

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 028 837**

51 Int. Cl.:

B29C 51/00 (2006.01)

B29C 51/42 (2006.01)

B29C 51/46 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

B65D 1/26 (2006.01)

B29K 67/00 (2006.01)

B29L 31/00 (2006.01)

B29K 51/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.01.2020 PCT/EP2020/050324**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.07.2020 WO20144235**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.01.2020 E 20700077 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.03.2025 EP 3908443**

54 Título: **Termoformado de artículos a base de PLA**

30 Prioridad:

09.01.2019 EP 19150908

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

20.06.2025

73 Titular/es:

**PURAC BIOCHEM B.V. (100.00%)
Arkelsedijk 46
4206 AC Gorinchem, NL**

72 Inventor/es:

DOORNHEIM, MARTIN

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 3 028 837 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

Termoformado de artículos a base de PLA

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir un artículo conformado de ácido poliláctico (PLA) mediante termoformado.

5 Los polímeros de base biológica son interesantes como alternativas a los materiales derivados del petróleo. Los polímeros de origen biológico pueden ofrecer una atractiva gama de opciones para el final de la vida útil, como la reciclabilidad y la degradabilidad, y pueden obtenerse a partir de recursos renovables. El ácido poliláctico, también conocido como polilactida o PLA, ha llamado especialmente la atención como polímero útil que puede degradarse en condiciones de compostaje industrial. Además, la materia prima para producir el ácido poliláctico (por ejemplo, el ácido
10 láctico o la lactida) puede obtenerse a partir de azúcares derivados de la industria agrícola.

El PLA tiene propiedades atractivas, tales como una alta rigidez y el hecho de que puede ser procesado por fusión en, por ejemplo, fibras, películas y productos moldeados por inyección. Sin embargo, los artículos de ácido poliláctico de uso común suelen adolecer de baja resistencia al calor y baja tenacidad, lo que reduce su aplicación práctica como polímero de uso general.

15 Existe una búsqueda continua de artículos de PLA que muestren una mayor resistencia al calor.

En la bibliografía se han descrito varios procedimientos para la preparación de artículos de PLA.

Por ejemplo, Solicitud de Patente de Estados Unidos No. 2008/0258357 describe un procedimiento para producir ácido poliláctico semicristalino en el que las láminas amorfas de resinas de PLA se termoforman calentando las láminas hasta que se vuelven semicristalinas, y luego formando las láminas en un molde relativamente frío. Se describe que
20 los artículos termoformados semicristalinos tienen una mayor resistencia al calor. Sin embargo, la cristalinidad de la lámina es demasiado alta para que el artículo termoformado conserve correctamente los detalles de forma del molde.

La patente de Estados Unidos No. 8,110,138 divulga un procedimiento que comprende extruir un poli(ácido hidroxialcanoico) (PHA) tal como ácido poliláctico (PLA) para producir un primer artículo, que es una película o lámina parcialmente cristalizada; termoformar el primer artículo en un molde calentado que tiene una temperatura mayor o
25 igual a aproximadamente 90 °C para producir un segundo artículo; y tratar térmicamente el segundo artículo manteniendo el segundo artículo en el molde calentado durante menos de aproximadamente 40 segundos para producir un artículo termoformado en el que la composición de PHA comprende o consiste esencialmente en PHA y de 0 a aproximadamente 4 %, basado en el peso de la composición, de un nucleador. Sin embargo, este procedimiento requiere varios pasos de moldeo a diferentes temperaturas, lo que implica invertir en varios moldes, lo que aumenta drásticamente los costes del procedimiento. Además, los artículos termoformados resultantes, aunque pueden tener
30 buenas propiedades, siguen siendo insatisfactorios (por ejemplo, en cuanto a su resistencia al calor) para las aplicaciones más exigentes.

US 2009/311511 se refiere a una composición polimérica de ácido láctico, un artículo moldeado que comprende la composición, y un procedimiento para producir el artículo moldeado. Más particularmente, el documento se refiere a una composición de polímero de ácido láctico a la que se puede conferir resistencia al calor acelerando la cristalización con mantenimiento de la transparencia, un artículo moldeado y una lámina que comprende la composición, un artículo termoformado obtenido por conformación secundaria de la lámina, y un procedimiento para producir el artículo
35 termoformado.

Para completar, se señala US 9,045,635 se refiere a un estereocomplejo de ácido poliláctico, un procedimiento para la producción del mismo, y un agente nucleante para resina de ácido poliláctico. Más específicamente, la divulgación se refiere a un estereocomplejo de ácido poliláctico que tiene buena resistencia al calor y un alto nivel de propiedades mecánicas y resistencia química, un procedimiento para la producción eficiente del mismo, un agente nucleante que contiene dicho estereocomplejo de ácido poliláctico, y un procedimiento para producir una composición de resina de ácido poliláctico utilizando dicho agente nucleante. Sin embargo, este documento no se refiere a un procedimiento
40 para producir artículos termoformados con forma.

Existe la necesidad de procedimientos mejorados que den como resultado artículos de PLA con apariencia mejorada, incluyendo buena retención de detalles, resistencia al calor y fuerza. En particular, procedimientos simplificados que puedan funcionar a velocidades aceptables para los estándares industriales, con inversiones mínimas en equipos en comparación con procedimientos bien establecidos como el del poliestireno.

50 Es un objeto de la presente invención proporcionar tal procedimiento.

Los inventores han encontrado ahora un procedimiento mejorado para producir tales artículos de PLA que no adolece de los problemas arriba indicados. En particular, los inventores han encontrado ahora un procedimiento mejorado para producir un artículo conformado que comprende:

5 calentar una lámina de resina cristalizable a base de ácido poliláctico (PLA) que tenga una relación de cristalización en frío sobre la entalpía total de fusión superior a 0,70 determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la que el calentamiento comprende una etapa de calentamiento en la que la lámina se calienta desde una temperatura superficial de 80 °C como máximo a una temperatura superficial de 90 °C como mínimo a 150 °C como máximo a una velocidad de calentamiento de 5 °C a 25 °C por segundo, para proporcionar una lámina calentada que tenga una relación de cristalización en frío sobre la entalpía total de fusión ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) superior a 0,5 determinada por DSC; e inmediatamente después del calentamiento

formar la lámina calentada para obtener un artículo con forma mediante un molde, en el que el molde tiene una temperatura de al menos 70 °C y como máximo 120 °C.

10 Ahora se ha descubierto que calentando lámina de resina PLA cristalizable a altas temperaturas (por ejemplo de 90 a 150 °C, en particular de 100 a 145 °C, más en particular de 110 a 140 °C, más en particular de 110 a 135 °C, y más en particular de 115 a 135 °C) a altas velocidades (por ejemplo a una velocidad de calentamiento de 5 a 25 °C/s, en particular de 6 a 25 °C/s, más en particular de 7 a 20 °C/s y aún más en particular de 8 a 15 °C/s) se obtiene una lámina calentada que tiene una baja cristalinidad antes del termoformado (una relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total superior a 0,5, en particular superior a 0,6, más en particular superior a 0,7, y aún más en particular superior a 0,75, determinada por DSC).

15 Al obtener tales láminas calentadas, la mayor parte de la cristalización del PLA se produce en el molde durante la etapa de conformación realizada inmediatamente después del calentamiento, estando el molde a una temperatura de 70 - 120 °C, en particular superior a 75 °C y como máximo 120 °C, más en particular superior a 80 °C y como máximo 115 °C, y aún más en particular superior a 85 °C y como máximo 110 °C. El resultado es un buen rendimiento de transformación y un producto moldeado con excelente detalle de forma y resistencia al calor.

20 El término resina cristalizable a base de ácido poliláctico (PLA) tal como se utiliza en el presente documento significa una resina a base de (PLA) que puede formarse en un estado más cristalino, por ejemplo, de tal manera que cuando se procesa de acuerdo con un procedimiento como el descrito puede dar como resultado un artículo conformado con una cantidad de cristales definida por una entalpía de fusión ($\Delta H_{m,0}$) de, por ejemplo, superior a 15 J/g, en particular superior a 25 J/gramo, más en particular superior a 30 J/gramo, aún más en particular superior a 35 J/gramo determinada por DSC.

25 Generalmente, una lámina de resina a base de PLA cristalizable según se describe en el presente documento puede tener una relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) mayor que 0,70 según se determina por DSC. En particular, las láminas de resina a base de PLA cristalizable adecuadas para un procedimiento como el descrito en el presente documento pueden tener una relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total superior a 0,75, en particular superior a 0,80, o incluso más, en particular superior a 0,85, según se determine por DSC.

30 Esto significa que aunque pueda tener cierta cristalinidad es sustancialmente amorfo. Un procedimiento como el descrito en el presente documento garantiza que la mayor parte de la cristalización del PLA se produzca en un momento del procedimiento que se ha considerado óptimo para termoformar artículos de PLA con buenas propiedades.

35 Una entalpía de fusión típica ($\Delta H_{m,0}$) de las resinas cristalizables a base de PLA según se describen en el presente documento puede ser de menos de 12 J/g, en particular menos de 9 J/gramo, más en particular menos de 7 J/gramo, y aún más en particular menos de 5 J/gramo según se determina por DSC.

El calentamiento como se describe en el presente documento garantiza que sustancialmente no se produzca cristalización en el calentamiento previo al termoformado. En consecuencia, la lámina calentada puede tener una relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) superior a 0,5 en particular superior a 0,6, más en particular superior a 0,7, o aún más en particular superior a 0,75 según se determine por DSC.

40 Una entalpía de fusión típica ($\Delta H_{m,0}$) de láminas calentadas como se describe en el presente documento puede ser inferior a 25 J/gramo, en particular inferior a 20 J/gramo, más en particular inferior a 15 J/gramo, aún más en particular inferior a 10 J/gramo, o aún más en particular inferior a 8 J/gramo según se determina por DSC.

45 Durante el conformado, la mayor parte de la cristalización de la resina PLA tiene lugar en el molde. Por consiguiente, la cristalinidad del artículo conformado es mayor que la cristalinidad de la lámina calentada. Generalmente, el artículo conformado puede tener una relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) de menos de 0,5, en particular menos de 0,4, más en particular menos de 0,2, y aún más en particular menos de 0,1 según lo determinado por DSC.

50 Una entalpía de fusión típica ($\Delta H_{m,0}$) de artículos conformados según se describe en el presente documento puede ser superior a 15 J/gramo, en particular superior a 25 J/gramo, más en particular superior a 30 J/gramo, y aún más en particular superior a 35 J/gramo según se determina por DSC.

Sin estar obligado por ninguna teoría, se cree que la cristalinidad del artículo conformado contribuye a las buenas propiedades del artículo conformado. En particular, el artículo conformado se termoforma fácilmente, tiene una buena resistencia al calor y, al salir del molde, mantiene las especificaciones del artículo diseñado, por ejemplo, transferidas a él a través del molde.

- 5 La entalpía de fusión ($\Delta H_{m,0}$) y la relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) de la resina a base de PLA en la lámina antes y después de ser sometida a calentamiento y en el artículo conformado después del conformado, pueden medirse por procedimientos conocidos en la técnica. En particular, pueden medirse por calorimetría diferencial de barrido (DSC) de la siguiente manera.

- 10 Un aparato de DSC (por ejemplo, un aparato T.A. Instruments DSC Q2000 puede utilizarse el equipado con un refrigerador RCS (90) calibrado con indio certificado, funcionando con un flujo de nitrógeno de 50 ml/minuto. Se coloca una muestra de la lámina a base de PLA (tomada de la lámina a base de PLA antes o después del calentamiento) o una muestra del artículo conformado de un peso conocido en un platillo cerrado (por ejemplo, se pesan $5,00 \pm 2,00$ mg de muestra en un platillo Tzero de T.A. Instruments y cerrado con una tapa hermética Tzero de T.A. Instruments). El recipiente cerrado se coloca en el horno del aparato DSC junto con un recipiente de referencia vacío. El platillo con la muestra se equilibra a 25 °C durante 2 minutos y, a continuación, se calienta a 260 °C a una velocidad de 10 °C/min.
- 15 El pico de cristalización en frío y el pico de fusión se integran, por ejemplo utilizando el software TA Universal Analysis, para obtener la entalpía de fusión total (ΔH_m) y la cristalización en frío (ΔH_{cc}) de la muestra. La entalpía de fusión total (ΔH_m) refleja la entalpía de fusión de los cristales presentes en la muestra original y la entalpía de fusión resultante de la cristalización posterior de la muestra que se produce durante la medición DSC.

- 20 La relación de la cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total se calcula como sigue:

$$\text{Relación} = \frac{\Delta H_{cc}}{\Delta H_m}$$

ΔH_{cc} :

Entalpía de cristalización

ΔH_m :

- 25 Entalpía de fusión

Una relación de 1 corresponde a un polímero completamente amorfo mientras que una relación de 0 corresponde a un polímero cristalizado en la mayor medida posible.

La entalpía de fusión en la muestra ($\Delta H_{m,0}$) se define como sigue:

$$\Delta H_{m,0} = \Delta H_m - \Delta H_{cc}$$

- 30 La entalpía de fusión $\Delta H_{m,0}$ refleja la entalpía de fusión de los cristales presentes en la muestra original.

Se observa que en US 2009/311511 se determina un porcentaje (%) de cristalinidad según la fórmula: % cristalinidad = $(\Delta H_m - \Delta H_{cc})/93 \cdot 100$. De esta fórmula se desprende que, para que un material tenga un % de cristalinidad positivo, la entalpía de fusión (ΔH_m) debe ser mayor que la entalpía de cristalización en frío (ΔH_{cc}). Cuando la fórmula da un valor negativo para el % de cristalinidad, el material es totalmente amorfo. Un valor negativo para el % de cristalinidad no es teóricamente posible, pero puede notificarse si se debe a variaciones en el sistema de medición o en el procesamiento de los datos.

- 35 Una resina a base de PLA cristizable adecuada para un procedimiento descrito en el presente documento puede comprender.

- 40 del 50 al 100 % en peso de un polímero de PLLA (ácido poli-L-láctico) con una pureza óptica de al menos el 95 %, basada en el peso de las unidades de L-lactoil sobre el peso total de las unidades de lactoil en el polímero de PLLA, preferiblemente de al menos el 99 % y más preferiblemente de al menos el 99,5 %; o bien

de 50 a 100 % en peso de un polímero PDLA (ácido poli D-láctico) con una pureza óptica de al menos 95 % basada en el peso de las unidades D-lactoil sobre el peso total de las unidades lactoil en el polímero PDLA, preferiblemente de al menos 99 % y más preferiblemente de al menos 99,5 %.

- 45 Las unidades de L-lactoil y las unidades de D-lactoil pueden denominarse unidades de monómero de ácido L-láctico y unidades de monómero de ácido D-láctico, respectivamente.

El polímero PLLA puede tener preferentemente un peso molecular medio en peso absoluto (Mw) de al menos 100.000, más preferentemente de al menos 125.000 g/mol y como máximo 200.000 g/mol. El polímero PDLA puede tener preferentemente un peso molecular medio absoluto (Mw) de al menos 75.000, más preferentemente de al menos 100.000, más preferentemente de al menos 125.000 g/mol y es preferentemente de al menos 200.000 g/mol. Cuando las resinas PLLA o PDLA se aplican a valores inferiores del peso molecular medio en peso absoluto, las propiedades mecánicas tales como el alargamiento a la rotura y la resistencia al impacto de los artículos de PLA conformado pueden resultar insuficientes para determinadas aplicaciones. Por el contrario, si se supera el límite superior especificado anteriormente, la procesabilidad de la resina PLA, por ejemplo durante la extrusión de láminas y el termoformado, puede verse comprometida. Más en particular, durante la extrusión de láminas se pueden encontrar altas presiones y niveles de torsión y en el procedimiento final de termoformado, la cristalización puede verse ralentizada, lo que conduce a tiempos de ciclo más largos que pueden ser indeseados en algunas aplicaciones.

El peso molecular medio ponderal absoluto (Mw) puede determinarse mediante procedimientos conocidos en la técnica, tales como la cromatografía de permeación en gel (GPC). En particular, la GPC puede realizarse preferentemente utilizando hexafluoroisopropanol como disolvente y equipado con un detector de dispersión de luz para determinar los valores absolutos del peso molecular. Más en particular, puede utilizarse un sistema Viscotek GPC Mx VE2001 con hexafluoroisopropanol (también conocido como 1,1,1,3,3,3-hexafluoro-2-propanol o HFIP) con 0,02 M CF_3COOK como disolvente a un caudal de 0,7 ml/min. Como columnas de exclusión por tamaño pueden utilizarse dos columnas analíticas PFG de Polymer Standard Service (PSS) (M, 300 x 8,00 mm, 7 μm) conectadas en serie.

Los polímeros PLLA y PDLA utilizados en resinas PLA como se describe en el presente documento pueden estar disponibles comercialmente. Ejemplos de polímeros PLLA y PDLA disponibles comercialmente son, por ejemplo, Luminy® PLLA L175, Luminy® PLLA L130, Luminy® PDLA D070, Luminy® PDLA D120 (todos ellos disponibles comercialmente en Total Corbion PLA BV, Países Bajos).

Alternativamente, los polímeros PLLA y PDLA pueden obtenerse a partir de monómeros de ácido láctico o lactida (por ejemplo, monómero de L-lactida y monómero de D-lactida, que son dímeros cíclicos de ácido D-láctico terrestre respectivamente) por procedimientos conocidos en la técnica. La polimerización de los monómeros de lactida tiene lugar mediante un mecanismo de polimerización de apertura anular en, por ejemplo, una polimerización en fusión. Los catalizadores adecuados para realizar la polimerización de apertura en anillo de la lactida son conocidos en la técnica. Los monómeros de lactida disponibles comercialmente que pueden utilizarse en un procedimiento como el descrito en el presente documento incluyen L-lactida PURALACT® L y D-lactida PURALACT® D, ambos disponibles en Total Corbion PLA BV, Países Bajos).

Una resina a base de PLA tal como se describe en el presente documento también puede comprender un paquete de nucleación. Si la resina cristizable a base de PLA comprende el polímero PLLA, el paquete de nucleación puede comprender preferentemente PDLA como agente nucleante. Si la resina cristizable a base de PLA comprende el polímero PDLA, el paquete de nucleación puede comprender preferentemente PLLA como agente nucleante. El PLLA o PDLA como agente nucleante puede estar presente preferentemente en una cantidad del 0,1 - 10 % en peso sobre la cantidad total de PLA presente en la resina cristizable a base de PLA (incluyendo tanto el PLLA como el PDLA).

El paquete de nucleación puede comprender adicional o alternativamente agentes nucleantes inorgánicos tales como minerales. Dichos minerales pueden seleccionarse entre talco y/o caolín. Los agentes nucleantes inorgánicos pueden estar presentes preferentemente en una cantidad de 0,1 - 30 % en peso, basada en la cantidad de polímero de PLA presente en la resina cristizable a base de PLA (incluyendo tanto PLLA como PDLA).

Una resina a base de PLA según se describe en el presente documento puede comprender además otros aditivos, que pueden formar parte del paquete de nucleación o añadirse independientemente a la resina a base de PLA, seleccionados entre, por ejemplo, cargas, modificadores de impacto (por ejemplo, poliéster alifático y/o cauchos de núcleo), lubricantes, agentes de refuerzo, estabilizadores UV, estabilizadores térmicos, retardadores de llama, antioxidantes y colorantes. En una realización particular, la resina a base de PLA puede comprender un relleno y/o un modificador de impacto.

Una resina de PLA particularmente adecuada puede ser una composición como la descrita en WO 2013/131649.

Una lámina de resina a base de PLA cristizable como la descrita en el presente documento puede obtenerse mediante procedimientos conocidos en la técnica, siempre que las condiciones de procesamiento sean tales que la resina a base de PLA permanezca cristizable en la lámina (es decir, que la resina de PLA no se cristalice completamente durante la formación de la lámina). Por ejemplo, el polímero PLLA o el polímero PDLA, y cualquier aditivo tal como los paquetes de nucleación u otros aditivos descritos anteriormente, pueden fundirse y formarse en una lámina mediante un procedimiento de extrusión de láminas. En particular, las temperaturas de extrusión pueden ser de al menos 170 °C y de como máximo 220 °C para garantizar la fusión del polímero PLLA y PDLA y evitar la degradación del PLA, que puede degradarse térmicamente a temperaturas significativamente superiores a 240 °C. En particular, la temperatura de extrusión puede ser de 180 a 210 °C. La lámina extruida puede enfriarse en un rodillo de enfriamiento cuya temperatura se fije por debajo de 50 °C, en particular de 20 a 40 °C. La lámina cristizable de resina a base de PLA obtenida puede tener generalmente una relación de cristalización en frío sobre entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) superior a 0,70, en particular superior a 0,75 más en particular superior a 0,80, o aún más en particular

superior a 0,85 como se ha descrito anteriormente. Además, una entalpía de fusión típica ($\Delta H_{m,0}$) de láminas de resina a base de PLA cristalizables según se describe en el presente documento puede ser de menos de 12 J/gramo, en particular menos de 9 J/gramo, más en particular menos de 7 J/gramo, y aún más en particular menos de 5 J/gramo según se determina por DSC según se ha descrito anteriormente.

- 5 En un ejemplo particular, una lámina de resina a base de PLA cristalizables puede obtenerse adecuadamente mediante los procedimientos descritos en WO 2013/131649. Por ejemplo, los componentes de la resina a base de PLA (por ejemplo, el polímero PLLA, el paquete de nucleación y cualquier aditivo adicional de elección) pueden mezclarse y fundirse en condiciones secas antes de dar forma al material fundido en una lámina que se solidifica. Más en particular, los componentes de resina a base de PLA pueden mezclarse en una extrusora, en la que la resina a base de PLA puede extruirse a través de un tinte plano para proporcionar una lámina de resina a base de PLA cristalizables.

Una lámina de resina a base de PLA cristalizables obtenida mediante tales procedimientos de extrusión puede denominarse lámina extruida.

- 15 Las láminas de resina a base de PLA cristalizables adecuadas para un procedimiento como el descrito en el presente documento pueden ser de cualquier espesor requerido por el artículo conformado final. A modo de ejemplo, la lámina de partida puede tener un grosor de 100 a 1500 μm , en particular de 200 a 800 μm .

- 20 Un procedimiento como el descrito en el presente documento comprende calentar la lámina de resina cristalizables a base de PLA. El calentamiento comprende una etapa de calentamiento en la que la lámina se calienta desde una temperatura superficial de 80 °C como máximo a una temperatura superficial de 90 °C como mínimo a 150 °C como máximo. El calentamiento puede realizarse preferiblemente a una temperatura superficial de 100 - 145 °C, más preferiblemente de 110 - 140 °C, más preferiblemente de 110 - 135 °C, y más preferiblemente de 115 - 135 °C. A una temperatura superficial más baja, el producto final puede perder su detalle o no ofrecer la resistencia al calor requerida para determinadas aplicaciones, mientras que a una temperatura superficial más alta, la lámina podría presentar un pandeo excesivo.

- 25 Es importante que el calentamiento hasta dicha temperatura superficial se consiga rápidamente. En consecuencia, la etapa de calentamiento se realiza a una velocidad de calentamiento de 5 - 25 °C/s, en particular de 6 - 25 °C/s, más en particular de 7 - 20 °C/s y aún más en particular a una velocidad de 8 - 15 °C/s. Unas velocidades de calentamiento más elevadas pueden dar lugar a una temperatura superficial de la chapa caliente, mientras que el núcleo de la chapa está aún demasiado frío para ser conformado, lo que puede ser perjudicial para el detalle de la pieza o incluso provocar la formación de agujeros en la chapa durante el procedimiento de conformado. Unas velocidades de calentamiento más bajas pueden dar lugar a la cristalización del PLA en la lámina calentada antes de la etapa de conformación hasta un punto que puede ser perjudicial para el procedimiento de conformación y para conseguir el detalle de pieza requerido o incluso dar lugar a la formación de agujeros en la lámina durante el procedimiento de conformación.

- 30 La temperatura de la superficie de la lámina, por ejemplo al final de la etapa de calentamiento justo antes de que entre en el molde para su conformación, puede medirse mediante procedimientos disponibles en la técnica, tal como utilizando un dispositivo de infrarrojos sin contacto como un pirómetro, utilizando un termómetro de contacto o utilizando tiras térmicas. Puede ser preferible utilizar un termómetro de contacto.

El calentamiento de la lámina de resina de PLA cristalizables amorfa puede comprender una etapa de precalentamiento antes de la etapa de calentamiento en la que la lámina se mantiene a una temperatura de al menos 30 °C a como máximo 80 °C.

- 40 La velocidad de calentamiento y el tiempo de calentamiento de la etapa de precalentamiento son irrelevantes siempre que la temperatura de la lámina no se eleve por encima de 80 °C y la etapa de calentamiento posterior se realice a la temperatura y velocidad de calentamiento prescritas.

- 45 La temperatura de la lámina en la etapa de precalentamiento y calentamiento puede ser estimada fácilmente por un experto en la materia a partir de la temperatura inicial de la lámina, los ajustes de temperatura del horno utilizado para el calentamiento y el tiempo de la lámina a dicha temperatura. La temperatura de la lámina en la fase de precalentamiento y calentamiento también puede medirse según los procedimientos descritos anteriormente.

- 50 Como comprenderá un experto, el tiempo durante el cual la lámina se somete a calentamiento durante la etapa de calentamiento dependerá de la temperatura inicial y final específica de la lámina, así como de la velocidad de calentamiento específica. Por ejemplo, si la lámina se precalienta, el paso de calentamiento llevará la lámina desde la temperatura precalentada de 30-80 °C hasta una temperatura superficial de 90-150 °C, a una velocidad de calentamiento de 5-25 °C por segundo, los tiempos de calentamiento para el paso de calentamiento variarán de 0,5 a 24 segundos. Pueden utilizarse tiempos de calentamiento similares, incluso si no se realiza una etapa de precalentamiento, por ejemplo cuando las temperaturas iniciales de la lámina se encuentran en rangos de temperatura similares a los de la etapa de precalentamiento. Este puede ser el caso, por ejemplo, si la lámina se utiliza directamente después del conformado y enfriamiento (a, por ejemplo, 25-75 °C) en un procedimiento como el descrito anteriormente.
- 55 Por otra parte, si no se realiza ningún precalentamiento, la lámina puede llevarse desde la temperatura ambiente (por ejemplo, 10-25 °C) hasta una temperatura superficial de al menos 90 °C hasta un máximo de 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C a 25 °C por segundo, por ejemplo, requiriendo tiempos de calentamiento de 2,6 a 28

segundos. Un experto puede realizar fácilmente cálculos específicos de los tiempos de calentamiento necesarios para otras combinaciones de temperaturas superficiales y velocidades de calentamiento descritas en el presente documento.

5 El calentamiento puede realizarse en un horno típicamente utilizado en la técnica, por ejemplo, hornos de caldera, de cerámica, de cuarzo y halógenos. Puede utilizarse un horno de cualquier longitud siempre que el calentamiento se realice a la temperatura superficial y a la velocidad descritas anteriormente. Para ello, el calentamiento puede tener un perfil exponencial. Por ejemplo, en hornos largos (por ejemplo, de más de 2 metros), el calentamiento puede comprender una fase de precalentamiento en la que la temperatura de la lámina se eleva gradualmente desde, por ejemplo, la temperatura ambiente (por ejemplo, 10-25 °C) hasta una temperatura comprendida entre 30 °C y 80 °C como máximo y, a continuación, la temperatura de la lámina se eleva rápidamente hasta la temperatura superficial requerida (90-150 °C) a la velocidad prescrita de (5-25 °C por segundo). Esto puede conseguirse fácilmente en hornos largos con diferentes unidades de calentamiento que pueden ajustarse independientemente a las temperaturas requeridas. Una persona experta puede determinar los ajustes adecuados del horno. Los tiempos de calentamiento de la plancha dependerán de la longitud del horno y de la temperatura inicial y final de la plancha. Por ejemplo, un paso de precalentamiento puede requerir que la lámina se someta a temperaturas relativamente bajas durante un periodo de tiempo relativamente largo. Por el contrario, la etapa de calentamiento posterior requerirá tiempos de calentamiento cortos a temperaturas elevadas para alcanzar las velocidades de calentamiento prescritas.

20 También pueden utilizarse hornos más cortos (por ejemplo, de 0,5 - 1 m). Estos hornos más cortos pueden no requerir un paso de precalentamiento y la lámina puede llevarse directamente de la temperatura ambiente (por ejemplo, 10-25 °C) a una temperatura superficial de al menos 90 °C a un máximo de 150 °C a una velocidad de calentamiento de 5 °C a 25 °C por segundo.

La lámina calentada así obtenida tiene una relación de cristalización en frío sobre entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) superior a 0,5 en particular superior a 0,6, más en particular superior a 0,7, o aún más en particular superior a 0,75 según se determina por DSC.

25 Sin querer estar limitado por la teoría, es importante que la lámina calentada tenga una relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) en el intervalo especificado. Esto permite una buena conformabilidad del producto, mientras que la cristalización del PLA, necesaria para conseguir un producto termoestable, tiene lugar durante la etapa de conformado.

30 Además, una entalpía de fusión típica ($\Delta H_{m,0}$) de láminas calentadas como se describe en el presente documento puede ser inferior a 25 J/gramo, en particular inferior a 20 J/gramo, más en particular inferior a 15 J/gramo, aún más en particular inferior a 10 J/gramo, o aún más en particular inferior a 8 J/gramo como se determina por DSC. Inmediatamente después del calentamiento, la lámina calentada se forma para obtener un artículo moldeado mediante un molde. El tipo de artículo moldeado que se desee obtener determinará el molde que deba utilizarse, siempre que la temperatura del molde pueda controlarse para que sea de al menos 70 °C y como máximo 120 °C. Los ejemplos de moldes adecuados pueden incluir, por ejemplo, un molde de taza provisto de medios calentados.

35 Pueden preferirse temperaturas de moldeo superiores a 75 °C y como máximo 120 °C, en particular superiores a 80 °C y como máximo 115 °C, o incluso superiores a 85 °C y como máximo 110 °C. Dichas temperaturas de molde dan como resultado artículos moldeados con propiedades mejoradas para ciertas aplicaciones, por ejemplo, buen detalle del producto, contracción reducida del producto y buena reproducibilidad del molde.

40 El encogimiento, tal como se utiliza en el presente documento, significa la reducción de las dimensiones del artículo conformado. Por ejemplo, cuando las dimensiones del artículo conformado se hacen más pequeñas que las correspondientes a las dimensiones del molde, por ejemplo, al enfriarse. Dicha contracción puede producirse dentro del molde o cuando un artículo conformado se extrae de su molde. El encogimiento también puede producirse al sumergir el artículo moldeado en agua caliente (a una temperatura de, por ejemplo, 60-100 °C) durante 5 minutos.

45 Para el conformado, el artículo puede permanecer en el molde calentado durante un periodo de tiempo de 0,5 a 10 segundos, en particular de 0,5 a 4 segundos. Los tiempos de moldeo más cortos pueden aumentar las velocidades de producción, pero pueden reducir negativamente la cristalización de la resina de PLA durante el termoformado y dar lugar a productos con peores propiedades para determinadas aplicaciones. Los tiempos de moldeo más largos pueden reducir las velocidades de producción sin mejorar las propiedades de los artículos moldeados finales.

50 En un procedimiento como el descrito en el presente documento puede utilizarse ventajosamente un procedimiento de 1 etapa (también denominado procedimiento de corte in situ), en el que el artículo se forma, cristaliza y corta en una etapa. Sin embargo, si se desea, también puede utilizarse un procedimiento de 2 etapas, en el que el artículo se forma y cristaliza en la primera estación y se enfría y corta en la segunda. Si se desea, en un procedimiento como el descrito en el presente documento puede utilizarse un molde adicional. Dicho molde adicional puede tener una temperatura más baja (por ejemplo, de 10-40 °C) que el molde utilizado para el termoformado y el artículo conformado puede dejarse enfriar en el molde adicional. El enfriamiento también puede realizarse a temperatura ambiente simplemente retirando el artículo conformado del molde calentado, sin necesidad de utilizar un molde adicional, ya que se realiza en un procedimiento de 1 etapa.

5 Un artículo conformado de resina a base de PLA obtenido mediante un procedimiento como el descrito en el presente documento (también denominado artículo termoformado) muestra características mejoradas tales como buena resistencia al calor, encogimiento mínimo o nulo, buenas propiedades mecánicas y buena reproducibilidad del molde. Sin estar atado a ninguna teoría, se cree que las buenas propiedades del artículo conformado se deben no sólo a la cristalización del PLA que tiene lugar en un procedimiento como el descrito en el presente documento, sino también al momento en que tiene lugar la cristalización, por ejemplo, durante el termoformado.

10 Un artículo conformado como se describe en el presente documento tiene una relación de cristalización en frío sobre entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) de menos de 0,5, en particular menos de 0,4, más en particular menos de 0,2, y aún más en particular menos de 0,1 según se determina por DSC. Además, una entalpía de fusión típica ($\Delta H_{m,0}$) de los artículos conformados descritos en el presente documento puede ser superior a 15 J/gramo, en particular superior a 25 J/gramo, más en particular superior a 30 J/gramo, y aún más en particular superior a 35 J/gramo según se determina por DSC.

15 Un artículo conformado como el descrito en el presente documento puede ser generalmente termorresistente, es decir, tiene baja deformabilidad y contracción cuando se somete a altas temperaturas. El encogimiento puede medirse sumergiendo el artículo moldeado, o una muestra del mismo, en agua a una temperatura de 60 a 100 °C durante 5 minutos, y comparando las dimensiones del artículo moldeado, o de la muestra del mismo, antes y después de la inmersión. En particular, el artículo conformado descrito en el presente documento o una muestra del mismo puede presentar una contracción inferior al 2 % cuando se sumerge en agua caliente, es decir, agua a una temperatura de 60 a 100 °C durante, por ejemplo, 5 minutos.

20 El encogimiento de artículos conformados tales como tazas también puede medirse llenando el artículo conformado con agua con a una temperatura de 60-100 °C y comparar la altura antes y después del llenado. El cambio de dimensiones de la copa puede calcularse mediante la fórmula;

$$\text{Contracción (\%)} = \frac{\text{Altura de la copa tras el llenado en caliente (mm)}}{\text{Altura original de la copa (mm)}} * 100\%$$

25 Los artículos conformados descritos en el presente documento son adecuados para una amplia gama de aplicaciones dadas sus propiedades mejoradas. En particular, pueden utilizarse en aplicaciones en las que se sabe que el PLA tiene una aplicabilidad limitada. Por ejemplo, los artículos conformados descritos en el presente documento pueden utilizarse adecuadamente tales como recipientes para alimentos, como tazas, cuencos, bandejas, platos, cajas, que tienen que soportar temperaturas en torno al punto de ebullición del agua, por ejemplo, tazas de café y bandejas para alimentos, tales como cajas aptas para microondas.

30 La presente invención se ilustra en más detalle mediante los siguientes Ejemplos, sin pretender estar limitados a los mismos o por mismos.

Ejemplos

Ejemplo 1

35 El Ejemplo 1 muestra el comportamiento de conformado de una copa de 60 mm de ancho y 60 mm de profundidad a base de diferentes formulaciones de PLA y PLA nucleado, calentadas con diferentes velocidades de calentamiento.

Los materiales probados se enumeran en la Tabla 1.

Preparación de formulaciones de PLA (Compuesto fundido)

40 Las muestras 2-5 se prepararon mezclando en fusión PLLA (Luminy® PLLA L175 de Total Corbion PLA) con un peso molecular medio en peso absoluto entre 110-130 kg/mol junto con los aditivos descritos en la Tabla 1. Antes de la composición, el PLLA y el PDLA se secaron durante un mínimo de 4 horas a 85 °C en un secador desecante de aire caliente con un punto de rocío inferior a -40 °C.

La composición se realizó en una extrusora de doble husillo corrotante Brabender de 25 mm con un perfil de temperatura de 170/180/190/200/200/200/200/190 °C, de tolva a matriz. La hebra resultante se enfrió en un baño de agua y se granuló.

45 Preparación de la lámina de PLA extruido

PLLA comercial (Luminy® PLLA L175 de Total Corbion PLA) con un peso molecular medio en peso absoluto entre 110-130 kg/mol (muestra 1) y las muestras 2-5 compuestas como se ha descrito anteriormente, se transformaron en una lámina de 0,5 mm en una extrusora monohusillo Battenfeld que tenía un perfil de temperatura de 95/205/195/195/195/195 °C, de la tolva a la zona final.

Antes de la extrusión de la lámina, las formulaciones de PLA de las muestras 1-5 se secaron durante un mínimo de 4 horas a 85 °C en un secador de aire caliente desecante con un punto de rocío inferior a -40 °C.

La temperatura de la matriz se fijó a 190-200 °C y la lámina extruida se enfrió en rodillos enfriadores horizontales que operaban a 25 °C.

5 Tabla 1: Formulaciones de PLA y propiedades DSC ($\Delta H_{m,0}$ y $\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) de las láminas de PLA cristalizable resultantes.

Muestra	Formulación de PLA* (% en peso)	Propiedades DSC de la chapa extruida			
		ΔH_{cc}	ΔH_m	$\Delta H_{m,0}$	$\Delta H_{cc}/\Delta H_m$
1	PLLA (100)	49,7	55,6	5,9	0,89
2	PLLA (95)+ PDLA (5)	49,5	51,9	2,4	0,95
3	PLLA (94)+ PDLA (5) + talco (1)	48,4	52,0	3,6	0,93
4	PLLA (84)+ talco (1) + caolín (15)	40,9	51,0	10,1	0,80
5	PLLA (79)+ PDLA (5) + talco (1) + caolín (15)	34,1	42,2	8,1	0,81

*En todas las formulaciones, el PLLA era Luminy® PLLA L175 y el PDLA era Luminy® PDLA D070.

La relación de la entalpía de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) en la lámina de PLA extruida se midió por DSC utilizando un A.T. Instruments Q2000 DSC Apparatus equipado con un enfriador RCS (90), calibrado con Indio certificado, funcionando con un flujo de Nitrógeno de 50 ml/minuto.

10 Se pesó una muestra de la lámina a base de PLA de $5,00 \pm 2,00$ mg en un platillo Tzero de T.A. Instruments y cerrado con una tapa hermética Tzero de T.A. Instruments. El recipiente cerrado se colocó en el horno del aparato DSC junto con un recipiente de referencia vacío. El platillo con la muestra se equilibró a 25 °C durante 2 minutos, tras lo cual se calentó a 260 °C a una velocidad de 10 °C/min.

15 El pico de cristalización en frío y el pico de fusión se integraron utilizando el software TA Universal Analysis, y la relación de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) y la entalpía de fusión de la muestra original ($\Delta H_{m,0}$) se calcularon como se ha descrito anteriormente.

Los resultados para cada lámina extruida se enumeran en la Tabla 1.

Tazas de termoformado

20 Para cada una de las láminas de PLA extruidas (muestras 1-5) se realizó termoformado (incluyendo tanto los pasos de calentamiento como de conformado de un procedimiento como el descrito en el presente documento) en una termoformadora Kiefel KD20/25 de 1989. La termoformadora estaba equipada con 12 elementos calefactores cerámicos controlables individualmente en la parte superior e inferior, tapón asistido y un molde hembra cuya temperatura se controlaba mediante una unidad de control de temperatura basada en agua que funcionaba a un máximo de 95 °C.

25 La lámina de PLA extruida se sujetó en un bastidor y se transfirió a la estación de calentamiento de la termoformadora. La lámina se calentó desde la temperatura ambiente (25 °C) a diferentes velocidades de calentamiento. La temperatura de la hoja se midió inmediatamente después de salir de la estación de calentamiento con un termómetro de contacto Testo 635-1. Las velocidades de calentamiento y la temperatura de la superficie de las chapas calentadas se indican en las tablas 2 y 4.

La lámina calentada era o bien:

30 1. Termoformada en forma de copa con un diámetro superior de 60 mm y una altura de 60 mm. Para ello, la lámina calentada se introdujo en la estación de conformado, en la que la lámina se conformó mediante un estiramiento previo de la lámina por medio de un tapón, termoformado asistido por tapón, seguido de la aplicación de una presión positiva de 5,5 bares que forzaba a la lámina a tomar forma en el molde. La temperatura del molde se fijó en 25 °C. El artículo termoformado se mantuvo en el molde durante 6 segundos antes de soltarlo manualmente.

35 2. Se enfría inmediatamente en agua fría para poder determinar la relación entre la entalpía de cristalización en frío y la entalpía de fusión de la lámina de PLA calentada.

Se realizaron los siguientes análisis:

La medición por calorimetría diferencial de barrido (DSC), como se ha detallado anteriormente para la lámina extruida de PLA, se realizó sobre una muestra de la lámina calentada para obtener la entalpía de fusión ($\Delta H_{m,0}$) y la relación de la entalpía de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{c,0}/\Delta H_m$) de la misma (Tabla 2). Las diferentes láminas extruidas de PLA (muestras 1-5) se calentaron desde la temperatura ambiente hasta la temperatura indicada en la Tabla 2 utilizando diferentes perfiles, según se detalla.

5

Clasificación visual del producto termoformado.

Los productos termoformados obtenidos se calificaron según la calificación indicada en la Tabla 3 los resultados se enumeran en la Tabla 4, que muestra los parámetros del procedimiento de termoformado y la conformabilidad resultante de los vasos (calificados según la Tabla 3) para láminas extruidas de PLA de diferentes formulaciones (muestras 1-5 anteriores).

10

Las zonas en gris de las tablas 2 y 4 indican materiales que no se formaron bien, independientemente de la causa.

Tabla 2: Propiedades DSC de láminas de diferentes formulaciones de PLA calentadas utilizando diferentes perfiles de calentamiento

T lámina calentada (°C)	tasa de calentamiento (°C/s)	lámina calentada														
		Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3			Muestra 4			Muestra 5		
		ΔH_m	$\Delta H_{c,0}$	$\Delta H_{c,0}/\Delta H_m$	ΔH_m	$\Delta H_{c,0}$	$\Delta H_{c,0}/\Delta H_m$	ΔH_m	$\Delta H_{c,0}$	$\Delta H_{c,0}/\Delta H_m$	ΔH_m	$\Delta H_{c,0}$	$\Delta H_{c,0}/\Delta H_m$	ΔH_m	$\Delta H_{c,0}$	$\Delta H_{c,0}/\Delta H_m$
68	4.1	10.3	4.5	0.43	39.3	2.3	0.05	18.0	2.6	0.14	32.8	19.7	0.59	10.7	10.5	0.97
64	2.9	37.0	8.0	0.22	38.4	4.0	0.10	18.0	15.4	0.85	12.4	27.2	2.21	0	35.3	0.00
69	2.1	36.6	8.8	0.24	32.5	8.6	0.26	10.1	21.2	2.10	5.7	37	6.49	0	11.6	0.00
115	1.5	37.6	8.4	0.22	29.4	13.3	0.45	7.6	37.5	4.94	1.0	43.1	0.07	0	42.2	0.00
68	8.3	41.6	4.8	0.11	40.2	0.4	0.00	39.2	2.5	0.06	32.2	10.3	0.32	33.4	8.0	0.24
64	8.3	40.1	8.4	0.21	27.0	4.2	0.15	35.2	6.4	0.18	20.0	28.6	1.43	17.3	21.2	1.22
69	8.1	41.0	4.7	0.11	35.6	6.1	0.17	28.0	16.1	0.57	12.0	40.1	3.34	6.5	34.7	0.18
115	4.3	38.5	8.1	0.21	34.3	7.1	0.20	27	15.7	0.58	11.1	34	3.06	7.3	37.5	0.17
145	6.1	43.0	0	0.00	35.1	8.7	0.25	32.2	6.7	0.21	32.1	9	0.28	22.2	19.6	0.88
68	15.0	28.4	4.8	0.17	42.3	0.0	0.00				37.0	19.7	0.53	34.2	7.1	0.20
64	13.7	38.8	5.5	0.14	41.4	0	0.00	16.2	5.5	0.34	27.8	15.8	0.57	28.2	12.9	0.46
69	10.8	39.1	7.8	0.20	39.5	2.9	0.07	33.3	11.2	0.34	17.0	25.8	1.52	12.6	28	0.33
115	8.4	38.5	8.8	0.23	34.3	4.9	0.14	39.6	12.5	0.31	21.5	20.1	0.93	18.5	23.0	1.24
145	8.0	38.8	8.3	0.21	33.6	4.2	0.12	35.1	5.6	0.16	30.9	11.2	0.36	21.7	10.7	0.49

Calculados a partir de ΔH_m y $\Delta H_{c,0}$ que se deriva de los valores de la tabla de la siguiente manera: $\Delta H_{c,0} = \Delta H_m - \Delta H_{c,0}$

Tabla 3: Clasificación visual de los vasos termoformados

Índice de conformabilidad	Descripción
1	El artículo se formó bien, tenía excelentes detalles y se desmoldó con facilidad.
2	El artículo con forma se formó bien, la lámina llenó el molde hasta el fondo, pero los detalles de la pieza no eran nítidos.
3	El artículo conformado contenía blanqueamiento por tensión (debido a que la fase de conformado estaba demasiado fría).
4	El artículo conformado no se formaba bien, la lámina no llegaba al fondo del molde, había agujeros en la lámina.

Tabla 4: Conformabilidad de láminas de PLA de diferente composición (materiales 1-5) utilizando diferentes perfiles térmicos

T lámina calentada (°C)	tasa de calentamiento (°C/s)	Material termoformado				
		1	2	3	4	5
		formabilidad, copa de 60 mm				
68	4.1	3	3	3	2	4
84	2.9	2	2	2	2	4
99	2.1	1	1	2	4	4
115	1.5	1	1	4	4	4
68	8.3	3	3	4	2	4
84	6.3	2	2	2	2	2
99	5.1	1	1	2	2	4
115	4.3	1	1	2	2	4
146	4.1	1	1	1	1	1
68	16.5	4	4	4	4	4
84	13.7	2	3	2	2	2
99	10.8	1	1	2	2	2
115	9.4	1	1	1	1	2
146	9.0	1	1	1	1	1

Se encontró que para una buena formabilidad (por ejemplo, una calificación de 1) se cumplía una combinación de condiciones. En particular:

1. La temperatura mínima de la lámina calentada era superior a 84 °C, por ejemplo, al menos 90 °C.
- 5 2. La adición de agentes nucleantes y cargas (como en las muestras 3-5) redujo la ventana de conformado (es decir, el rango de temperaturas de la lámina calentada que da lugar a buenas propiedades de conformado).
3. La relación entre la entalpía de cristalización en frío y la entalpía de fusión de la lámina calentada era superior a 0,5.

Se observa que todas las muestras se formaron bien cuando la temperatura estaba cerca del punto de fusión de las láminas de PLA (independientemente de la velocidad de calentamiento utilizada para calentar la lámina antes del termoformado). Sin embargo, cuando las láminas de PLA se calientan a una temperatura cercana al punto de fusión del PLA, se vuelven muy blandas. Esto dificulta (también) lograr una buena distribución del material en el producto.

Ejemplo 2

El Ejemplo 2 muestra el procedimiento de termoformado de una lámina de PLA extruida basada en la formulación de la muestra 5 (como se indica en la Tabla 1).

- 15 Preparación de lámina cristalizante de resina a base de PLA (extrusión de lámina)

La extrusión de la lámina se realizó en una extrusora monohusillo de 100 mm con un paquete de pantallas, una bomba de masa fundida y una matriz plana. la lámina extruida se enfrió en rodillos enfriadores horizontales que funcionaban a 25 °C y se enrolló en un núcleo. La hoja resultante tenía una anchura de 450 mm y un grosor de 0,69 mm.

- 20 La entalpía de fusión y la relación de la entalpía de cristalización en frío sobre la entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) de la lámina extruida (antes del calentamiento) se midieron con DSC y se enumeran en la Tabla 6.

Termoformado

ES 3 028 837 T3

La lámina resultante se termoformó en una máquina termoformadora Gabler M98 con una herramienta prototipo de cavidad única en copas de un diámetro de 70,6 mm y una altura de 90,6 mm.

El material en rollo de PLA se desenrolló y precalentó con un calentador de rollos hasta 40 °C. Después de la estación de precalentamiento, la lámina se transfirió al horno de 3,6 metros de longitud.

5 Los perfiles de temperatura utilizados en este conjunto de experimentos se enumeran en la Tabla 5.

Después de salir del horno se formó la lámina y se cortó en su lugar en un molde calentado eléctricamente utilizando un tapón asistido y presión positiva. No se midieron las propiedades DSC de la chapa calentada, ya que el procedimiento de conformado estaba automatizado y no era posible obtener una muestra de la chapa calentada después de salir del horno y antes de entrar en el molde calentado.

10 La temperatura del molde se varió y se puede encontrar en la Tabla 5.

Los vasos termoformados se comprobaron visualmente de inmediato en cuanto al detalle de la forma y la distribución del espesor. La contracción se comprobó llenando inmediatamente el vaso termoformado con agua de 60, 70, 80, 90 y 100 °C, obtenida mediante un hervidor de temperatura variable. La contracción del vaso termoformado se calculó mediante la siguiente ecuación:

$$\text{Contracción de la copa (\%)} = \frac{\text{Altura de la copa tras el llenado en caliente (mm)}}{\text{Altura original de la copa (mm)}} * 100\%$$

15

Los resultados del detalle de conformado en la inspección visual y la contracción de los productos termoformados (vasos) se muestran en la Tabla 7.

Tabla 5: Condiciones de termoformado

Muestra	T _{hoja calentada} (°C)	Velocidad de calentamiento (°C/s)	T _{molde} (°C)
5-A	85	1,3	80
5-B	95	1,5	80
5-C	100	1,6	80
5-D	105	1,7	80
5-E	93	3,6	60
5-F	100	7,1	95
5-G	100	7,1	85
5-H	100	7,1	75
5-I	100	7,1	30
5-J	130	11,3	75
5-K	130	11,3	85
5-L	140	9,0	85
5-M	120	14,6	85

Tabla 6: Propiedades DSC

Muestra	Chapa extruida			Fondo del vaso			Pared de la taza		
	ΔH_{cc}	$\Delta H_{m,0}$	$\Delta H_{cc}/\Delta H_m^*$	ΔH_{cc}	$\Delta H_{m,0}$	$\Delta H_{cc}/\Delta H_m^*$	ΔH_{cc}	$\Delta H_{m,0}$	$\Delta H_{cc}/\Delta H_m$
5-A	29,8	0,7	0,98				31,4	0,5	0,99
5-B	29,8	0,7	0,98				20,6	12,3	0,62
5-C	29,8	0,7	0,98				19,9	12,3	0,62
5-D	29,8	0,7	0,98				14,5	15,7	0,48
5-E	34,0	5,3	0,86	1	38,1	0,02	1,2	35,4	0,03
5-F	34,0	5,3	0,86	2,2	34,1	0,06			
5-G	34,0	5,3	0,86	4,9	29	0,14	9,7	27,6	0,26
5-H	34,0	5,3	0,86	9,9	31,2	0,24	8,9	28,5	0,24
5-I	34,0	5,3	0,86						
5-J	34,0	5,3	0,86						
5-K	34,0	5,3	0,86						
5-L	34,0	5,3	0,86						
5-M	34,0	5,3	0,86	1,2	31,8	0,04	2,4	34,7	0,07

*Calculado a partir de ΔH_{cc} y ΔH_m (que se obtiene de los valores de la tabla de la siguiente manera: $\Delta H_m = \Delta H_{cc} + \Delta H_{m,0}$)

Tabla 7: detalle de forma y resistencia al calor de los productos termoformados

Muestra	Detalle del formulario*	Contracción de la altura de la copa (mm) a distintas temperaturas				
		60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
5-A	nok					
5-B	nok					
5-C	nok					
5-D	nok					
5-E	nok					
5-F	ok	0	0	0	0	3
5-G	ok	0	1	1	6	7
5-H	ok	0	1	6	10	11

		Contracción de la altura de la copa (mm) a distintas temperaturas				
Muestra	Detalle del formulario*	60 °C	70 °C	80 °C	90 °C	100 °C
5-I	ok	1	4	10	12	12
5-J	ok	0	0,2	1,5	2,5	3
5-K	ok	0	0	0,5	1	1,5
5-L	nok	0	0	0	0,5	1
5-M	ok	0	0	0	0	0

*ok: detalle de forma buena; nok: detalle de forma que no es buena

5 Las muestras 5-A a 5-F no pudieron formarse en un producto bien formado y, por lo tanto, no pudo medirse la contracción de la altura de la copa. Los resultados de la contracción se presentan gráficamente en la Figura 1 para las muestras 5-F a 5-K, obtenidas con distintas temperaturas del molde (30, 75, 85 o 95 °C) y distintas temperaturas de la lámina calentada (100 °C para la Figura 1A y 130 °C para la Figura 1B). En cuanto a la muestra 5-L, se observa que la chapa calentada estaba muy blanda antes de que tuviera lugar el procedimiento de conformado, lo que provocó una distribución no deseada del grosor de la pared. Por lo tanto, el producto resultante (taza) no era lo suficientemente bueno para fines comerciales. En todos los demás aspectos, el detalle de forma del producto (taza) era "correcto".

Se encontró que se obtenían copas con buen detalle de producto y/o una estabilidad al calor superior a 90 °C cuando:

- 10 1. La velocidad de calentamiento a era superior a 4 °C/s, por ejemplo, al menos 5 °C/s. Los mejores resultados se obtuvieron con velocidades de calentamiento de al menos 7 °C/s, o incluso de al menos 9 °C/s.
2. La temperatura del molde era superior a 60 °C, por ejemplo, al menos 70 °C. Los mejores resultados se obtuvieron con una temperatura superior a 80 °C.
3. La lámina de PLA se calentó a una temperatura superficial superior a 85 °C, por ejemplo, de al menos 90 °C. Los mejores resultados se obtuvieron con temperaturas del molde superiores a 100 °C.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para producir un artículo conformado, que comprende:

5 calentar una lámina de resina cristalizante a base de ácido poliláctico (PLA) que tenga una relación de cristalización en frío sobre la entalpía total de fusión ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) superior a 0,70, determinada por calorimetría diferencial de barrido (DSC), en la que el calentamiento comprende una etapa de calentamiento en la que la lámina se calienta desde una temperatura superficial de 80 °C como máximo hasta una temperatura superficial de 90 °C como mínimo a 150 °C como máximo a una velocidad de calentamiento de 5 °C a 25 °C por segundo, para proporcionar una lámina calentada que tenga una relación de cristalización en frío sobre la entalpía total de fusión ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) superior a 0,5 determinada por DSC; e inmediatamente después del calentamiento

10 formar la lámina calentada para obtener un artículo con forma mediante un molde, en el que el molde tiene una temperatura de al menos 70 °C y como máximo 120 °C.

2. El procedimiento según la reivindicación 1, en el que la resina cristalizante a base de PLA comprende

15 de 50 a 100 % en peso de un polímero de ácido poli-L-láctico (PLLA) con una pureza óptica de al menos 95 %, basada en el peso de las unidades de L-lactoil sobre el peso total de las unidades de lactoil en el polímero PLLA, preferiblemente de al menos 99 % y más preferiblemente de al menos 99,5 %; o bien

de 50 a 100 % en peso de un polímero de ácido poli D-láctico (PDLA) con una pureza óptica de al menos 95 % basada en el peso de las unidades D-lactoil sobre el peso total de las unidades lactoil en el polímero PDLA, preferiblemente de al menos 99 % y más preferiblemente de al menos 99,5 %.

20 3. El procedimiento según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que el calentamiento de la lámina de resina cristalizante a base de PLA comprende una etapa de precalentamiento previa a la etapa de calentamiento, en la que la lámina se mantiene a una temperatura comprendida entre 30 °C como mínimo y 80 °C como máximo.

25 4. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que en la etapa de calentamiento la lámina se calienta a una temperatura superficial de al menos 100 °C a un máximo de 145 °C y, en particular, de al menos 110 °C a un máximo de 140 °C.

5. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que en la etapa de calentamiento la velocidad de calentamiento es de 6 a 25 °C/s, en particular de 7 a 20 °C/s, y más en particular de 8 a 15 °C/s.

30 6. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la lámina calentada tiene una relación de cristalización en frío sobre entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) mayor que 0,6, o mayor que 0,7, o mayor que 0,75 según se determina por DSC.

7. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la lámina calentada tiene una entalpía de fusión ($\Delta H_{m,0}$) de menos de 25 J/gramo, en particular menos de 20 J/gramo, más en particular menos de 15 J/gramo, aún más en particular menos de 10 J/gramo, o aún más en particular menos de 8 J/gramo según se determina por DSC.

35 8. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que la resina cristalizante a base de PLA comprende un paquete de nucleación y en el que

si la resina cristalizante a base de PLA comprende el polímero PLLA, el paquete de nucleación comprende PDLA como agente nucleante; o bien

40 si la resina cristalizante a base de PLA comprende el polímero PDLA, el paquete de nucleación comprende PLLA como agente nucleante,

el PLLA o PDLA como agente nucleante, estando presente preferentemente en una cantidad del 0,1 - 10 % en peso sobre la cantidad total de PLA presente en la resina cristalizante a base de PLA.

45 9. El procedimiento según la reivindicación 8, en el que el paquete de nucleación comprende minerales tales como talco y/o caolín como agente nucleante, preferentemente en una cantidad de 0,1 - 30 % en peso, basada en la cantidad de PLA presente en la resina cristalizante a base de PLA.

10. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que la resina a base de PLA comprende un relleno y/o un modificador de impacto.

50 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que el molde tiene una temperatura superior a 75 °C y como máximo 120 °C, en particular superior a 80 °C y como máximo 115 °C, más en particular superior a 85 °C y como máximo 110 °C.

- 5 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el artículo conformado tiene una relación de cristalización en frío sobre entalpía de fusión total ($\Delta H_{cc}/\Delta H_m$) de menos de 0,5, en particular de menos de 0,4, más en particular de menos de 0,2, más en particular menos de 0,1, determinado por DSC, y tiene una entalpía de fusión ($\Delta H_{m,0}$) superior a 15 J/gramo, en particular superior a 25 J/gramo, más en particular superior a 30 J/gramo, más en particular superior a 35 J/gramo, determinado por DSC.
13. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que el artículo conformado es termorresistente y presenta una contracción inferior al 2 % cuando se sumerge en agua a una temperatura de 60 a 100 °C durante 5 minutos.

Figura 1A

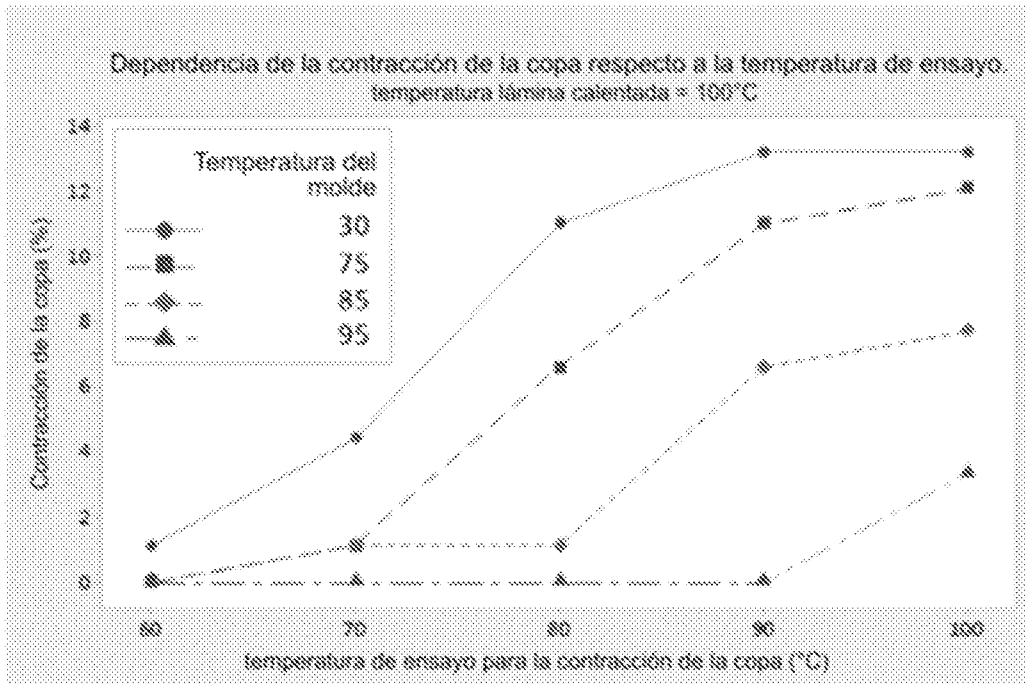


Figura 1B

