterios de comportamiento deseados. Cuando se utilicen para formar láminas tratadas adecuadas para su uso como materiales de envasado, 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 envasado. Los polímeros que tienen una elevada temperatura de transición vítrea (T_g) son con frecuencia difíciles, sino imposibles, de conformar mediante soplado o fundido en películas a gran escala. Por otra parte, los polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea muy baja 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, propiedades de barrera al vapor de agua, alta estabilidad a la temperatura y/o módulo para que sean adecuadas en ciertas aplicaciones, tales como la fabricación de envoltorios o recubrimientos laminados.

En un aspecto de la invención, se ha descubierto que se pueden obtener composiciones adecuadas para el recubrimiento o la impregnación de láminas fibrosas al mezclar uno o más polímeros "rígidos", o de alta temperatura de transición vítrea, con uno o más polímeros "blandos", o de baja temperatura de transición vítrea. En otro aspecto de la invención, los polímeros o mezclas poliméricas se pueden rellenar con cargas particuladas, y/o las láminas o películas tratadas fabricadas a partir de ellos se pueden texturizar, con el fin de producir láminas que tengan unas propiedades de pliegue muerto mejoradas.

A pesar de los beneficios que se pueden obtener de la utilización de una mezcla de polímeros rígidos y blandos, en particular cuando se extruyen o se soplan películas o láminas utilizadas para recubrir láminas fibrosas, se apreciará que hay métodos de recubrimiento que no requieren la formación de una lámina o película extruida o soplada, tales como la extensión utilizando una cuchilla o el recubrimiento por pulverización. En esos casos, puede no ser necesario utilizar una mezcla polimérica. No obstante puede ser deseable utilizar agua, un disolvente o un plastificante para incrementar el MFI con el fin de facilitar el proceso de recubrimiento o impregnación. Puede ser deseable incorporar una cantidad significativa de una carga inorgánica (por ejemplo, sílice o piedra caliza) con el fin de incrementar la estabilidad térmica de la lámina tratada resultante. En el caso de un envoltorio alimentario, el incremento de la estabilidad térmica aumenta la capacidad de la lámina tratada para soportar microondas.

1. Polímeros rígidos

Aunque la utilización de términos tales como 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 general, los polímeros que se pueden caracterizar como relativamente "rígidos", o menos flexibles, normalmente incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C aproximadamente. Los polímeros rígidos preferentemente tendrán una temperatura de transición vítrea de al menos 15 °C aproximadamente, más preferentemente de al menos 25 °C aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 35 °C aproximadamente. Las temperaturas 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 vídrioso 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

5 punto de fusión de un polímero más rígido normalmente será superior al punto de fusión de un polímero más blando.

Los polímeros "rígidos" preferidos incluyen, pero no están limitados a, polietilentereftalatos modificados (tales como los fabricados por DuPont), poliesteramidas (tales como aquellas fabricadas por Bayer), polímeros a base de ácido poliláctico (tales como los fabricados por Cargill-Dow Polymers y Dianippon Ink), terpolímeros basados en ácido poliláctico, ácido poliglicólico y policaprolactona (tales como los fabricados por Mitsui Chemicals), polialquilen carbonatos (tales como polietilen carbonato fabricado por PAC Polymers), y polihidroxibutirato (PHB).

10

Un biopolímero rígido preferido en la actualidad incluye una serie de polímeros de polietilentereftalato modificado (PET) fabricados por DuPont, y que se venden con el nombre comercial BIOMAX. Varios polímeros de PET modificados de DuPont se describen con mayor detalle en la patente de Estados Unidos N° 5.053.482 de Tietz, la patente de Estados Unidos N° 5.097.004 de Gallagher y col., la patente de Estados Unidos N° 5.097.005 de Tietz, la patente de Estados Unidos N° 5.171.308 de Gallagher y col., la patente de Estados Unidos N° 5.219.646 de Gallagher y col., y la patente de Estados Unidos N° 5.295.985 de Romesser y col. Con el propósito de divulgar polímeros "rígidos", las patentes anteriores se desvelan en el presente documento por referencia.

15

En general, los polímeros de PET modificados de DuPont pueden caracterizarse como polímeros que comprenden unidades alternas de un constituyente 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, una fracción de los grupos fenileno dentro de las unidades de repetición tereftalato pueden estar 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.

20

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 que, cuando se mezcla con un polímero más blando, produce una mezcla que se puede conformar fácilmente en láminas y películas. Además, o de forma alternativa, se pueden incluir una o más cargas particuladas con el fin de conferir las propiedades deseadas descritas con mayor detalle en este documento.

35

En general, los polietilentereftalatos modificados de los que cabría esperar que tuvieran propiedades adecuadas para su utilización como biopolímero biodegradable "rígido" constan esencialmente de unidades estructurales recurrentes que tienen la siguiente fórmula general:

40



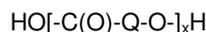
en la que hasta el 40 % molar aproximadamente de R se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico o uno o más radicales hidrocarbilenos C_1-C_{10} no aromáticos divalentes y el resto de R es al menos el 85 % molar aproximadamente de un radical p-fenileno, en la que G incluye del 0 al 30 % molar aproximadamente de un radical éter de polietileno seleccionado del grupo que consiste en:

45

$-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ y $-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-O-(CH_2)_2-$ y el resto de G se selecciona del grupo que consiste en radicales éter de polialquileno de un peso molecular de al menos 250 (medio en número), y radicales $-(CH_2)_2-$, $-(CH_2)_3-$, y $-(CH_2)_4-$,

50

en la que Q procede de un hidroxíácido de la fórmula:



55 en la que x es un número entero y dichos hidroxíácidos tienen un punto de fusión de al menos 5 °C por debajo de su temperatura de descomposición, y Q se selecciona del grupo que consiste en un enlace químico y radicales hidrocarbilenos $-(CH_2)_n-$, en la que n es un número entero entre 1 y 5, $-C(R)H-$, y $-C(R)HCH_2-$, en las que R se selecciona el grupo que consiste en $-CH_3$ y $-CH_2CH_3$, y en la que "a" y "b" son fracciones molares del polímero, y la fracción molar "a" puede ser de 0,6 a 1 y, en consecuencia, la fracción molar de "b" puede ser de 0 a 0,4, y en la que del 0,1 % aproximadamente al 15 % molar aproximadamente, preferentemente del 0,1 al 2,5 % molar aproximadamente del polímero contiene grupos sulfo de metales alcalinos o metales alcalino-térreos, en particular del 1,5 al 2 % molar aproximadamente de dichos grupos.

60

65

Otro biopolímero rígido que se puede utilizar en la fabricación de las mezclas poliméricas de acuerdo con la presente invención incluye el ácido poliláctico (PLA). El ácido poliláctico normalmente tiene una temperatura de transición vítrea de 59 °C aproximadamente y un punto de fusión de 178 °C aproximadamente. El PLA tiene una baja elongación y es bastante duro. Es un material termoplástico fuerte que se puede moldear por inyección, extrusión, fusión, termoformado, o se puede utilizar en forma de fibras hiladas o sopladas en estado fundido para producir productos no entretrejidos.

Los polímeros a base de PLA o que incluyen PLA 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 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 glicólidos, 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 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 láctido, 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 asimétrico, existe en varias formas isoméricas. El ácido 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.

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 comprenden polímeros "rígidos" según el término definido en el presente 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. Las poliesteramidas fabricadas por Bayer se describen con mayor detalle en la patente de Estados Unidos Nº 5.644.020 de Timmermann y col. que desvela polímeros biodegradables, de los que al menos algunos de ellos constituyen polímeros "rígidos".

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 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. Para el propósito de comprender el significado y alcance de la memoria descriptiva y las reivindicaciones, se considerará que, poliesteramidas tales como BAK y otras que se comporten como BAK y que se pueden utilizar como polímero "rígidos", tienen una temperatura de transición vítrea 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, S100 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 la presente invención.

Los polihidroxibutiratos (PHB) pueden actuar como polímeros duros o polímeros blandos dependiendo de su peso molecular, de si se han modificado utilizando extensores de la cadena y/o agentes de ramificación, de si se han copolimerizado con otro polímero, y dependiendo de los otros constituyentes dentro de la composición termoplástica general. En este sentido, los PHB son únicos entre los biopolímeros y pueden ser de interés especial para su utilización en la preparación de envoltorios, recubrimientos laminados, materiales de envasado, y similares.

Como se describe con mayor detalle a continuación, como cargas particuladas se pueden utilizar almidones nativos o gelatinizados secos con el fin de incrementar las propiedades de pliegue muerto de láminas y películas fabricadas

a partir de un polímero o de una mezcla polimérica particulares. No obstante, en la medida en que los almidones se vuelvan termoplásticos pero retengan una parte sustancial de su cristalinidad, dichos almidones pueden actuar como polímeros "rígidos", más que como polímeros "blandos".

5 2. Polímeros blandos

En general, los polímeros que se pueden caracterizar como "blandos", o menos rígidos, normalmente incluyen polímeros que tienen una temperatura de transición vítrea inferior a $-4\text{ }^{\circ}\text{C}$, más preferentemente inferior a $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, mucho más preferentemente en particular inferior al $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente, y lo más preferentemente inferior a $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$ aproximadamente. Las temperaturas anteriores tratan de tener en cuenta que las "temperaturas de transición vítrea" de polímeros "blandos" no siempre son temperaturas discretas, sino que con frecuencia comprenden 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 los 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 los fabricados por Daicel Chemical, Monsanto, Solvay, y Union Carbide), y polímeros alifáticos a base de succinato, por ejemplo, polibutilen succinato (PBS), polibutilen succinato adipato (PB-SA), y polietilen succinato (PES) (tales como los fabricados por Showa High Polymer).

Las patentes de Estados Unidos N^o 5.817.721, 5.863.991, 5.880.220, 5.889.135, 5.936.045, 6.018.004, 6.046.248, 6.111.058, 6.114.042, 6.201.034, 6.258.924, 6.297.347, 6.303.677, 6.353.084, todas de Warzelhan y col., y asignadas a BASF, dan a conocer una serie de copoliésteres alifáticos-aromáticos dentro del alcance de la invención, al igual que las patentes de Estados Unidos N^o 6.103.058 de Yamamoto y col. y la patente de Estados Unidos N^o 6.120.895 de Kowitz y col. Del mismo modo, las patentes de Estados Unidos N^o 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 Eastman Chemical, así como las patentes de Estados Unidos N^o 6.020.393 y 6.922.829 de Khemani, también asignadas a Eastman Chemical, desvelan copoliésteres alifáticos-aromáticos dentro del alcance de la invención.

Un polímero "blando" preferido que se puede utilizar en la fabricación de mezclas poliméricas incluye 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. Para producir copolímeros ramificados, en lugar de lineales, también se pueden utilizar agentes de ramificación.

La copolimerización de monómeros alifáticos, tales como dioles y diácidos, con monómeros aromáticos tales como dioles y diácidos (por ejemplo, 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 se sabe que 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 se degradan más lentamente por los microorganismos en comparación con copoliésteres aleatorios que tienen secuencias aromáticas más interrumpidas. El espesor de la película también es un factor, en donde las películas más espesas se degradan más lentamente debido a su menor relación de superficie a volumen que las películas más delgadas, siendo todas iguales. El polímero vendido actualmente con el nombre ECOFLEX S BX 7000 por BASF tiene una temperatura de transición vítrea de $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un intervalo de fusión de $105\text{-}115\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Otro copoliéster alifático-aromático "blando" es fabricado por 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 $-33\text{ }^{\circ}\text{C}$ y un punto de fusión de $112\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 $-60\text{ }^{\circ}\text{C}$ y el punto de fusión es de sólo $60\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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 extruyen y tienen una baja resistencia a la fusión por encima de $130\text{ }^{\circ}\text{C}$. 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. A pesar de que la utilización de PCL está dentro del alcance de la invención, actualmente es un biopolímero blando menos preferido que los poliésteres alifáticos-aromáticos, que proporcionan un mejor rendimiento general.

5 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.

15 Otro poliéster alifático "blando" que se puede utilizar en la fabricación de las mezclas poliméricas de la invención es el copolímero de polihidroxitirato-hidroxicvalerato (PHBV), que se fabrica utilizando un proceso de fermentación inducida por microbios. Uno de dichos copoliésteres de PHBV, fabricado por Monsanto Company, tiene una temperatura de transición vítrea de 0 °C aproximadamente y un punto de fusión de 170 °C aproximadamente. Si es posible, los copoliésteres de PHBV se deben formular y/o modificar de forma que tengan una temperatura de transición vítrea inferior a -5 °C aproximadamente.

25 En el proceso de fermentación utilizado para la fabricación de PHBV, una sola especie bacteriana convierte los materiales de la alimentación de maíz y patata en un copolímero de constituyentes polihidroxitirato y hidroxicvalerato. 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 polihidroxi-alcanoatos (PHA). El polihidroxicvalerato (PHV) también es un ejemplo de un polímero "blando".

30 Como se ha expuesto anteriormente, los polihidroxitiratos (PHB) pueden actuar como polímeros rígidos o blandos dependiendo de su peso molecular, de si se han modificado utilizando extensores de la cadena y/o agentes de ramificación, de si se han copolimerizado con otro polímero, y dependiendo de los otros constituyentes dentro de la composición termoplástica general. En este sentido, los PHB son únicos entre los biopolímeros y pueden ser de interés especial para su utilización en la preparación de envoltorios, recubrimientos laminados, materiales de envasado, y similares.

40 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.

45 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.

50 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, se prepara el prepolímero de poliéster alifático terminado en hidroxilo de bajo peso molecular 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, dibutoxidiacetoacetoxi 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.

60 Showa fabrica el PBS 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.

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

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

10 Por último, a pesar de que se sabe que el almidón, tal como el almidón modificado o el almidón que se ha gelatinizado con agua y posteriormente se ha secado, 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 pueden tener temperaturas de transición vítreas muy bajas y pueden constituir, de hecho, polímeros biodegradables "blandos" dentro del alcance de la invención. Como se describe con mayor detalle a continuación, se puede utilizar almidón nativo o gelatinizado seco como cargas particuladas con el fin de incrementar las propiedades de pliegue muerto de láminas y películas fabricadas a partir de un polímero o una mezcla polimérica particulares. Además, en la medida en que los almidones se vuelvan
15 termoplásticos pero retengan una parte sustancial de su cristalinidad, dichos almidones pueden actuar como polímeros "rígidos", más que como polímeros "blandos". No obstante, existe una serie de polímeros de almidón termoplásticos que se pueden comportar como polímeros "blandos".

20 Por ejemplo, la patente de Estados Unidos N° 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 plastificante 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.

30 Aunque dentro del alcance de la invención está el incluir polímeros termoplásticos a base de almidón que incluyen plastificantes tales como glicerina, sorbitol, propilenglicol y similares, es preferible, cuando se fabrican los materiales de envasado que entrarán en contacto con los productos alimentarios, utilizar polímeros de almidón termoplásticos que se fabriquen sin la utilización de dichos plastificantes, que potencialmente se pueden difundir hacia los alimentos. Los polímeros de almidón termoplásticos preferidos para su utilización en la preparación de envoltorios alimentarios pueden utilizar de forma ventajosa el contenido de agua natural de gránulos de almidón nativos para descomponer en un primer momento la estructura granular y fundir el almidón nativo. A continuación, el almidón fundido se puede mezclar con uno o más biopolímeros sintéticos, y la mezcla se seca por ventilación, con el fin de obtener una mezcla polimérica final. Cuando se desea preparar envoltorios alimentarios u otras láminas o películas previstas para su contacto con alimentos utilizando un polímero de almidón termoplástico fabricado con un
40 plastificante líquido de alto punto de ebullición, será preferible limitar la cantidad de dichos polímeros de almidón termoplásticos por debajo del 10 % en peso de la mezcla polimérica, exclusiva de cualquier carga sólida.

C. OTROS COMPONENTES

45 Hay una serie de componentes opcionales que se pueden incluir dentro de las mezclas poliméricas biodegradables con el fin de conferir propiedades deseadas. Estos incluyen, pero no están limitados a, plastificantes, lubricantes, cargas, polímeros naturales y polímeros no biodegradables.

1. Plastificantes y lubricantes

50 Los plastificantes y lubricantes se pueden añadir opcionalmente con el fin de mejorar el procesamiento, tal como la extrusión, el soplado, la extensión y la pulverización 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, un plastificante puede permitir que la mezcla polimérica satisfaga ciertos criterios de procesamiento y/o comportamiento.

60 En caso de que un polímero o mezcla polimérica biodegradables se extienda o se pulverice sobre una lámina fibrosa, puede ser ventajoso utilizar un plastificante para incrementar el índice de flujo en estado fundido (MFI) del polímero o la mezcla polimérica fundidos. El incremento en el MFI de un polímero o una mezcla polimérica fundidos facilita el recubrimiento a alta velocidad. En general, cuando ciertos polímeros biodegradables se calientan por encima de su punto de ablandamiento, tienen un MFI de entre 2-10 g/10 min aproximadamente. El incremento del MFI preferentemente hasta al menos 40 g/10 min aproximadamente, más preferentemente hasta al menos 70 g/10 min aproximadamente, y lo más preferentemente hasta al menos 100 g/10 min aproximadamente facilita enormemente la extensión o pulverización de una mezcla polimérica biodegradable fundida.

Los plastificantes 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 ingeridos, al menos en pequeñas cantidades.

5 Los plastificantes ilustrativos 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, plastificantes poliméricos
10 tales como poli(1,6-hexametilen adipato), y otros polímeros compatibles de bajo peso molecular.

Los ejemplos de lubricantes incluyen sales de ácidos grasos, uno de cuyos ejemplos es el estearato de magnesio.

15 Los plastificantes volátiles que se pueden retirar durante o después del proceso de recubrimiento, tales como el agua o los disolventes volátiles, se pueden utilizar para facilitar el recubrimiento a alta velocidad. Los ejemplos de disolventes volátiles que se pueden utilizar, preferentemente mediante recuperación y reutilización de dichos disolventes incluyen, pero no están limitados a, cloroformo, cloruro de metileno, otros hidrocarburos clorados, alcohol etílico, alcohol isopropílico, otros alcoholes, acetona, metiletilcetona, otras cetonas, y similares.

20 Se ha comprobado que, por ejemplo, la inclusión de 200 ppm de agua incrementa el MFI de una composición polimérica biodegradable fundida desde 4 g/10 min a 40 g/10 min aproximadamente. Aunque muchos de los polímeros biodegradables descritos en este documento son "hidrófobos" en el sentido de que no se disuelven o se degradan cuando se exponen al agua a temperatura ambiente, contienen restos polares que incrementan enormemente la afinidad de dichos polímeros por el agua cuando se calientan hasta un estado fundido. Así, es
25 posible mezclar cierta cantidad de agua dentro de una masa fundida de un polímero biodegradable que de lo contrario sería hidrófobo cuando se enfría a temperatura ambiente.

2. Cargas sólidas

30 Las cargas particuladas se pueden añadir opcionalmente por diversas razones, incluyendo pero no limitado a, el incremento del módulo de Young, propiedades de pliegue muerto, rigidez, transpirabilidad, estabilidad térmica, tratamiento con microondas, y capacidad aislante, y para reducir los costes y la tendencia de la mezcla polimérica al "bloqueo" o auto-adhesión durante el procesamiento. Otras cargas, 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
35 las láminas y películas de acuerdo con la invención. En general, las cargas de acuerdo con el alcance de la invención en general quedarán englobadas dentro de tres clases o categorías: (1) cargas particuladas inorgánicas, (2) fibras y (3) cargas orgánicas.

a. Cargas particuladas inorgánicas

40 Los términos "partícula" o "carga particulada" se deben interpretar en un sentido amplio que incluye partículas de carga que tienen cualquiera de varias 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
45 entender mejor como "fibras", término que se define y describe a continuación.

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

60 El experto en la materia apreciará que, utilizando un enfoque diseñado a nivel microestructural, se pueden seleccionar los tipos y cantidades de los diversas cargas inorgánicas que se pueden incluir en la mezcla polimérica con el fin de diseñar un material final que tenga las propiedades deseadas al tiempo que se beneficia de la reducción de costes al añadir la carga inorgánica.

65

En general, con el fin de maximizar la cantidad de carga inorgánica al tiempo que se minimizan tanto como sea posible los efectos mecánicos perjudiciales de añadir la carga, puede ser ventajoso seleccionar partículas de carga de una manera que se reduzca la superficie específica de las partículas. La superficie específica se define como la relación de la superficie total de la partícula frente al volumen total de la partícula. Una manera de reducir la superficie 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 de la superficie al volumen de esa partícula. Otra forma de reducir la superficie específica es incrementar el tamaño de partícula. En vista de las ventajas de reducir la superficie específica de la carga inorgánica, será preferible incluir partículas de carga inorgánica que tengan una superficie 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 de la superficie específica en la mejora de la reología y las propiedades finales de resistencia de las mezclas poliméricas de la presente invención está el concepto del 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 uno o más intervalos de tamaños de partícula con el fin de que los espacios entre 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 carga inorgánica, 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 dadas se mezcle con otro grupo de partículas que tengan un tamaño de partícula medio (es decir, anchura y/o longitud) que sea al menos aproximadamente 2 veces más grande o más pequeño que el tamaño de partícula medio del 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 será "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 carga sólida, 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 Estados Unidos N° 5.527.387 de Andersen y col. Para los propósitos de la divulgación de las técnicas de empaquetamiento de partículas que pueden ser útiles a la hora de maximizar u optimizar la densidad de empaquetamiento de partículas, la patente anterior se incorpora en el presente documento por referencia.

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 cargas inorgánicas que tengan una densidad natural de empaquetamiento de partículas en el intervalo de 0,55 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 0,85 aproximadamente.

Los ejemplos de cargas inorgánicas 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 circonio, 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 relleno 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 microsilíce).

El tamaño de partícula o el intervalo de tamaños de partícula de las cargas inorgánicas 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 la superficie específica de la carga inorgánica. Para películas destinadas a que tengan una cantidad sustancial de flexibilidad, resistencia a la tracción, resistencia a la fatiga por flexión y un pliegue muerto y una transpirabilidad relativamente bajas (por ejemplo, bolsas de plástico), el diámetro del tamaño de partícula de una carga inorgánica preferentemente será inferior al 20 % aproximadamente del espesor de la pared de la película. Por ejemplo, para una película o una lámina que tenga un espesor de 40 µm, puede ser preferible que las partículas de carga inorgánica tengan un diámetro de tamaño de partícula de 8 µm aproximadamente o inferior.

Por otra parte, en algunos casos puede ser deseable para al menos una parte de las partículas de carga que tengan un diámetro de tamaño de partícula más grande, tal como un diámetro que es igual o superior al espesor de la lámina o película polimérica. Al utilizar partículas de carga cuyos diámetros igualan o superan el espesor de la lámina o película polimérica se interrumpe la superficie de la lámina o película y se incrementa la superficie, que puede incrementar de forma ventajosa la sensación de volumen en mano y/o las propiedades de pliegue muerto de la lámina o película. En el caso en que las láminas o películas son mono o biaxiales estiradas, la utilización de partículas de carga más grandes (por ejemplo, superiores al 20 % del espesor de la pared de la película) crea discontinuidades definitivas que producen láminas y películas que tienen un alto grado de cavitación. La cavitación genera láminas que tienen un tacto y una sensación que se asemejan más al tacto y la sensación del papel. Además, incrementa enormemente la transpirabilidad y la trasmisión del vapor de agua de las láminas y películas.

La cantidad de carga particulada añadido a una mezcla polimérica dependerá de una serie de factores, que incluyen la cantidad y las identidades de otros componentes añadidos, así como la superficie específica, la densidad de empaquetamiento, y/o la distribución de tamaños de las propias partículas de la carga. Por consiguiente, la concentración de la carga particulada dentro de las mezclas poliméricas puede estar incluida en un intervalo amplio desde tan solo el 0 % en volumen hasta el 90 % en volumen de la mezcla polimérica aproximadamente. Debido a las variaciones en la densidad de las diversas cargas inorgánicas que se pueden utilizar, en algunos casos puede ser más correcto expresar la concentración de la carga inorgánica en términos de porcentaje en peso en lugar de porcentaje en volumen. En vista de esto, los componentes de la carga inorgánica pueden estar incluidos dentro de un intervalo amplio desde tan solo el 0 % en peso hasta el 95 % en peso de la mezcla polimérica, preferentemente en el intervalo del 5 % aproximadamente al 90 % en peso aproximadamente.

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, la carga inorgánica 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 rellenos altamente inorgánicos, la carga inorgánica preferentemente se incluirá en una cantidad en un intervalo entre el 50 % aproximadamente y el 90 % en volumen aproximadamente.

En vista de estos objetivos contrapuestos, la cantidad preferida real de carga inorgánica puede variar enormemente. En términos generales, no obstante, con el fin de reducir considerablemente los costes de la mezcla polimérica resultante y/o conferir unas propiedades incrementadas de pliegue muerto, resistencia al calor, capacidad de aislamiento, y/o tratamiento con microondas, el componente de la carga inorgánica normalmente se incluirá en una cantidad de al menos el 10 % en peso aproximadamente de la composición total, preferentemente de al menos el 15 % en peso aproximadamente, más preferentemente, en una cantidad de al menos el 20 % en peso aproximadamente, en especial más preferentemente en una cantidad de al menos el 30 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en una cantidad de al menos el 35 % en peso aproximadamente de la composición total.

b. Fibras discretas

Además de la lámina fibrosa tratada, opcionalmente se pueden utilizar fibras discretas para mejorar las propiedades físicas de las mezclas poliméricas. Al igual que las cargas anteriormente mencionadas, 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 las cargas particuladas. Tal y como se utiliza en 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.

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 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 50:1 aproximadamente, y lo más preferentemente superior a 100:1 aproximadamente.

La cantidad de fibras añadidas a las mezclas poliméricas variará dependiendo de las propiedades deseadas para el artículo de fabricación acabado, 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. Si llegan a incluirse, las fibras se incluirán preferentemente en una cantidad en el intervalo entre el 1 % aproximadamente y el 80 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente en el intervalo del 3 % aproximadamente al 50 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente en un intervalo entre el 5 % aproximadamente y el 30 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

c. Cargas orgánicas

Las mezclas poliméricas también pueden incluir una amplia variedad de cargas orgánicas. Dependiendo de los puntos de fusión de la mezcla polimérica y de la carga orgánica a añadir, la carga orgánica 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.

Las cargas orgánicas pueden comprender una amplia variedad de cargas de origen natural tales como, por ejemplo, SEAgel, corcho, semillas, gelatinas, harina de madera, serrín, materiales poliméricos molidos, materiales a base de agar, gránulos de almidón nativo, almidón pregelatinizado y seco, partículas expandibles y similares. Las cargas orgánicas también pueden incluir uno o más polímeros sintéticos de los que existe una variedad casi interminable. Debido a la naturaleza diversa de las cargas orgánicas, en general no habrá un intervalo de concentraciones preferido para el componente opcional de carga orgánica.

Las cargas orgánicas pueden ocupar parcial o completamente el lugar de las cargas inorgánicas. En algunos casos, las cargas orgánicas se pueden seleccionar para que confieran las mismas propiedades que las cargas inorgánicas, tales como el incremento del pliegue muerto, la sensación de volumen en mano, la transpirabilidad y la transmisión del vapor de agua. Si llega a incluirse, el componente de la carga orgánica por lo general se incluirá en una cantidad de al menos el 5 % en peso aproximadamente de la composición total, preferentemente de al menos el 10 % en peso aproximadamente, más preferentemente de al menos el 20 % en peso aproximadamente, y más preferentemente en particular de al menos el 30 % en peso aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos el 35 % en peso aproximadamente de la composición total.

3. Polímeros naturales

Además del almidón o partículas de almidón termoplástico, otros polímeros naturales que se pueden utilizar en las mezclas poliméricas comprenden o son derivados de celulosa, otros polisacáridos, gomas de polisacárido y proteínas.

Los ejemplos de almidones y 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 arábica, 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.

4. Polímeros no biodegradables

Aunque las mezclas poliméricas preferentemente incluyen polímeros 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 sin embargo es superior al residuo que queda tras las láminas y películas que están fabricadas en su totalidad de polímeros no biodegradables.

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, PETE, cloruro de polivinilo, PVDC, poliestireno, poliamidas, nailon, policarbonatos, polisulfuros, polisulfonas, copolímeros que incluyen uno o más de los anteriores, y similares.

D. Mezclas poliméricas

1. Intervalos de concentración de polímeros biodegradables

Las concentraciones de los diversos componentes dentro de las mezclas poliméricas utilizadas para tratar láminas fibrosas dependerá de una serie de factores, incluyendo las propiedades físicas y mecánicas deseadas de la lámina tratada, los criterios de comportamiento de los artículos a fabricar a partir de una lámina tratada, el equipo de procesamiento utilizado en la fabricación y conversión de las mezclas y las láminas tratadas en el artículo de fabricación deseado, y los componentes particulares dentro de las mezclas. 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. En aquellos casos en los que la mezcla o composición polimérica incluya una mezcla de polímeros biodegradables rígidos y blandos, el uno o más polímeros rígidos biodegradables en las mezclas de la invención puede tener una concentración en un intervalo del 20 % aproximadamente al 99 % en peso aproximadamente de los polímeros biodegradables excluyendo la lámina fibrosa y cualquier carga, preferentemente una concentración de al menos el 30 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente de al menos el 40 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente en particular superior a, pero que no incluye, el 50 % en peso de la mezcla polimérica, y lo más preferentemente de al menos el 55 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica.

De forma similar, cuando se emplea una mezcla de polímeros rígidos y blandos, los polímeros blandos pueden tener una concentración en un intervalo entre el 1 % aproximadamente y el 80 % en peso aproximadamente, de los polímeros biodegradables excluyendo la lámina fibrosa y cualquier carga, preferentemente una concentración de hasta el 70 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente hasta el 60 % en peso aproximadamente de la mezcla polimérica, más preferentemente en particular inferior a, pero que no incluye, el 50 % en peso de la mezcla polimérica, y lo más preferentemente de hasta el 45 % en peso de la mezcla polimérica.

Las concentraciones 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.

2. Propiedades de las mezclas poliméricas y las láminas tratadas

Las mezclas poliméricas se pueden diseñar para que tengan varias propiedades deseadas como se describe en este documento. Las propiedades de la lámina fibrosa tratada final dependerán de una serie de factores, que incluyen el diseño de mezcla de la mezcla polimérica, las condiciones de procesamiento, el procesamiento después de su formación, el tamaño del producto, el espesor particular, y similares. En el caso de láminas tratadas 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 tratadas 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 desdoblán o se despliegan de forma espontánea, tal y como ocurre con una gran cantidad de láminas y películas de plástico (por ejemplo, el polietileno).

5 Con el fin de mejorar las propiedades de pliegue muerto de láminas tratadas producidas a partir de ellas, se pueden seleccionar polímeros biodegradables que produzcan mezclas que tienen un módulo de Young relativamente elevado, preferentemente de al menos 100 MPa aproximadamente, más preferentemente de al menos 150 MPa, y lo más preferentemente de al menos 200 MPa aproximadamente. En general, el incremento de la concentración del
10 polímero biodegradable rígido tenderá a incrementar el módulo de Young. El módulo de Young también se puede incrementar al cargar las mezclas poliméricas con una o más cargas, tales como cargas particuladas o fibrosas, como se ha descrito anteriormente.

15 Además de, o en lugar de, incrementar el módulo de Young para mejorar el pliegue muerto, las láminas tratadas opcionalmente se pueden procesar para incrementar la "sensación de volumen en mano", que se consigue al alterar la naturaleza generalmente plana de la lámina. Esto se puede conseguir, por ejemplo, mediante gofrado, encrespado, acolchado o texturizado de la lámina de otro modo para que así tenga unas crestas y valles separados entre sí, regularmente o de forma aleatoria, en lugar de ser simplemente una lámina plana y lisa. Esto se puede conseguir, por ejemplo, pasando la lámina o película a través de un par de rodillos moleteados o de otro tipo de
20 engofrado. Dicho texturizado incrementa la capacidad de la lámina para adoptar y mantener un pliegue, arruga, u otra doblez mejorando así las propiedades de pliegue muerto de la lámina.

Otra forma de incrementar la superficie de las láminas tratadas de acuerdo con la invención para así incrementar su sensación de volumen en mano y/o de pliegue muerto es incluir cargas particuladas en las que al menos una parte
25 de las partículas tienen un diámetro de tamaño de partícula que iguala o supera el espesor del recubrimiento polimérico. De esta forma, se pueden fabricar láminas tratadas que tengan un pliegue muerto próximo o igual al 100 %, que supera las propiedades de pliegue muerto de prácticamente todos los envoltorios y láminas de papel o de plástico convencionales disponibles actualmente en el mercado. Un ejemplo de una lámina o envoltorio convencional que tiene un pliegue muerto del 100 % es el papel de aluminio u otros papeles de metales.

30 Otras propiedades que pueden ser deseables cuando se fabrican envoltorios alimentarios son la resistencia térmica, la capacidad para soportar microondas, y la capacidad de aislamiento. El incremento de la cantidad de carga inorgánica dentro de la mezcla o composición polimérica utilizada para recubrir o impregnar una lámina fibrosa tiende a incrementar la resistencia térmica, la capacidad para soportar microondas, y la capacidad de aislamiento de
35 las láminas tratadas. Por ejemplo, se ha comprobado que un polímero biodegradable blando se puede mezclar con una carga inorgánica, tal como sílice molida o precipitada, para producir una composición polimérica biodegradable que incluye al menos el 30 % en peso aproximadamente de la carga inorgánica. La adición de al menos el 30 % en peso aproximadamente de la carga inorgánica a un polímero biodegradable blando produce una lámina fibrosa tratada que no se descompone cuando se utiliza en un horno microondas.

40 El uso de cargas, junto con técnicas de procesamiento específicas, también se puede utilizar para crear "cavitación". La cavitación se produce a medida que la fracción del polímero termoplástico es arrastrada en dirección monoaxial o biaxial y las partículas de carga crean una discontinuidad en la película o lámina que incrementa de tamaño durante el estiramiento. Durante el estiramiento, una parte del polímero estirado se aleja de las partículas de carga,
45 produciendo pequeñas cavidades en las proximidades de las partículas de carga. Esto a su vez produce un gran incremento en la transpirabilidad y transmisión del vapor de las láminas y películas. También produce películas o láminas que tienen un tacto y una sensación que se asemejan mucho más al tacto y la sensación del papel, en contraste con láminas y películas plásticas convencionales. El resultado es una lámina, película o envoltorio que se puede utilizar para aplicaciones que actualmente desempeñan o se satisfacen utilizando productos de papel (es decir, envoltorios, tisús, materiales impresos, etc.)
50

Las láminas tratadas de acuerdo con la invención pueden tener cualquier espesor deseado. Las láminas tratadas adecuadas para envolver, encerrar o cubrir de otra forma artículos alimentarios u otros sustratos sólidos por lo general tendrán un espesor medido entre 0,0003 pulgadas aproximadamente y 0,01 pulgadas aproximadamente
55 (7,5-250 μm aproximadamente), y un espesor calculado entre 0,00015 pulgadas aproximadamente y 0,005 pulgadas aproximadamente (4-125 μm aproximadamente).

60 El espesor medido por lo general será entre un 10-100 % más grande que el espesor calculado cuando las láminas y películas se fabrican de composiciones que tienen una concentración relativamente elevada de partículas de carga particulada, que pueden sobresalir de la superficie de la lámina tratada. Este fenómeno es particularmente pronunciado cuando se utilizan cantidades importantes de partículas de carga que tienen un diámetro de tamaño de partícula que es más grande que el espesor de la matriz polimérica.

65 Las láminas tratadas adecuadas para su utilización como envoltorios preferentemente tendrán un espesor medido en el intervalo de 0,0004 pulgadas aproximadamente 0,005 pulgadas aproximadamente (de 10 aproximadamente a 125 μm aproximadamente), más preferentemente en el intervalo de 0,0005 pulgadas aproximadamente a 0,003

pulgadas aproximadamente (de 12 aproximadamente a 75 μm aproximadamente), y lo más preferentemente en el intervalo de 0,001 pulgadas aproximadamente a 0,002 pulgadas aproximadamente (de 25 aproximadamente a 50 μm aproximadamente). Por otra parte, las láminas tratadas adecuadas para su utilización como envoltorios preferentemente tendrán un espesor calculado en el intervalo de 0,0002 pulgadas aproximadamente a 0,003 pulgadas aproximadamente (de 5 aproximadamente a 75 μm aproximadamente), más preferentemente en el intervalo de 0,0003 pulgadas aproximadamente a 0,002 pulgadas aproximadamente (de 7,5 aproximadamente a 50 μm aproximadamente), y lo más preferentemente en el intervalo de 0,0005 pulgadas aproximadamente a 0,0015 pulgadas aproximadamente (de 12 aproximadamente a 40 μm aproximadamente).

La diferencia entre el espesor calculado y medido tiende a incrementarse con el incremento en el contenido de carga y también con el incremento del tamaño de partícula. Por el contrario, la diferencia entre el espesor calculado y el espesor medido tiende a reducirse con la disminución en el contenido de carga y también con la disminución del tamaño de partícula. Las láminas tratadas que no incluyen cargas, o cantidades inferiores de carga que tienen un diámetro de tamaño de partícula que es sustancialmente inferior al espesor de la matriz polimérica, tendrán un espesor medido similar o igual al espesor calculado.

Otra propiedad importante de las mezclas biodegradables es que cuando dichas mezclas se utilizan para recubrir o impregnar láminas fibrosas, las láminas tratadas 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 polímeros biodegradables, por otra parte, normalmente incluyen restos que contienen oxígeno, tales como grupos éster o amida, a los cuales se pueden adherir fácilmente las tintas.

3. Medición del pliegue muerto

El término "pliegue muerto" se refiere a la tendencia de una lámina a mantener una arruga, estría, pliegue u otra doblez. Las propiedades de pliegue muerto de una lámina se pueden medir con precisión utilizando un ensayo convencional conocido en la técnica. Este ensayo ofrece la capacidad de comparar y contrastar las propiedades de pliegue muerto de diversas láminas. El equipo siguiente es útil para la realización del ensayo convencional de pliegue muerto: (1) un transportador semicircular, dividido a lo largo de un semicírculo de 1" de diámetro; (2) un peso que consiste de un bloque de metal con la cara pulida que mide 0,75" \pm 0,05" por 1,25" \pm 0,05" y de un espesor tal que pesa 50 g \pm 0,05 g; (3) una plantilla de 1" x 4" para el corte de las muestras de ensayo; (4) un temporizador o cronómetro capaz de medir hasta 1 segundo; (5) un cuchillo u otra herramienta de corte, y (6) una cámara de humedad.

El primer paso es la preparación de una muestra de tamaño apropiado. En caso de que una lámina tenga propiedades diferentes en la dirección de la máquina en comparación con la dirección transversal de la máquina puede ser útil medir y promediar las propiedades de pliegue muerto en ambas direcciones. El espécimen convencional de la muestra es una tira de 1" x 4" de la lámina a someter a ensayo.

El segundo paso es una etapa de acondicionamiento con el fin de garantizar la uniformidad de las condiciones de ensayo. Los especímenes se acondicionan poniéndolos en una cámara de humedad a 23 °C con una humedad relativa del 50 % durante un mínimo de 24 horas.

El tercer paso es el ensayo de pliegue muerto en sí de cada una de las tiras de ensayo acondicionadas. El espécimen se extrae de la cámara de humedad y se registra su peso. Se pone una marca clara a 2,54 cm (1 ") de un extremo de la tira de ensayo. A continuación la tira de ensayo se coloca en una superficie plana y se dobla por la marca pero sin arrugar la tira. A continuación, el peso se coloca en ángulo recto y con cuidado sobre el pliegue con dos tercios (o 1,27 cm (0,5 ") del peso superpuesto sobre el espécimen de manera que se forma una arruga, y un tercio (o 0,64 cm ((0,25")) del peso que sobresale de la arruga. Los extremos del peso paralelos a la tira se deben proyectar de manera uniforme (0,32 cm ((0,125" aproximadamente)) más allá de cada lado de la tira. Se deja que el peso repose sobre el espécimen durante 10 segundos. A continuación se retira. Después de 30 segundos exactos, se mide el ángulo formado por el pliegue.

El proceso anterior se repitió usando el otro lado de la tira y utilizando el número de tiras adicionales que proporcione una medida estadísticamente precisa de las propiedades de pliegue muerto de una lámina o película determinada. A continuación el ángulo medio A se introduce en la fórmula siguiente para determinar el porcentaje de pliegue muerto C para una muestra determinada:

$$C = 100 \times (180 - A)/180$$

Si el ángulo A es de 0° (es decir, cuando se mantiene el pliegue de forma que no se observa retroceso elástico), la muestra tiene un pliegue muerto del 100 % ($C = 100 \times (180 - 0)/180 = 100 \%$). En el otro extremo, si el ángulo es de 180° (es decir, cuando la muestra se despliega completamente de forma elástica de manera que es esencialmente

plana), la muestra tiene un pliegue muerto del 0 % ($C = 100 \times (180 - 180)/180 = 0 \%$). Entre medias, una muestra que retrocede elásticamente la mitad de su camino para formar un ángulo recto tiene un pliegue muerto del 50 % ($C = 100 \times (180 - 90)/180 = 50 \%$).

- 5 Cuando se utiliza para envolver alimentos, o cuando se desean unas buenas propiedades de pliegue muerto, las láminas tratadas de acuerdo con la invención se pueden fabricar de manera que tengan un pliegue muerto de al menos el 50 % aproximadamente. Preferentemente, las láminas tratadas tendrán un pliegue muerto de al menos el 60 % aproximadamente, más preferentemente de al menos el 70 % aproximadamente, más preferentemente en particular de al menos el 80 % aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos el 90 % aproximadamente.
- 10 Las láminas tratadas de acuerdo con la invención se han desarrollado para que tengan un pliegue muerto próximo o igual al 100 %. A modo de comparación, las láminas y películas fabricadas de polietileno (por ejemplo, para su utilización en la preparación de bolsas para sándwiches o de basura) por lo general tienen un pliegue muerto del 0 %. Los envoltorios de papel convencionales utilizados habitualmente en la industria de comida rápida normalmente tienen un pliegue muerto entre el 40-80 % aproximadamente. Así, las láminas tratadas de acuerdo con la invención se pueden fabricar de manera que tengan unas propiedades de pliegue muerto que cumplan o superen las de los envoltorios de papel convencionales, y que son varias veces superiores a las de películas y láminas plásticas, con frecuencia de varios órdenes de magnitud superiores.

III. MÉTODOS DE FABRICACIÓN DE MEZCLAS, LÁMINAS Y PELÍCULAS POLIMÉRICAS.

- 20 Dentro del alcance de la invención está la utilización de cualquier aparato de fabricación conocido en la técnica de fabricación de composiciones termoplásticas para formar el polímero y cualquier aparato de recubrimiento para recubrir o impregnar láminas fibrosas con las mezclas poliméricas. Los ejemplos de aparatos de mezcla adecuados que se pueden utilizar para formar mezclas poliméricas de acuerdo con la invención incluyen una amasadora de
- 25 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, un extrusor de película soplada COLLIN, un extrusor de película soplada BATTENFELD-GLOUCESTER y un extrusor de película fundida BLACK-CLAWSON.

- Muchos de los mezcladores anteriores también son extrusores, que los hace adecuados para la extrusión de películas o láminas a partir de las mezclas poliméricas que a continuación se pueden laminar junto con una lámina fibrosa. De manera alternativa, las mezclas poliméricas 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.
- 35 Una vez se haya formado la masa fundida termoplástica utilizando cualquiera de los mezcladores anteriormente mencionados, o cualquier otro aparato de mezcla y fusión apropiado conocido en materia de termoplásticos, se puede utilizar prácticamente cualquier aparato de moldeo, extrusión, conformado o recubrimiento conocido en materia de moldeo o procesamiento de termoplásticos para producir artículos finales de fabricación que comprenden láminas fibrosas recubiertas o impregnadas con una mezcla polimérica para producir láminas más resistentes a la penetración por líquidos.

- 45 En una realización preferida para la fabricación de láminas a partir de mezclas poliméricas, que a continuación se pueden laminar junto con láminas fibrosas, 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 y láminas. Las películas y láminas sopladas tienden a tener una resistencia y otras propiedades de rendimiento similares, cuando no idénticas, en dirección biaxial debido a cómo se procesan (es decir, se extruyen en forma de tubo y a continuación se expanden en todas direcciones soplando aire dentro de los confines del tubo, provocando que se expandan como un globo). Las películas o láminas fundidas, por otra parte, a menos que se sometan a estiramiento biaxial, serán sustancialmente más fuertes (por ejemplo, tendrán una resistencia a la tracción sustancialmente superior) en la dirección de la máquina y serán sustancialmente más resistentes al
- 50 desgarrar en la dirección transversal de la máquina. Cuando se extruye un material termoplástico, las moléculas del polímero tienden a orientarse en la dirección de la máquina. La orientación en la dirección de la máquina aumenta adicionalmente si la lámina o película extruida se pasa a través de un estrechamiento para reducir el espesor de la lámina o película en las dirección de la máquina.

- 60 Las láminas tratadas de acuerdo con la invención se pueden recubrir o impregnar por una o dos caras, según se desee. Se pueden formar por laminación de una lámina fibrosa con una o más láminas o películas, coextrusión de una lámina o película de una mezcla polimérica con una lámina fibrosa, inmersión, extensión (por ejemplo, utilizando una cuchilla), pulverización, y similares. Debido a que una parte de las láminas tratadas son termoplásticas, las láminas se pueden someter a post-tratamiento mediante sellado térmico para unir juntos dos extremos para formar
- 65 sacos, bolsillos, bolsas, y similares. Se pueden laminar sobre láminas o sustratos existentes.

Para crear cavitación se puede usar el estiramiento monoaxial o biaxial de láminas y películas utilizado para recubrir una superficie de una lámina fibrosa. Para crear cavitación, se incluye una carga particulada que produce discontinuidades a medida que la lámina o película se estira mientras aún está en condiciones termoplásticas. La cavitación incrementa la transpirabilidad y transmisión del vapor de las láminas y películas. También produce láminas o películas que tengan un tacto y una sensación que se asemejan mucho más al tacto y la sensación del papel en comparación con las láminas y películas termoplásticas convencionales.

Cuando se emplean ciertas técnicas de recubrimiento o impregnación, tales como extensión o pulverización de una composición polimérica biodegradable sobre una lámina fibrosa, puede ser ventajoso incrementar el MFI de la composición polimérica fundida. Esto permite que la composición polimérica fundida fluya más fácilmente para así recubrir o impregnar la lámina fibrosa. Preferentemente, la composición polimérica fundida tiene un MFI de al menos 40 g/10 min aproximadamente, más preferentemente de al menos 70 g/10 min aproximadamente, y lo más preferentemente de al menos 100 g/10 min aproximadamente.

Como se ha descrito anteriormente, el MFI se puede incrementar, dependiendo del polímero o mezcla polimérica biodegradables, hasta un nivel deseado calentando a una temperatura superior. En algunos casos no obstante, el calentamiento de un polímero a una temperatura que teóricamente pudiera reducir el MFI hasta un nivel aceptable podría, en cambio, chamuscar, quemar o dañar de otra forma la composición polimérica. En esos casos puede ser deseable añadir un plastificante a la composición polimérica. El plastificante puede ser un plastificante volátil o no volátil, como se ha descrito anteriormente.

De acuerdo con una realización, se añade agua para incrementar el MFI de la composición polimérica fundida. Se ha comprobado que la adición de 200 ppm de agua a una composición polimérica incrementa el MFI desde 4 g/10 min a 40 g/10 min. Basándose en esto, la persona experta la materia puede ajustar la concentración de agua según desee para incrementar o reducir el MFI hasta un nivel predeterminado.

En el caso de un método de recubrimiento por pulverización se pueden utilizar uno o más disolventes volátiles, tal como alcoholes, cetonas, o hidrocarburos clorados, para incrementar el MFI de la composición polimérica fundida. Durante o después del proceso de recubrimiento, a medida que el disolvente volátil se desprende por evaporación, el disolvente se recupera y se reutiliza de forma ventajosa tanto por razones económicas como medioambientales.

IV. EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos se presentan con el fin de enseñar más específicamente composiciones y condiciones de procesamiento para formar mezclas poliméricas biodegradables, así como láminas fibrosas tratadas preparadas 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 a continuación la formación de láminas y películas poliméricas a partir de aquellas.

EJEMPLOS 1-3

Las películas poliméricas biodegradables 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	SiO ₂
1	94,84 %	5 %	0,16 %
2	89,84 %	10 %	0,16 %
3	79,84 %	20 %	0,16 %

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".

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.

5 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.

15 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.

20 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.

25 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.

35 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.

40 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.

45 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/0,133 kPa (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/0,133 kPa (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.

55 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.

65 Las películas precedentes se utilizaron para laminar al menos una cara de un papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) para dar una lámina tratada. La lámina tratada se puede utilizar como envoltorio para el envasado de alimentos que resiste la penetración del agua y los aceites que se encuentran en el alimento.

EJEMPLOS 4-5

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 %

10 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 5,08 cm (2 pulgadas) que contiene una punta de mezcla por cizalladura Maddock y un troquel anular de 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro con una abertura del troquel de 0,081-0,089 cm (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.

15 Las películas precedentes se utilizaron para laminar al menos una cara de un papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) para dar una lámina tratada. La lámina tratada se puede utilizar como envoltorio para el envasado de alimentos que resiste la penetración del agua y los aceites que se encuentran en el alimento.

EJEMPLO 6

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:

ECOFLEX-F	20 %
Almidón termoplástico	50 %
Ácido poliláctico	15 %
Carga inorgánica	15 %

25 El almidón termoplástico se obtuvo en Biotec Biologische Natuerverpackungen 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, Estados Unidos La carga inorgánica era carbonato de calcio obtenido de OMYA, división Pluess-Staufner AG, que se encuentra en Oftringen, Suiza.

30 La mezcla anterior se fabricó y se sopló en películas 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 Estados Unidos N° 5.525.281 de Lörcks y col., y la patente de Estados Unidos N° 6.136.097 de Lörcks y col. que desvela procesos para la fabricación de granulados intermedios que contienen almidón termoplástico que se pueden procesar adicionalmente para fabricar películas y láminas. Para los propósitos de la divulgación, las patentes anteriores se incorporan en el presente documento por referencia específica.

40 La película tenía un módulo de 215,65 MPa. Por lo tanto, tenía unas propiedades de pliegue muerto excelentes como resultado de la inclusión de la carga inorgánica 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 termoplástico (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.

50 Las películas precedentes se utilizaron para laminar al menos una cara de un papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) para dar una lámina tratada. La lámina tratada se puede utilizar como envoltorio para el envasado de alimentos que resiste la penetración del agua y los aceites que se encuentran en el alimento.

EJEMPLO 7

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:

5	Almidón termoplástico	30 %
	BAK 1095	60 %
	Carga inorgánica	10 %

El almidón termoplástico se obtuvo de Biotec. El BAK 1095 se obtuvo de Bayer AG, que se encuentra en Colonia, Alemania, y se trataba de una poliesteramida alifática-aromática. La carga inorgánica era carbonato de calcio obtenido de OMYA, división Pluess-Staufer AG, que se encuentra en Oftringen, Suiza.

10 La mezcla anterior se fabricó y se sopló en películas 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 de la carga inorgánica y el polímero cristalino BAK 1095, que es algo rígido a temperatura ambiente a pesar de que se clasifica como "de calidad de película". Como se
15 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
20 vítrea, y ayudó adicionalmente a la soplabilidad y la flexibilidad de la mezcla. También incrementó el contenido del polímero natural, lo que hace que la película sea más biodegradable.

Las películas precedentes se utilizaron para laminar al menos una cara de un papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) para dar una lámina tratada. La lámina tratada se puede utilizar como envoltorio para el envasado de alimentos que resiste la penetración del agua y los aceites que se encuentran en el alimento.

25 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 %

35 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 5,08 cm (2 pulgadas) que contiene una punta de mezcla por cizalladura Maddock y un troquel anular de 10,16 cm (4 pulgadas) de diámetro. Todas las películas tenían excelentes propiedades de pliegue muerto. Las mezclas
40 poliméricas de los Ejemplos 10-12 también se extruyeron en láminas utilizando un extrusor de hélice sencilla y un troquel plano para el moldeo de películas de 35,56 cm (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.

45 Las películas precedentes se utilizaron para laminar al menos una cara de un papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) para dar una lámina tratada. La lámina tratada se puede utilizar como envoltorio para el envasado de alimentos que resiste la penetración del agua y los aceites que se encuentran en el alimento.

50 EJEMPLOS 13-61

Las películas y láminas sopladas y fundidas se fabricaron a partir de mezclas poliméricas biodegradables que tienen el siguiente diseño de mezcla, con concentraciones que se expresan en términos de porcentaje en peso de toda la mezcla polimérica:

ES 2 450 137 T3

Ejemplo	PLA	Biomax	Ecoflex BX 7000	Eastar Bio Ultra	Eastar Bio GP	CaCO ₃	TiO ₂	Almidón
13	30 %	0 %	45 %	0 %	8,25 %	14,5 %	2,25 %	0 %
14	30 %	0 %	30 %	0 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	0 %
15	30 %	0 %	25 %	0 %	11,55 %	20,3 %	3,15 %	10 %
16	50 %	0 %	25 %	0 %	8,25 %	14,5 %	2,25 %	0 %
17	50 %	0 %	10 %	0 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	0 %
18	50 %	0 %	5 %	0 %	11,55 %	20,3 %	3,15 %	10 %
19	50 %	0 %	0 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %
20	50 %	0 %	0 %	0 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	10 %
21	50 %	0 %	0 %	0 %	11,55 %	20,3 %	3,2 %	15 %
22	50 %	0 %	0 %	0 %	9,9 %	17,4 %	2,7 %	20 %
23	50 %	0 %	0 %	0 %	8,25 %	14,5 %	2,25 %	25 %
24	27 %	0 %	64 %	0 %	2,97 %	5,22 %	0,81 %	0 %
25	25 %	0 %	58 %	0 %	5,61 %	9,86 %	1,53 %	0 %
26	23 %	0 %	54 %	0 %	7,59 %	13,3 %	2,07 %	0 %
27	30 %	0 %	40 %	0 %	0 %	0,0 %	0,0 %	30 %
28	15 %	0 %	60 %	0 %	0 %	0,0 %	0,0 %	25 %
29	25 %	0 %	25 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %
30	20 %	0 %	20 %	0 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0 %
31	35 %	0 %	5 %	0 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0 %
32	40 %	0 %	10 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %
33	50 %	0 %	0 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %
34	20 %	0 %	0 %	20 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0 %
35	27 %	0 %	36 %	0 %	3,3 %	5,8 %	0,9 %	27 %
36	21 %	0 %	28 %	0 %	9,9 %	17,4 %	2,7 %	21 %
37	28,5 %	0 %	38 %	5 %	0 %	0 %	0 %	28,5 %
38	40 %	0 %	0 %	7 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	3 %
39	40 %	0 %	7 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	3 %
40	50 %	0 %	0 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %
41	20 %	0 %	0 %	20 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0 %
42	30 %	0 %	0 %	14 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	6 %
43	40 %	0 %	0 %	14 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	6 %
44	0 %	40 %	0 %	14 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	6 %
45	0 %	50 %	0 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %
46	0 %	45 %	0 %	0 %	18,15 %	31,9 %	4,95 %	0 %
47	0 %	40 %	0 %	0 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0 %
48	0 %	40 %	0 %	0 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0 %
49	40 %	0 %	14 %	0 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	6 %
50	0 %	30 %	0 %	7 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	3 %
51	0 %	35 %	0 %	7 %	18,15 %	31,9 %	4,95 %	3 %
52	0 %	38 %	0 %	1,4 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	0,6 %
53	0 %	35 %	0 %	3,5 %	19,8 %	34,8 %	5,4 %	1,5 %
54	40 %	0 %	0 %	14 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	6 %
55	40 %	0 %	0 %	0 %	26,7 %	22,7 %	3,5 %	7,1 %
56	40 %	0 %	0 %	13,8 %	12,9 %	22,7 %	3,5 %	7,1 %
57	40 %	0 %	0 %	26,7 %	0 %	22,7 %	3,5 %	7,1 %
58	40 %	0 %	0 %	13,8 %	12,9 %	22,7 %	3,5 %	7,1 %
59	40 %	0 %	0 %	0 %	26,7 %	22,7 %	3,5 %	7,1 %
60	40 %	0 %	0 %	14 %	13,2 %	23,2 %	3,6 %	6 %
61	0 %	50 %	0 %	0 %	16,5 %	29,0 %	4,5 %	0 %

Las composiciones de los Ejemplos 13-59 se procesaron y se soplaron en películas utilizando un extrusor de película soplada COLLIN. Las películas preparadas utilizando las composiciones de los Ejemplos 30-34, 36, 38, 41 y 43 se sometieron a ensayo y se comprobó que tienen un pliegue muerto del 100 %, 92 %, 92 %, 91 %, 100 %, 100 %, 100 %, 100 % y 100 %, respectivamente. Aunque las películas preparadas a partir de las otras composiciones no se sometieron a ensayo para el pliegue muerto, cabría esperar que tengan un pliegue muerto relativamente elevado en comparación con biopolímeros convencionales (es decir, de al menos el 80 % aproximadamente). La velocidad de transmisión del vapor de agua para películas preparadas utilizando las composiciones de los Ejemplos 36, 38, 41 y 43 fueron de 91,94, 91,32, 98,29 y 80,31 g/m²/día, respectivamente.

10 La composición del Ejemplo 60 se procesó y se sopló en una película usando un extrusor de película soplada BATTENFELD-GLOUCESTER. Se comprobó que una película preparada a partir de esta composición tiene una velocidad de transmisión del vapor de agua de 42,48 g/m²/día.

15 La composición del Ejemplo 61 se procesó y se sopló en varias películas utilizando tanto un extrusor de película soplada BATTENFELD-GLOUCESTER como un extrusor de película fundida BLACK-CLAWSON. La película formada utilizando el aparato extrusor de película soplada BATTENFELD-GLOUCESTER se sometió a ensayo y se comprobó que tiene un pliegue muerto del 100 %. Se formaron dos espesores de película diferentes utilizando el extrusor de película fundida BLACK-CLAWSON, uno que tiene un espesor de 1,3 milésimas de pulgada (0,0033 cm) ((0,0013")) y otro que tiene un espesor de 1,8 milésimas de pulgada (0,0046 cm) ((0,0018")). Ambos tenían una orientación en la dirección de la máquina distintiva, puesto que eran películas fundidas, en lugar de sopladas. La película de 1,3 milésimas de pulgada tenía un pliegue muerto del 99 %, y la película de 1,8 milésimas de pulgada tenía un pliegue muerto del 100 %.

25 Las películas y láminas precedentes se utilizaron para laminar al menos una cara de un papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) para dar una película o una lámina tratada. La película o lámina tratada se puede utilizar como envoltorio para el envasado de alimentos que resiste la penetración del agua y los aceites que se encuentran en el alimento.

EJEMPLO 62

30 Se utilizó cualquiera de las mezclas poliméricas biodegradables precedentes para recubrir o impregnar al menos una cara de una lámina fibrosa. La mezcla polimérica se calentó, se mezcló o se procesó de otra forma en una masa fundida termoplástica y a continuación se extendió sobre la superficie de una lámina fibrosa utilizando una cuchilla. La lámina fibrosa está en movimiento mientras que la cuchilla permanece estacionaria. De forma alternativa, la mezcla polimérica se pulveriza sobre la lámina fibrosa utilizando técnicas de recubrimiento por pulverización conocidas en la técnica.

EJEMPLO 63

40 Cualquiera de las mezclas poliméricas biodegradables precedentes se modificó añadiendo sílice o sustituyendo parte o todo el carbonato de calcio con sílice. La composición modificada se utiliza para recubrir o impregnar al menos una cara de la lámina fibrosa. La mezcla polimérica se calentó, se mezcló o se procesó de otra forma en una masa fundida termoplástica y a continuación se extendió sobre la superficie de una lámina fibrosa utilizando una cuchilla. La lámina fibrosa está en movimiento mientras que la cuchilla permanece estacionaria. De forma alternativa, la mezcla polimérica se pulveriza sobre la lámina fibrosa utilizando técnicas de recubrimiento por pulverización conocidas en la técnica.

EJEMPLO 64

50 Se modificó cualquiera de las composiciones precedentes retirando al menos una parte de la carga particulada y a continuación utilizando la composición biodegradable modificada para recubrir una o ambas caras de una lámina fibrosa.

55 La presente invención se puede realizar de otras formas específicas sin apartarse de su espíritu o sus características esenciales. Las realizaciones descritas se deben considerar en todos los aspectos meramente ilustrativas y no restrictivas. El alcance de la invención está indicado, por tanto, por las reivindicaciones anexas en lugar de por la descripción precedente. Todos los cambios que entren dentro del significado y del intervalo de equivalencias de las reivindicaciones han de ser incluidos dentro de su ámbito de aplicación.

60

REIVINDICACIONES

1. Un artículo de fabricación que está adaptado para su utilización como envoltorio alimentario, que comprende:

5 una lámina fibrosa que consiste en un papel tisú que tiene un peso de 19,5 g/m² a 24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²), estando al menos una parte de la lámina fibrosa recubierta o impregnada con una composición biodegradable que hace la lámina fibrosa más resistente a líquidos y que produce un artículo que está adaptado para su utilización como envoltorio alimentario, comprendiendo la composición biodegradable:

10 al menos un polímero biodegradable termoplástico blando que tiene una temperatura de transición vítrea inferior a -4 °C, preferentemente una temperatura de transición vítrea inferior a -10 °C, en particular una temperatura de transición vítrea inferior a -20 °C, más en particular inferior a -30 °C,
al menos un polímero biodegradable termoplástico rígido que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C.

15 2. Un artículo de fabricación como se define en la reivindicación 1, en el que el polímero biodegradable termoplástico rígido comprende al menos un polietilentereftalato modificado en el que una parte de los grupos tereftalato están sustituidos con al menos un diácido alifático; una poliésteramida; un polihidroxitirato que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C; un terpolímero que incluye unidades formadas a partir de glicólido, láctido, y ε-caprolactona; un ácido poliláctico; o un derivado de ácido poliláctico.

20 3. Un artículo de fabricación como se define en la reivindicación 1, en el que el polímero biodegradable termoplástico blando comprende al menos uno de un poliéster alifático que incluye unidades formadas de al menos uno de un láctido o un hidroxiaácido que tiene al menos 4 átomos de carbono; un poliéster que incluye unidades formadas de ácido succínico y un diol alifático; policaprolactona; copolímero de polihidroxitirato-hidroxicaprolactato; polibutilen succinato; polibutilen succinato adipato; polietilen succinato; almidón termoplástico; o un copoliéster alifático-aromático que incluye unidades formadas de un diol alifático, un diácido alifático y un diácido aromático.

30 4. Un artículo de fabricación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero biodegradable termoplástico rígido está incluido en un intervalo del 20 % al 99 % en peso de la composición biodegradable, preferentemente en una concentración de al menos el 40 % en peso de la composición biodegradable, en particular en una concentración de al menos, pero que no incluye, el 50 % en peso de la composición biodegradable.

35 5. Un artículo de fabricación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero biodegradable termoplástico rígido tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 15 °C, preferentemente una temperatura de transición vítrea de al menos 25 °C, en particular una temperatura de transición vítrea de al menos 35 °C.

40 6. Un artículo de fabricación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el polímero biodegradable termoplástico blando está incluido en una concentración de hasta el 70 % en peso de la composición biodegradable, preferentemente en una concentración de hasta, pero que no incluye, el 50 % en peso de la composición biodegradable, en particular en una concentración de hasta el 45 % en peso de la composición biodegradable.

45 7. Un artículo de fabricación como se define en las reivindicaciones 1 a 6, comprendiendo además la composición biodegradable al menos una carga particulada que comprende al menos uno de sílice, carbonato de calcio, arcilla, talco, mica, alúmina o cerámica, preferentemente en una cantidad de al menos el 10 % en peso de la composición biodegradable, en particular en una cantidad de al menos el 20 % en peso de la composición biodegradable, más en particular en una cantidad de al menos el 30 % en peso de la composición biodegradable.

50 8. Un artículo de fabricación como se define en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, comprendiendo la composición biodegradable una película o lámina que se ha laminado al menos a una cara de la lámina fibrosa, consistiendo la lámina fibrosa en papel tisú de 19,5 g/m²-24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²) antes de recubrirse o impregnarse con la composición biodegradable.

9. Un método para obtener un artículo de fabricación de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, que comprende:

60 suministrar una lámina fibrosa que consiste en papel tisú que tiene un peso de 19,5 g/m² a 24,4 g/m² (12-15 lb/3000 ft²); y recubrir o impregnar la lámina fibrosa con una composición biodegradable con el fin de hacer la lámina fibrosa más resistente a líquidos y producir un artículo que está adaptado para su utilización como envoltorio alimentario, comprendiendo la composición biodegradable termoplástica:

65 al menos un polímero biodegradable termoplástico blando que tiene una temperatura de transición vítrea

inferior a -4 °C; y
al menos un polímero biodegradable termoplástico rígido que tiene una temperatura de transición vítrea de al menos 10 °C.

- 5 10. Un método como se define en la reivindicación 9, comprendiendo el método:
- calentar la composición biodegradable termoplástica para así formar una masa fundida termoplástica que comprende una composición inicialmente fluida;
- 10 aplicar la masa fundida termoplástica al menos a una cara de la lámina fibrosa de forma que se recubre o se impregna la lámina fibrosa; y
permitir que la masa fundida termoplástica se endurezca.
11. Un método como se define en las reivindicaciones 9 o 10, en el que la masa fundida termoplástica se aplica al menos a una cara de la lámina fibrosa utilizando una cuchilla o por pulverización.
- 15 12. Un método como se define en cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que la masa fundida termoplástica tiene un índice de flujo en estado fundido de al menos 40 g/10 min, preferentemente un índice de flujo en estado fundido de al menos 70 g/10 min, en particular un índice de flujo fundido de al menos 100 g/10 min.
- 20 13. Un método como se define en la reivindicación 9, comprendiendo el método:
- calentar la composición biodegradable termoplástica para así formar una masa fundida termoplástica que comprende una composición inicialmente fluida;
- 25 formar una lámina o película a partir de la masa fundida termoplástica; y
laminar la lámina o película al menos a una cara de la lámina fibrosa.
14. Un método como se define en la reivindicación 13, en el que la lámina o película se forma mediante al menos uno de fusión, extrusión o soplado.
- 30 15. Un método como se define en las reivindicaciones 13 o 14, en el que la lámina o película se lamina a la lámina fibrosa mediante coextrusión.

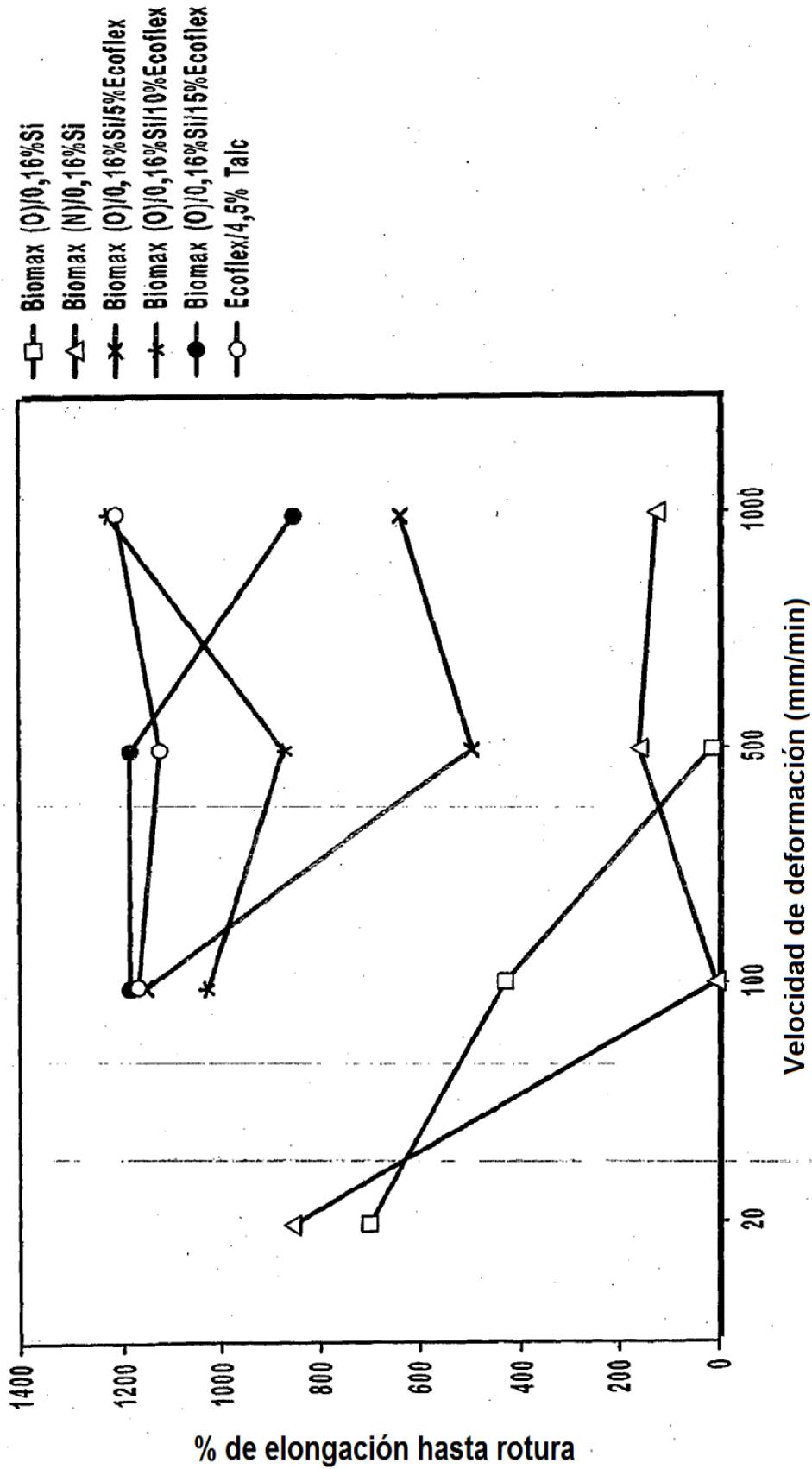


Fig. 1

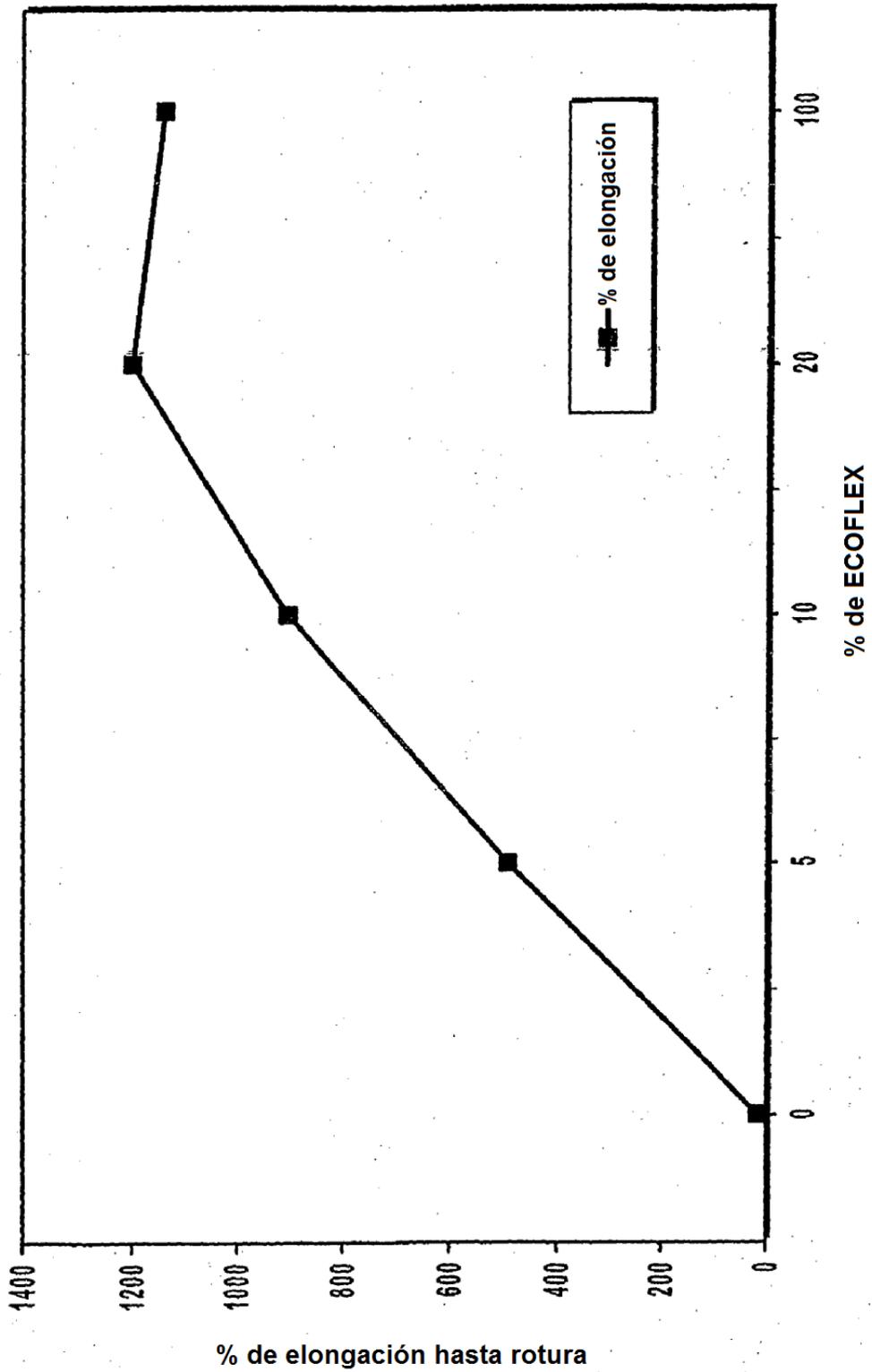


Fig. 2

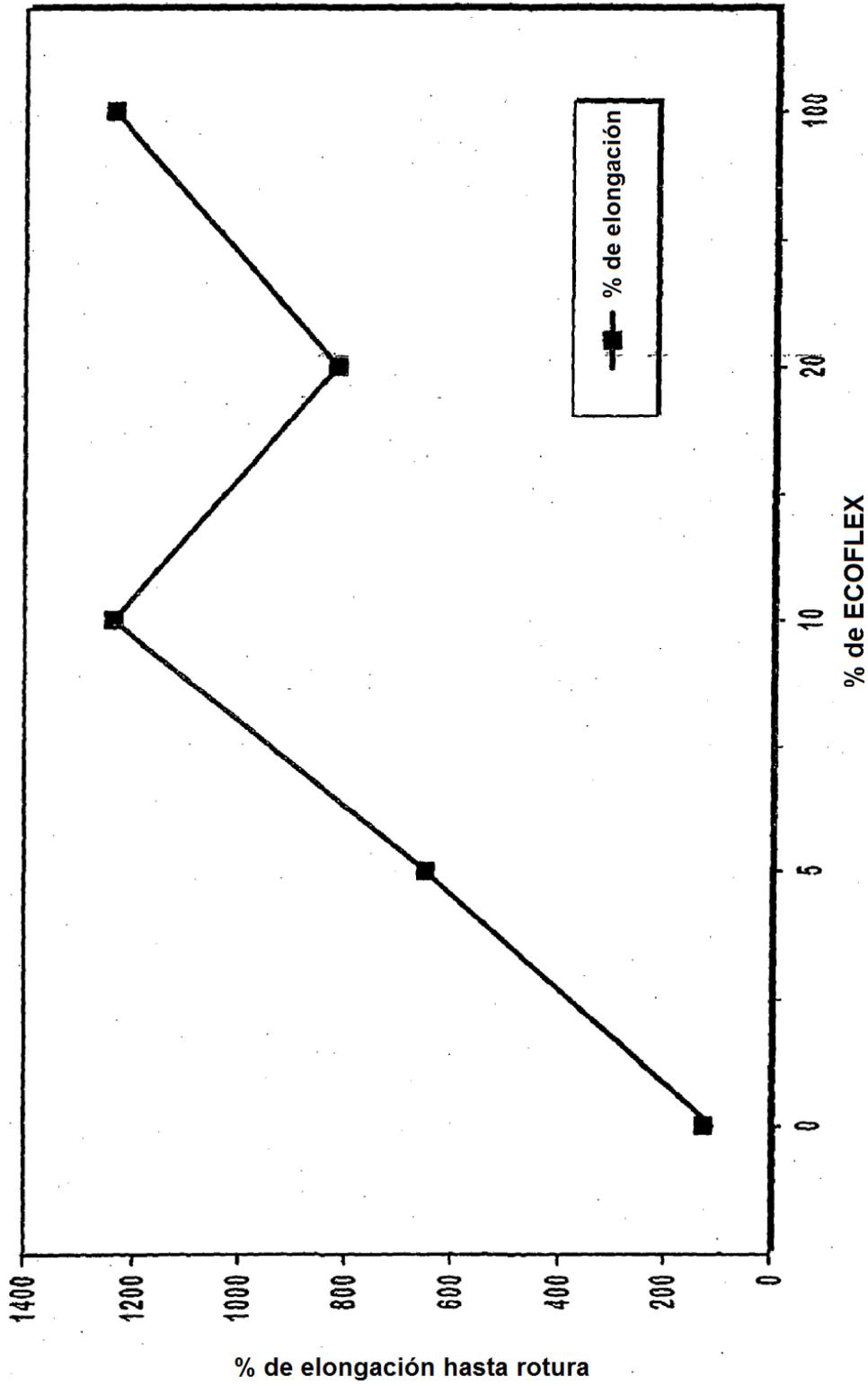


Fig. 3

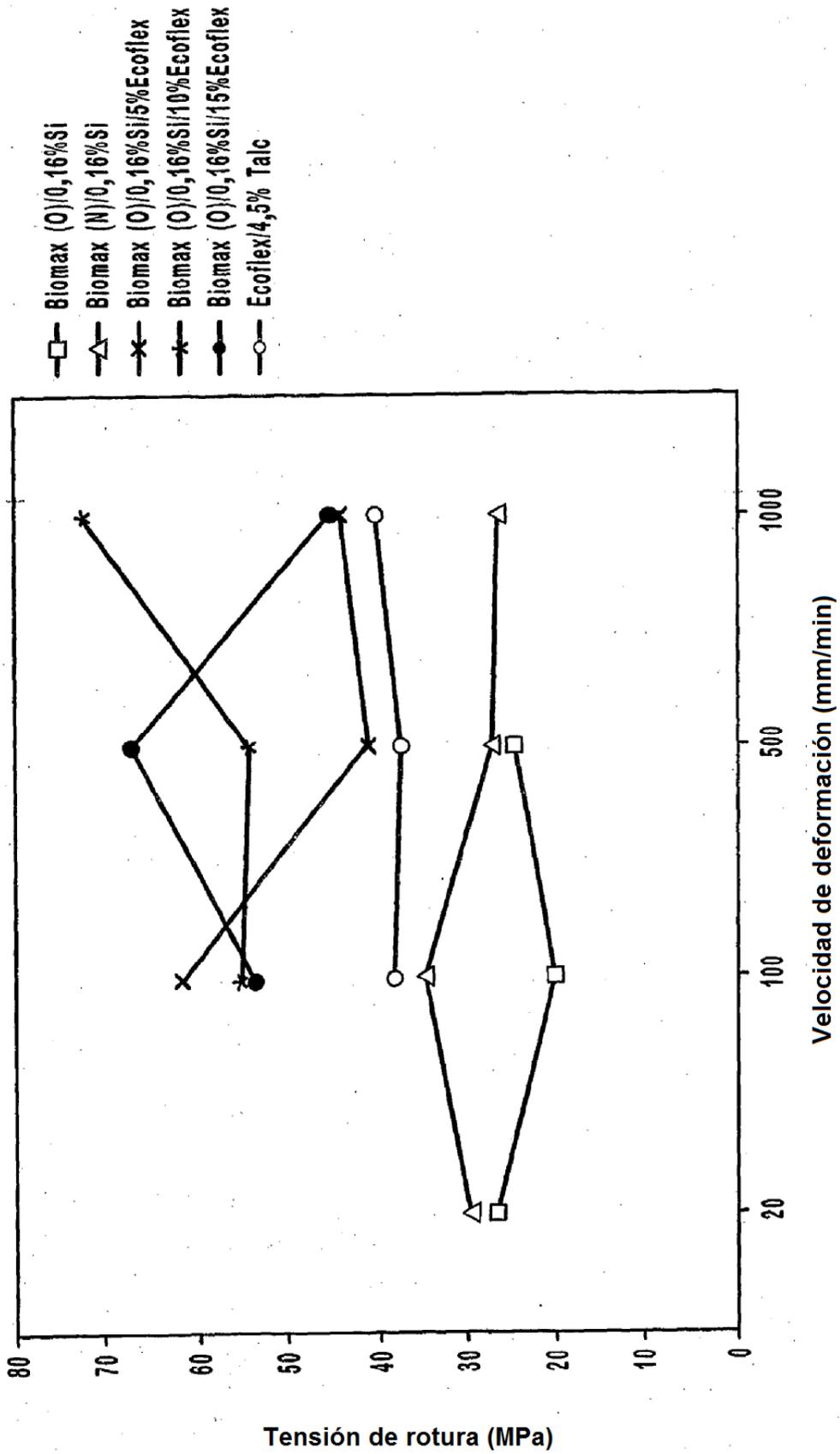


Fig. 4

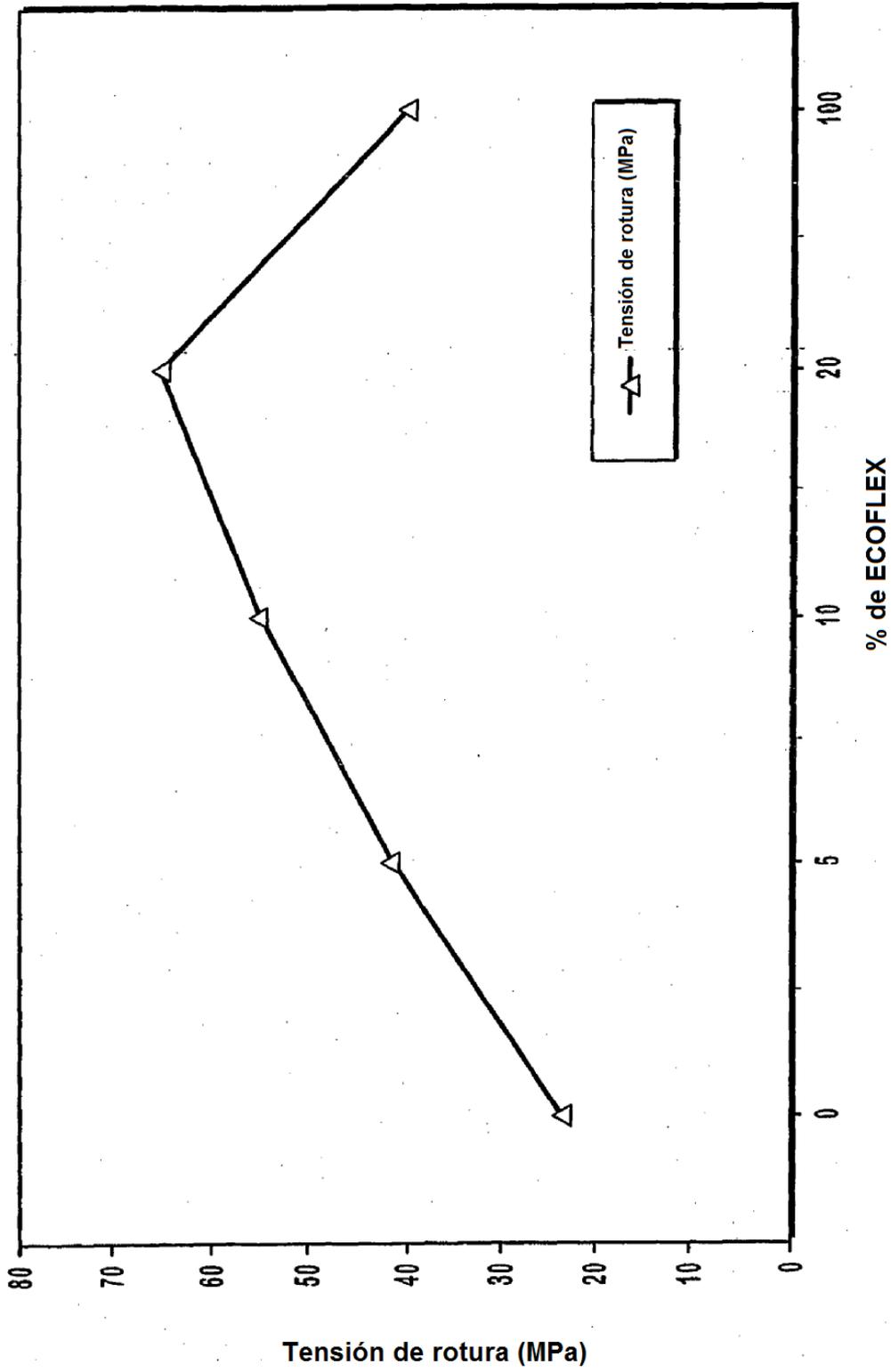


Fig. 5

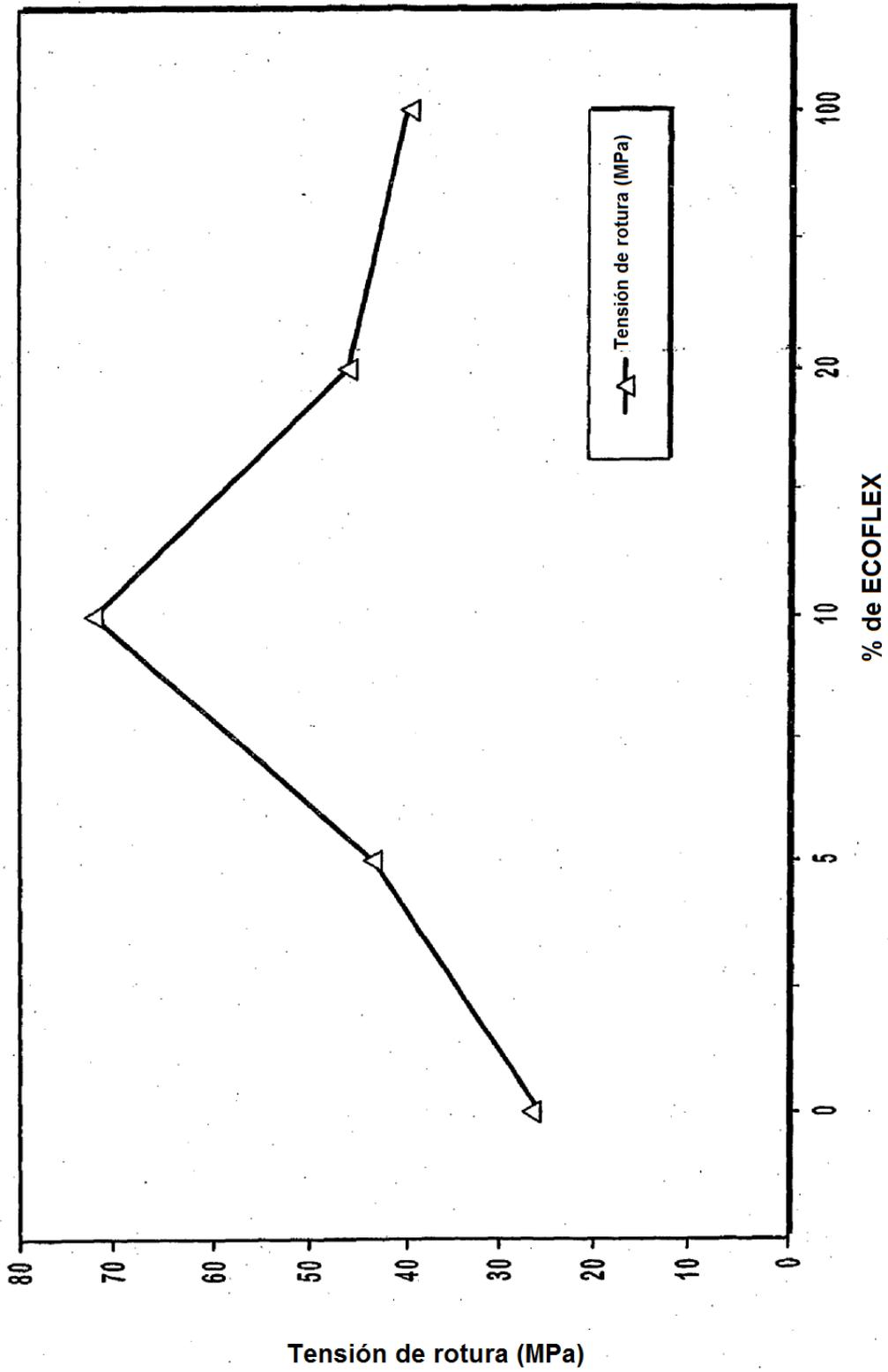


Fig. 6

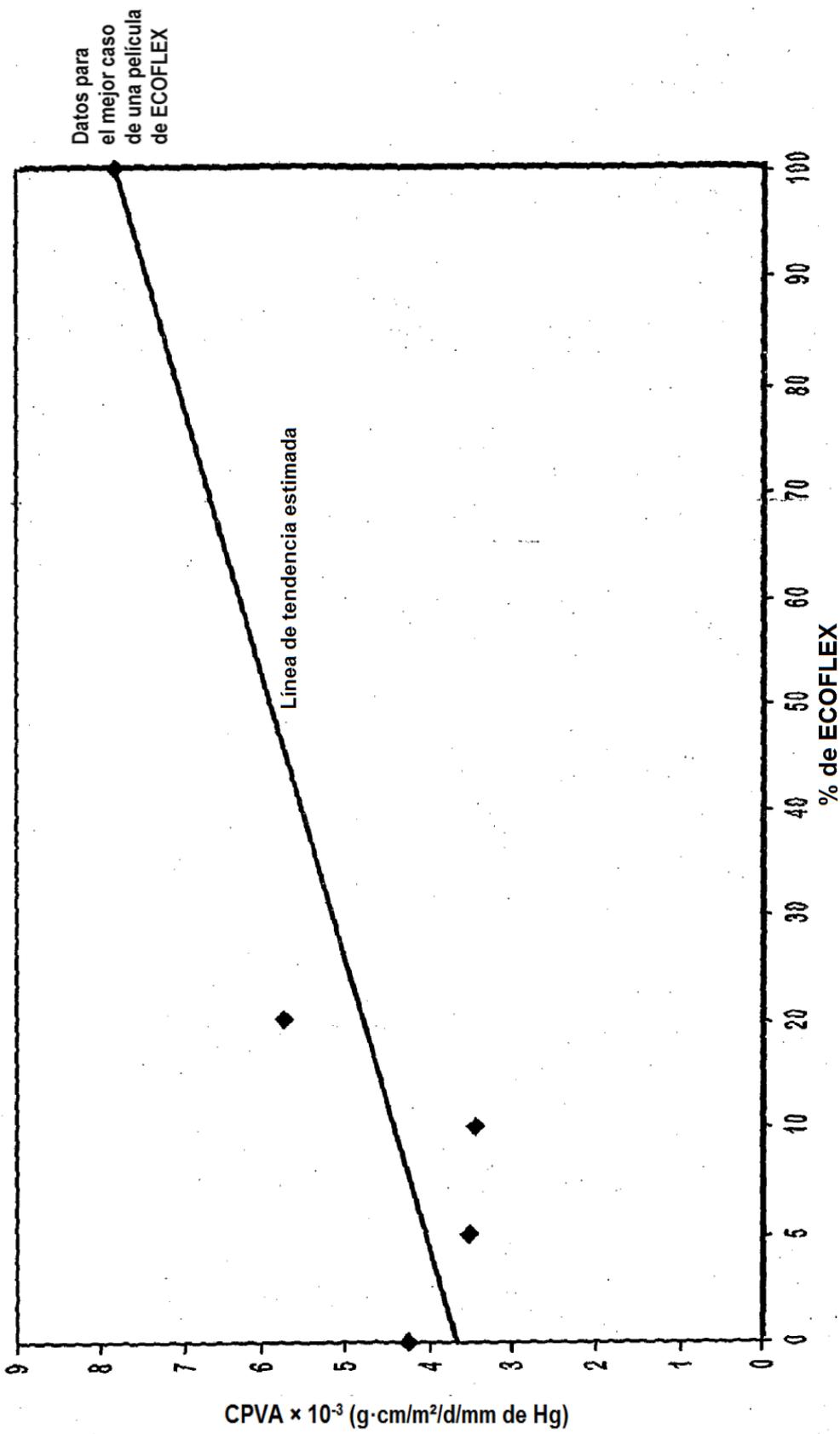


Fig. 7

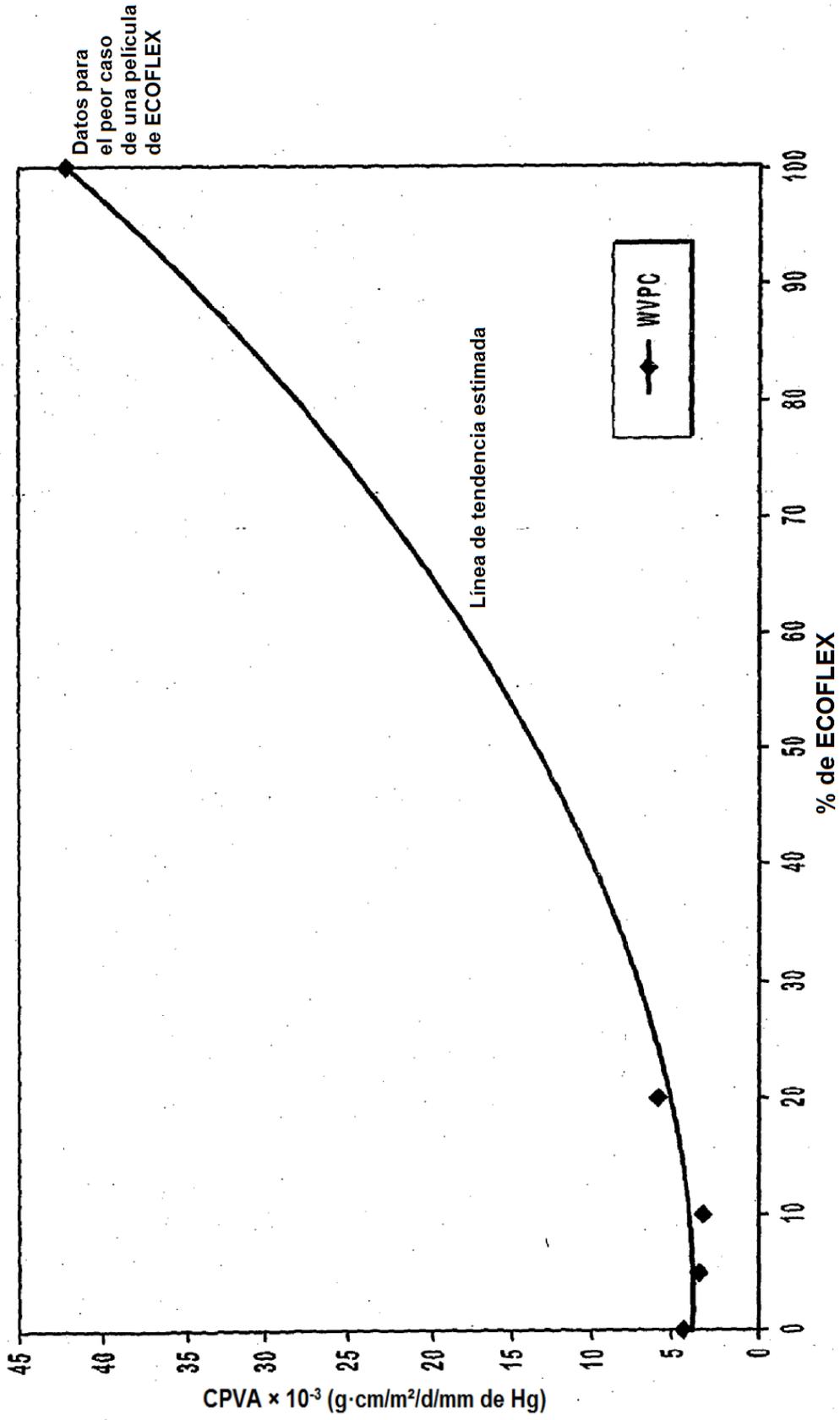


Fig. 8

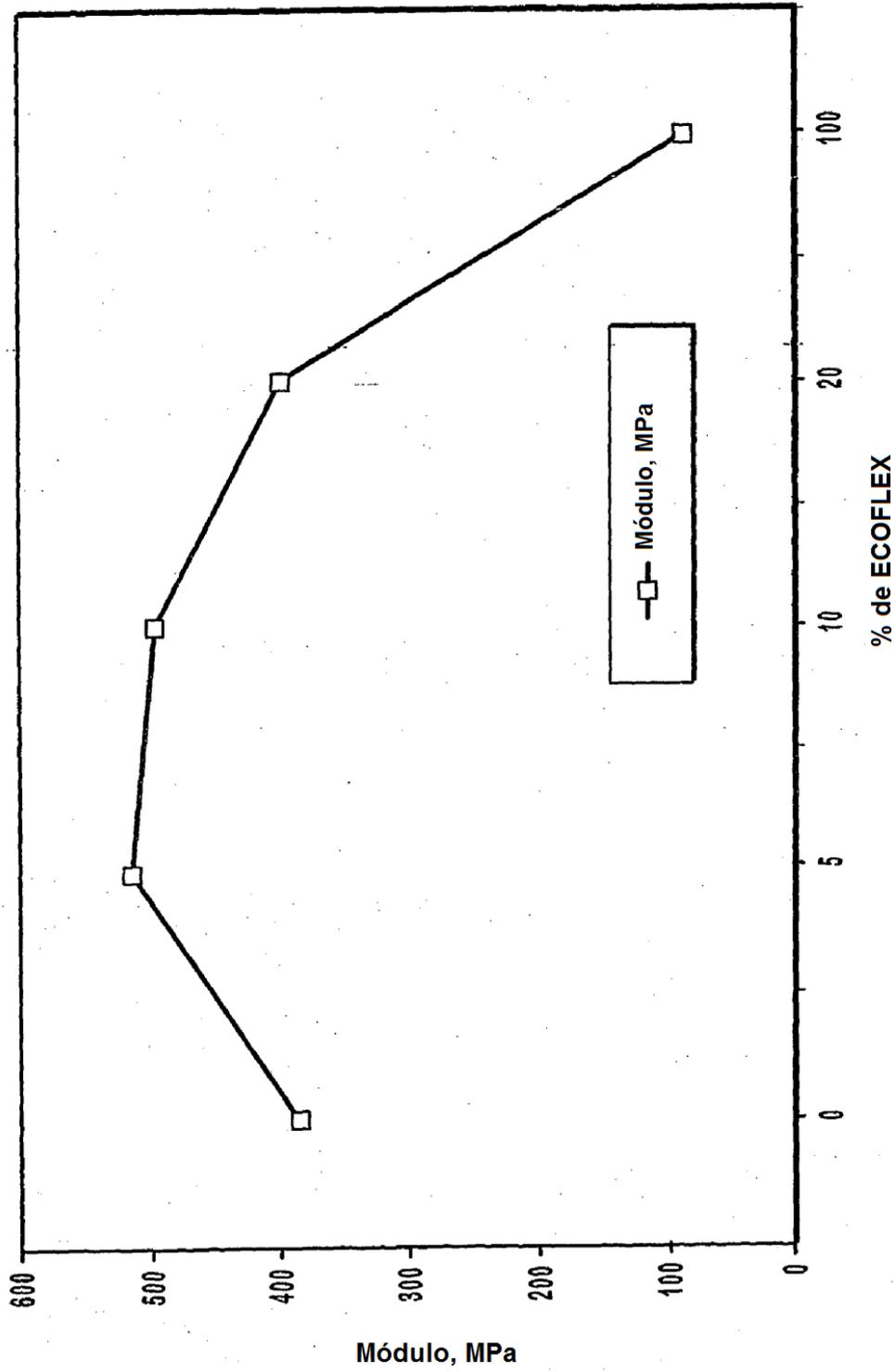


Fig. 9