

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 049**

51 Int. Cl.:

C08J 9/18 (2006.01)

C08J 9/22 (2006.01)

C08J 9/232 (2006.01)

C08G 63/08 (2006.01)

C08G 101/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.03.2013 PCT/NL2013/050231**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.10.2014 WO14158014**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.03.2013 E 13717579 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.03.2018 EP 2978801**

54 Título: **Procedimiento de preparación de espumas de perlas de PLA**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2018

73 Titular/es:
SYNBRA TECHNOLOGY B.V. (100.0%)
Zeedijk 25
4871 NM Etten-Leur, NL

72 Inventor/es:
PARK, CHUL, B. y
NOFAR, MOHAMMADREZA

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 670 049 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

Procedimiento de preparación de espumas de perlas de PLA

La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de espumas de perlas de PLA, más en particular a espumas de perlas de PLA expandido. Además, la presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de piezas moldeadas mediante sinterización de espumas de perlas de PLA.

Las espumas de perlas poliméricas expandidas son de aquellos polímeros no degradables que se emplean ampliamente en aplicaciones de envasado y de aislamiento térmico y acústico y en aplicaciones más avanzadas en áreas tales como la producción de automóviles. En todos los casos, las propiedades físicas y mecánicas de las espumas de perlas son muy importantes para conseguir un producto final de alta calidad. Asimismo, también es muy importante conseguir una buena unión entre las perlas y una buena sinterización ya que los límites de las perlas son los sitios de iniciación del agrietamiento.

El documento EP 2 573 133 se refiere a perlas expandidas de resina poliláctica que son adecuadas para ser moldeadas en un molde y que permiten la producción estable de un artículo moldeado de perlas expandidas de resina poliláctica con una excelente unión mediante fusión entre las perlas expandidas sin estar limitada por la forma deseada del artículo moldeado de perlas expandidas. Toda la perla expandida muestra un valor calorífico endotérmico específico (Br:endo) [J/g], y el valor calorífico endotérmico de una región superficial (Brs:endo) [J/g] de la perla expandida y el valor calorífico endotérmico de una región central (Brc:endo) [J/g] de la perla expandida cumplen una condición específica controlando de este modo la cristalización de la resina base de las perlas expandidas.

El documento EP 2 657 279, conforme al Artículo 54(3) EPC, se refiere a una perla expandida de resina de ácido poliláctico que tiene una estructura cristalina tal que proporciona una primera curva de DSC cuando se calienta de acuerdo con una calorimetría diferencial de barrido de flujo de calor mencionada en la norma JIS K7122 (1987) y una segunda curva de DSC cuando seguidamente se enfría y después se calienta nuevamente, teniendo la segunda curva de DSC un pico de fusión con una temperatura máxima de referencia y teniendo la primera curva de DSC un pico de fusión con una temperatura máxima que está en un lado de temperatura mayor que la temperatura máxima de referencia y otro pico de fusión con una temperatura máxima que está en un lado de temperatura menor que la temperatura máxima de referencia.

El poliestireno expandido (EPS), el polietileno expandido (EPE), y el polipropileno expandido (EPP) son aquellas espumas de perlas bien conocidas que se están usando a gran escala en el mercado actual. En función de sus propiedades mecánicas y físicas, estos se pueden usar en diversas aplicaciones. La polilactida o ácido poliláctico (PLA) es uno de los polímeros que suscitan un interés creciente debido a sus fuentes renovables, biocompatibilidad y biodegradabilidad, y a sus aceptables propiedades mecánicas y térmicas. El PLA expandido (EPLA) puede ser un buen sustituto del EPS para aplicaciones de productos básicos, sin embargo, una de las cuestiones más desafiantes en este momento es el comportamiento de cristalización del PLA, que tiene lugar muy lentamente y que puede tener un efecto significativo sobre la fabricación de espumas de perlas de PLA. Por tanto, es muy importante mejorar la cristalización de PLA y, por consiguiente, las propiedades de espumación a fin de lograr perlas de alta calidad con buena cohesión.

El PLA es un polímero de poliéster alifático termoplástico derivado de fuentes renovables tales como el almidón de maíz y la caña de azúcar. También es degradable en el entorno en el que los polímeros a base de petróleo no se degradan. Durante los últimos años, el PLA ha recibido una atención creciente como posible sustituto de los productos de poliestireno (PS). Actualmente, las espumas de perlas de PS expandido (EPS) se utilizan ampliamente en diversas aplicaciones tales como envasado, aislamiento térmico y acústico, construcción y amortiguación. De este modo, las espumas de perlas de PLA pueden ser un sustituto adecuado de estos productos de EPS, puesto que el EPS no es biodegradable ni ecológico.

Aunque algunas empresas están produciendo actualmente espumas de perlas de PLA expandido (EPLA), continúa siendo un serio desafío una buena sinterización entre las perlas para fabricar productos de espuma finales tridimensionales con buenas propiedades mecánicas.

Un objeto de la presente invención es conseguir una espuma de perlas tridimensional final deseada mediante la creación de un doble pico de fusión cristalina durante el procedimiento de espumación.

El presente procedimiento para la preparación de espumas de perlas de PLA expandido comprende las etapas siguientes:

- A) proporcionar gránulos de PLA sin espumar,
- B) calentar dichos gránulos de PLA sin espumar hasta una temperatura de recocido en el intervalo de 60 °C - 180 °C y saturar con un agente de soplado,
- C) mantener en el intervalo de 10 min - 300 min dichos gránulos de PLA a la temperatura de recocido y saturar con dicho agente de soplado,
- D) despresurizar y enfriar los gránulos de PLA saturados de la etapa C hasta temperatura ambiente para formar

5 espumas de perlas de PLA expandido con un doble pico de fusión cristalina, caracterizado porque la distancia entre el pico de fusión de baja temperatura y el pico de fusión de alta temperatura está en el intervalo de 10 °C - 20 °C, la temperatura del pico de fusión de alta temperatura es superior a la temperatura de recocido. Los presentes inventores suponen que el primer pico de fusión cristalina es el resultado de la fusión de un cristal defectuoso a temperaturas más bajas dando estructuras de perla que se comportan como la fusión de perlas individuales y la adhesión durante el procedimiento. Sin embargo, el segundo pico protege la forma de las perlas espumadas. El pico cristalino recién generado durante la etapa isotérmica de impregnación con gas, es decir, la saturación con un agente de soplado, es debido a la perfección de la fase cristalina carente de cristales sin fundir, que tiene una orientación mayor y una temperatura de fusión mayor que el pico original. La temperatura de fusión de este pico es normalmente superior a la temperatura de recocido. Los presentes inventores suponen que cuando aumenta la temperatura hasta la temperatura de recocido, los cristales menos perfectos se funden y los cristales más perfectos existentes por encima de la temperatura de recocido permanecen sin fundirse. Después, durante el tratamiento isotérmico, la $T_{m\ alta}$ de los cristales sin fundir se hace mayor con una perfección mayor y laminillas más gruesas, mientras que la porción del primer pico original que se forma durante el procedimiento de enfriamiento disminuye, ya que se han dedicado más cristales al pico de fusión mayor.

El tiempo de recocido durante la etapa C) está en el intervalo de 10 min - 300 min.

Los gránulos de PLA de la etapa A) se seleccionan preferentemente entre el grupo de PLA lineal, PLA ramificado y copolímeros de PLA con diversos contenidos de D-lactida, o combinaciones de los mismos.

20 Los gránulos de PLA de la etapa A) incluyen preferentemente uno o más aditivos seleccionados entre el grupo de prolongadores de cadena, nanopartículas, partículas sólidas de tamaño micrométrico, fibras y lubricantes.

Los gránulos de PLA de la etapa A) se mezclan preferentemente con poliolefinas y/o poliésteres.

La presente invención se refiere además a una espuma de perlas de PLA expandido que tiene un doble pico de fusión cristalina.

La distancia entre los dos picos está en el intervalo de 10 °C – 20 °C.

25 Tales perlas de PLA se seleccionan preferentemente entre el grupo de PLA lineal, PLA ramificado y copolímeros de PLA con diversos contenidos de D-lactida, o combinaciones de los mismos. De acuerdo con una realización preferente, las perlas de PLA incluyen uno o más aditivos seleccionados entre el grupo de prolongadores de cadena, nanopartículas, partículas sólidas de tamaño micrométrico, fibras y lubricantes. Las perlas de PLA incluyen preferentemente poliolefinas y/o poliésteres.

30 La presente invención se refiere además a un procedimiento para el moldeo de perlas espumadas en el que se sinterizan perlas espumadas en presencia de vapor/aire caliente, en el que se han usado como dichas perlas espumadas las perlas de PLA anteriormente mencionadas.

La presente invención se refiere adicionalmente a una pieza moldeada de espuma basada en perlas de PLA sinterizadas que tiene un doble pico de fusión cristalina.

35 Asimismo, la presente invención se refiere al uso de tales piezas moldeadas de espuma para envasado, aislamiento térmico y acústico, construcción y amortiguación. Es necesario mejorar la cristalización del PLA para conseguir la estructura de doble pico deseada. Este reordenamiento mediante cristalización no solo proporcionará el potencial de generación del doble pico favorable para la sinterización de las perlas, sino que también mejorará el comportamiento de espumación intrínsecamente malo del PLA. Específicamente, los cristales formados durante la etapa de saturación pueden influir considerablemente en la nucleación celular de las espumas de perlas de PLA y en los comportamientos de expansión de forma favorable a fin de conseguir espumas de perlas de PLA de muy alta calidad. Las moléculas de PLA con una resistencia del fundido intrínsecamente baja llegan a ser materiales con una elevada resistencia del fundido. Esto es debido a que las moléculas de PLA llegan a conectarse a través de los cristales, lo cual mejora la baja resistencia del fundido del PLA. En consecuencia, esto aumenta la capacidad del PLA para expandirse minimizando tanto la pérdida de agente de soplado como la coalescencia celular. Puesto que una cristalinidad demasiado elevada reducirá la capacidad de expansión de la espuma, debido al aumento de la rigidez, el grado de cristalinidad inducido durante la saturación del agente de soplado debe ser controlado mediante la selección de la temperatura y el tiempo de saturación adecuados.

50 Para investigar la evolución del comportamiento térmico del ácido poliláctico (PLA) a fin de fabricar espumas de perlas de PLA expandido (EPLA) mediante un procedimiento discontinuo, se ha llevado a cabo una investigación en un calorímetro diferencial de barrido (DSC) convencional. Se investiga la influencia de diversas temperaturas y tiempos de recocido sobre la creación del doble pico de fusión cristalina para un PLA lineal y un PLA ramificado con dos grados diferentes de velocidad de cristalización.

Procedimiento experimental

Materiales: Se usaron en este estudio un PLA lineal disponible en el mercado y un PLA ramificado de cadena larga (LCB). El PLA lineal se modificó posteriormente con un 0,5 % en peso de talco. El PLA ramificado se preparó mediante extrusión en estado fundido de un PLA lineal con un 0,7 % en peso de un prolongador de cadena multifuncional basado en epoxi y un 0,5 % en peso de talco.

Calorimetría diferencial de barrido (DSC): Se investigó el efecto de la temperatura de recocido (T_s) y el tiempo de recocido (t_s) sobre la creación y evolución del doble pico de fusión cristalina para muestras de PLA lineal y PLA ramificado en un dispositivo de DSC usando un DSC2000 (TA Instruments). Para simular el procedimiento discontinuo para la creación del doble pico de fusión cristalina en ausencia de agente de soplado, se calentaron las muestras desde temperatura ambiente hasta diferentes temperaturas de recocido a una velocidad de calentamiento de 30 °C/min. A continuación, se recocieron las muestras durante 60 min, a fin de investigar el efecto de la temperatura de recocido sobre la posibilidad de la creación del doble pico de fusión cristalina de las muestras. Tras recocer a T_s , las muestras se enfriaron desde T_s hasta temperatura ambiente a una velocidad de 20 °C/min y se efectuó una segunda operación de calentamiento para investigar el efecto del recocido sobre la creación del doble pico mediante calentamiento de las muestras con una velocidad de calentamiento de 10 °C/min hasta 200 °C.

Figura 1

La Figura 1 muestra los gráficos de calentamiento de muestras de PLA lineal y PLA ramificado antes del procedimiento de recocido con fines de simulación. Como puede observarse, la temperatura de fusión (T_m) de ambas muestras es de aproximadamente 148 °C. Asimismo, el PLA lineal muestra una temperatura máxima de cristalización en frío (T_{cc}) superior a la del PLA ramificado, debido a su cinética de cristalización más lenta mientras que para el PLA ramificado los cristales fríos se pueden formar mucho antes, lo que indica que la estructura ramificada tiene una cinética de cristalización más rápida debida al papel de la nucleación cristalina de la estructura ramificada.

El procedimiento de recocido isotérmico se aplicó para el estudio de la formación del doble pico de fusión cristalina del PLA lineal y del PLA ramificado.

La Figura 2 muestra los gráficos de calentamiento de muestras de PLA ramificado tras el recocido isotérmico a diversas temperaturas durante 60 min. Tal como se muestra, a 140 °C durante el recocido isotérmico la mayoría de los cristales existentes en las muestras de PLA permanecen sin fundir ya que la temperatura de recocido está muy por debajo de T_m . Sin embargo, debido al recocido a alta temperatura, las laminillas cristalinas se hacen más gruesas y se produce un reordenamiento cristalino y el pico de fusión principal se desplaza a mayores temperaturas debido a la perfección cristalina. Asimismo, al aumentar la temperatura de recocido hasta 145 °C, durante el procedimiento de recocido alguna porción de los cristales se funde y aquellos cristales sin fundir comienzan a reordenarse y se forman láminas más gruesas que aparecen como el segundo pico de fusión en la Figura 2 y el primer pico aparece como resultado del procedimiento de enfriamiento tras el recocido. Estos son los cristales fundidos durante el recocido y que se pueden formar ahora durante el enfriamiento como el pico de fusión original (primer pico). Adicionalmente, al aumentar la temperatura de recocido hasta 150 °C, la cantidad de cristales fundidos durante el procedimiento de recocido aumenta y, por tanto, una menor cantidad de cristales sin fundir permanece durante el recocido. Por consiguiente, la mayor porción de cristales se forma durante el enfriamiento tras el recocido como primer pico original y el segundo pico, que es el de las laminillas más gruesas y perfeccionadas, se hace menor. De hecho, cuando aumentaba la temperatura de saturación, disminuía la cantidad de cristales sin fundir y, por tanto, el segundo pico no era tan dominante y, en consecuencia, la porción del primer pico que se formaba durante el procedimiento de enfriamiento aumentaba. Cuando se aumenta la temperatura de recocido hasta 152,5 °C, todos los cristales existentes se fundían durante el procedimiento de recocido y, por tanto, tras el procedimiento de enfriamiento todos los cristales se formaban únicamente como el primer pico original.

Figura 2

Los resultados de las temperaturas de fusión y el grado de cristalinidad de los gráficos mostrados en la Figura 2 se muestran en la Figura 10. Los resultados muestran que se puede crear el doble pico de fusión cristalina en muestras de PLA ramificado con una cristalinidad total máxima de aproximadamente un 30 % cuando estas se recuecen a una temperatura próxima a su pico de fusión (148 °C).

Figura 10

Figura 3

La Figura 3 muestra los gráficos de calentamiento de muestras de PLA lineal tras el recocido isotérmico a diversas temperaturas durante 60 min. Tal como se muestra, incluso el PLA lineal, que tiene una menor capacidad de cristalización, puede dar lugar a la creación de un doble pico con una cristalinidad total razonablemente elevada (Figura 11) cuando se recuece a aproximadamente 143 °C. Al igual que el PLA ramificado, el segundo pico aparece claramente aunque a aproximadamente 143 °C debido probablemente a la mayor regularidad de cadena que existe en el PLA lineal con respecto al PLA ramificado.

De acuerdo con las Figuras 10 y 11, la distancia creada entre los dobles picos es de aproximadamente 15 °C, que se puede considerar la ventana de procesamiento en la etapa de fabricación por moldeo en cámara de vapor.

Figura 11

Figuras 4 y 5

La Figura 4 representa los resultados de las muestras de PLA ramificado recocidas a 148,5 °C para diversos tiempos de recocido. Cuando se aumenta la temperatura hasta T_s y se enfría inmediatamente (0 min) los cristales sin fundir con mayor grado de perfección aparecen como el segundo pico y la mayoría de los cristales fundidos que se reforman durante el procedimiento de enfriamiento aparecen como el primer pico. Al aumentar el tiempo de recocido de 10 min hasta 300 min, los cristales sin fundir que forman el segundo pico reciben un mayor tiempo de difusión para formar laminillas más gruesas y cristales más perfeccionados y, por tanto, menos cristales potenciales quedan por reformar durante el procedimiento de enfriamiento como primer pico. De hecho, al aumentar el tiempo de recocido se forman cristales más perfeccionados y la cantidad del segundo pico con mayor grado de perfección aumenta y se pueden dedicar muy pocos cristales para el primer pico durante el procedimiento de enfriamiento. En otros términos, durante un tiempo de recocido más largo, la perfección de los cristales aumentaba adicionalmente y se formaba el segundo pico de fusión de alta temperatura ($T_{m\ alta}$) a una temperatura mayor. Asimismo, la cristalinidad total de las muestras recocidas mejoró también después de un tiempo de recocido más largo. Por otro lado, en la Figura 5 se muestra la distancia entre el doble pico que es un punto crítico en el moldeo en cámara de vapor y muestra la ventana de procesamiento. La Figura 5 muestra que durante un tiempo de recocido más largo, la distancia entre los picos se hace mayor debido a que, durante un recocido más largo, el segundo pico se forma a mayor temperatura y, por tanto, aumenta su distancia desde el primer pico.

Figuras 6 y 7

Igualmente, las Figuras 6 y 7 muestran los resultados de las muestras de PLA ramificado recocidas a cuatro temperaturas de recocido diferentes y a 60 min y 180 min, respectivamente. Considerando una temperatura de recocido de 150 °C y un tiempo de recocido de 60 min, la mayor parte de los cristales se funden durante el procedimiento de recocido y se reforman durante el procedimiento de enfriamiento mientras que el segundo pico, que representa los cristales perfeccionados, representa una porción muy pequeña. Sin embargo, cuando se recuece durante 180 min, la cantidad de cristales perfeccionados aumenta y el segundo pico crece y la cristalinidad se puede atribuir más uniformemente al primer y al segundo pico.

Un comportamiento similar se da para otras temperaturas de recocido. Por ejemplo, a 147 °C, si bien tras un tiempo de recocido de 60 min, el segundo pico se forma con un contenido mayor cuando se compara con el primer pico, el tiempo de recocido más largo aumenta la cantidad del segundo pico de fusión cristalina. Al aumentar la temperatura de recocido hasta 152,5 °C, incluso después de 180 min, todos los cristales se funden aún durante el recocido y se reforman como el primer pico durante el procedimiento de enfriamiento.

Figura 8

La Figura 8 muestra la distancia entre los dos picos para las muestras recocidas a tres temperaturas diferentes durante 60 min y 180 min. Para las tres temperaturas de recocido seleccionadas, la distancia entre los picos es mayor cuando el tiempo de recocido es de 180 min, en aproximadamente 2-3 °C.

La viabilidad de la creación del doble pico de fusión cristalina para el PLA ha sido investigada por los presentes inventores a fin de fabricar espumas de perlas de PLA expandido (EPLA). Tanto el PLA lineal como el PLA ramificado con diferentes capacidades de cristalización pueden producir el doble pico de fusión cristalina con una cristalinidad final razonablemente elevada. El segundo pico aparece debido a la perfección cristalina, sin embargo el primer pico se forma durante el procedimiento de enfriamiento tras el recocido. Por otro lado, al proporcionar un tiempo de recocido más largo, la cantidad de cristales perfeccionados aumenta al igual que la temperatura del pico de fusión debido al mayor grado de perfección cristalina.

Adicionalmente, se produjeron espumas de perlas de polilactida (PLA) usando un procedimiento de fabricación de una etapa durante el cual se creó una estructura de doble pico de fusión cristalina. El doble pico de fusión cristalina del PLA se usa para la sinterización por autodifusión entre las espumas de perlas durante la etapa de moldeo. Las perlas sinterizadas, median una fusión parcial de los cristales, se usan para producir productos espumados tridimensionales con propiedades mecánicas superiores.

En la técnica de la sinterización, los cristales con pico de fusión de alta temperatura, formados durante la etapa de saturación isotérmica en un procedimiento de espumación de perlas discontinuo, se usan para mantener la geometría de las perlas incluso a una alta temperatura requerida definitivamente. La formación de este pico de fusión cristalina a una temperatura superior a la de los cristales originales es debida a la perfección cristalina inducida durante la etapa de saturación con el agente de soplado efectuada a aproximadamente la temperatura de fusión. Tras la saturación con el agente de soplado, se forma el pico de fusión de baja temperatura durante el enfriamiento mientras se produce la espumación.

En el procedimiento de moldeo en cámara de vapor (es decir, en la etapa de procesamiento final para inducir la sinterización de las perlas y producir de este modo productos de espuma tridimensionales), se suministran las perlas de PLA expandido a la cavidad del molde. A continuación, se suministra vapor a alta temperatura, que está entre el pico de fusión de baja temperatura y el recién creado pico de fusión de alta temperatura, a la cavidad del molde a fin de calentar las perlas. Cuando se exponen a este vapor a alta temperatura, los cristales del pico de fusión de baja temperatura de las perlas se fundirán. De este modo, las perlas se sinterizan entre sí mientras que los cristales del pico de fusión de alta temperatura sin fundir contenidos en las mismas mantienen la geometría global de las perlas. Los cristales del pico de fusión de baja temperatura de las perlas se fundirán, y se producirá la difusión molecular entre las perlas. Consecuentemente, la geometría global de las perlas se mantendrá, y los productos de espuma tendrán una buena geometría con la forma de la cavidad del molde, con una sinterización sobresaliente de las perlas

formadas por la difusión molecular entre las perlas. Esta sinterización de alta calidad de las perlas de PLA conferirá a los productos unas propiedades mecánicas sobresalientes.

5 En la presente invención, los gránulos de PLA sin espumar se saturaron en un sistema de autoclave a escala de laboratorio a temperaturas elevadas mientras un agente de soplado impregnaba físicamente los gránulos. El intervalo de temperaturas de saturación para generar la estructura de doble pico de fusión cristalina se determinó por la temperatura de fusión del PLA y la cantidad de agente de soplado disuelto en los gránulos de PLA. El grado de plastificación del agente de soplado disuelto en los gránulos de PLA varió el intervalo de temperaturas de saturación que se requerían para generar un doble pico de fusión cristalina en las perlas de PLA espumadas. El procedimiento de saturación del PLA se produjo a diversos tiempos durante los cuales se pudo formar una cantidad suficiente de cristales perfectos de punto de fusión de alta temperatura.

10 El intervalo de temperaturas de saturación usado era de 60 °C-180 °C mientras se usaban cantidades variables del agente de soplado impregnado. La presión de impregnación suministrada en la cámara fue superior a 0,483 MPa. Para los fines de la presente invención, los polímeros de PLA son copolímeros con diversos contenidos de D-lactida. Se usaron polímeros de PLA con diversos tipos de prolongadores de cadena y diferentes grados de ramificación. 15 Asimismo, se usaron también polímeros de PLA compuestos con diferentes partículas, incluyendo nanopartículas, aditivos de tamaño micrométrico, fibras y lubricantes. Otras opciones para la espumación de perlas con una estructura de doble pico de fusión cristalina son mezclas de PLA con poliolefinas y poliésteres. Diferentes tipos de agentes de soplado son compuestos orgánicos como los hidrocarburos butano y pentano, por ejemplo. Hay también agentes de soplado volátiles como el CO₂. Mezclas de tales agentes de soplado diferentes son también otras alternativas.

20 Para suspender los gránulos de PLA durante la saturación, se usó un medio de suspensión, por ejemplo agua. El medio de suspensión se puede mezclar con diversos estabilizantes de suspensión tales como compuestos orgánicos o inorgánicos, que no se disuelven en el medio de suspensión. Se podrían aplicar también diversos tensioactivos tales como aceite de silicona, por ejemplo, al medio de suspensión como adyuvantes de suspensión.

25 La cinética de cristalización (es decir, la nucleación y el crecimiento) de las muestras de PLA puede estar influida por la temperatura de saturación, la cantidad de agente de soplado disuelto, y el tiempo de saturación. Por consiguiente, los cristales perfectos de punto de fusión de alta temperatura generados pueden tener diferentes cinéticas de cristalización durante la etapa de saturación. Por tanto, la estructura celular y la expansión de las espumas de perlas de PLA pueden verse influidas por las cinéticas de cristalización variables en diferentes condiciones de saturación. 30 El número variable de cristales nucleados y el tamaño de los mismos puede influir en la nucleación celular heterogénea. Las cinéticas de cristalización variables pueden influir también en la resistencia del fundido de PLA. Las relaciones de expansión de las perlas espumadas de PLA deben estar influidas por las resistencias del fundido variables que provocan las diferentes cinéticas de cristalización.

35 Las espumas de perlas de PLA con una estructura de doble pico de fusión cristalina se pueden almacenar a temperatura ambiente. Las relaciones de expansión de las perlas espumadas de PLA eran inferiores a 100 veces y las celdas estaban predominantemente cerradas. La densidad celular de las espumas de perlas variaba entre 10⁶ y 10¹³ celdas/cm³.

40 Las perlas espumadas se pueden sinterizar durante el procedimiento de moldeo de la espuma usando vapor o aire caliente a fin de producir productos de espuma tridimensionales para diversas aplicaciones tales como envasado, aislamiento, y construcción. Las perlas sinterizadas tienen propiedades mecánicas superiores porque los cristales del pico de fusión de baja temperatura (es decir, los cristales del primer pico) se fundieron durante el moldeo de la espuma, y se produjo una difusión molecular entre las perlas. El procedimiento contribuyó a la fuerte acción de autosinterización de las perlas espumadas. Por otro lado, los cristales perfectos de punto de fusión de alta temperatura generados contribuyeron a mantener la morfología y la estructura de las perlas espumadas.

45 Se usaron gránulos de PLA ramificado como ejemplo. El PLA tenía un contenido de D-lactida del 4,6 %. El CO₂ con una pureza del 99,98 % fue suministrado también por Linde Gas como gas de saturación.

Las muestras de PLA ramificado se saturaron en un sistema de autoclave a escala de laboratorio en un intervalo de temperaturas de 115 °C-130 °C y una presión de CO₂ de 4,83-6,20 MPa. El tiempo de saturación se varió entre 15 min y 60 min.

50 En primer lugar, los gránulos de PLA se calentaron a diferentes temperaturas de saturación y se impregnaron con gas disuelto a diferentes temperaturas de saturación. Tras la saturación, las muestras de PLA, junto con el medio de suspensión, el estabilizante, el tensioactivo, y el gas CO₂ saturado se descargaron abriendo una válvula esférica que estaba situada en la parte inferior de la cámara. Las perlas de PLA espumadas se formaron mediante descarga súbita de presión y enfriamiento. La Figura 9 muestra la estructura celular de las muestras espumadas saturadas a 55 temperaturas de 120 °C-124 °C. Se aplicó una presión de CO₂ de 5,52 MPa, y el tiempo de saturación fue de 15 min-60 min. Las perlas espumadas con una estructura de doble pico de fusión cristalina tenían unas relaciones de expansión de entre 5 y 40 veces. Figura 9.

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de preparación de espumas de perlas de polilactida (PLA) expandidas que comprende las siguientes etapas:
 - 5 A) proporcionar gránulos de PLA sin espumar,
 - B) calentar dichos gránulos de PLA sin espumar hasta una temperatura de recocido en el intervalo de 60 °C - 180 °C y saturar con un agente de soplado,
 - C) mantener en el intervalo de 10 min - 300 min dichos gránulos de PLA a la temperatura de recocido y saturar con dicho agente de soplado,
 - 10 D) despresurizar y enfriar los gránulos de PLA saturados de la etapa C) hasta temperatura ambiente para formar espumas de perlas de PLA expandido que tienen un doble pico de fusión cristalina, caracterizado porque la distancia entre el pico de fusión de baja temperatura y el pico de fusión de alta temperatura está en el intervalo de 10 °C - 20 °C, la temperatura del pico de fusión de alta temperatura es superior a la temperatura de recocido.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que los gránulos de PLA de la etapa A) se seleccionan entre el grupo de PLA lineal, PLA ramificado y copolímeros de PLA con diversos contenidos de D-lactida, o combinaciones de los mismos.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la etapa B) tiene lugar en un medio de suspensión.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, en el que el medio de suspensión es agua.
5. Un procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en el que los gránulos de PLA de la etapa A) se mezclan con poliolefinas y/o poliésteres.
- 20 6. Un procedimiento de acuerdo con una o más de las reivindicaciones anteriores, en el que dicho agente de soplado se selecciona entre el grupo de compuestos orgánicos y compuestos volátiles.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en la que dicho agente de soplado es CO₂.
8. Una espuma de perlas de PLA expandido que tiene un doble pico de fusión cristalina preparado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que la distancia entre los dos picos está en el intervalo de 10 °C - 20 °C, en la que las perlas de PLA se seleccionan entre el grupo de PLA lineal, PLA ramificado y copolímeros de PLA con diversos contenidos de D-lactida, o combinaciones de los mismos.
- 25 9. Perlas de PLA de acuerdo con la reivindicación 8, en las que las perlas de PLA comprenden uno o más aditivos seleccionados entre el grupo de prolongadores de cadena, nanopartículas, partículas sólidas de tamaño micrométrico, fibras y lubricantes.
- 30 10. Perlas de PLA de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 8-9, en las que las perlas de PLA comprenden poliolefinas y/o poliésteres.
11. Un procedimiento para el moldeo de perlas espumadas en el que se sinterizan perlas espumadas en presencia de vapor/aire caliente, en el que se usan como dichas perlas espumadas las perlas de PLA de acuerdo con una o más de las reivindicaciones 8-10, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de suministro de las perlas de PLA expandido a la cavidad de un molde, un etapa de suministro de vapor a alta temperatura a la cavidad del molde a fin de calentar las perlas, estando la temperatura del vapor entre el pico de fusión de baja temperatura y el pico de fusión de alta temperatura, en el que los cristales del pico de fusión de baja temperatura de las perlas se fundirán y las perlas se sinterizan entre sí mientras que los cristales del pico de fusión de alta temperatura sin fundir contenidos en las mismas mantienen la geometría global de las perlas.
- 35 12. Pieza moldeada de espuma preparada de acuerdo con la reivindicación 11 a base de perlas de PLA expandido que tiene un doble pico de fusión en el que la distancia entre los dos picos está en el intervalo de 10 °C - 20 °C.
- 40 13. El uso de una pieza moldeada de espuma de acuerdo con la reivindicación 12 para envasado, aislamiento térmico y acústico, construcción y amortiguación.

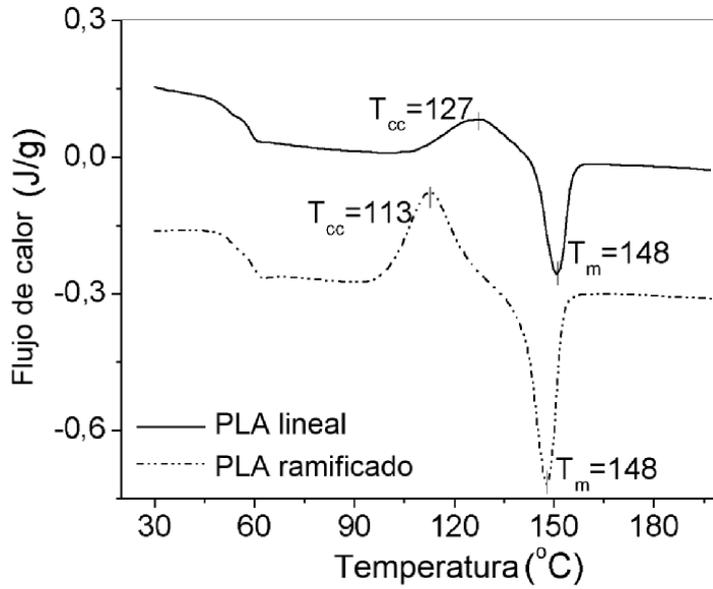


Fig. 1. Curvas de calentamiento de DSC de muestras de PLA a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min

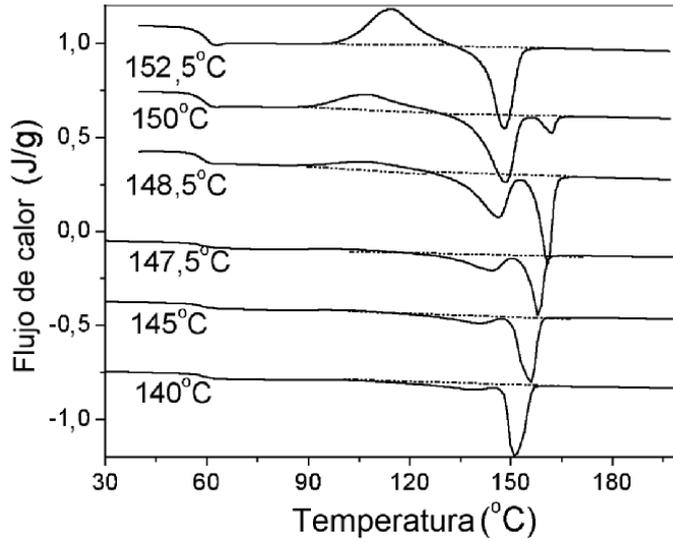


Fig. 2. Investigación del doble pico de muestras de PLA ramificado recocidas a varias temperaturas durante 60 min

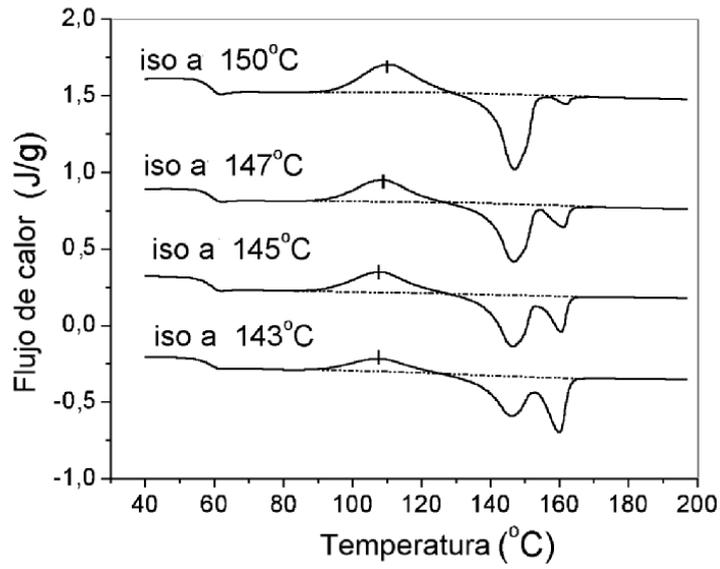


Fig. 3. Investigación del doble pico de muestras de PLA lineal recocidas a varias temperaturas durante 60 min.

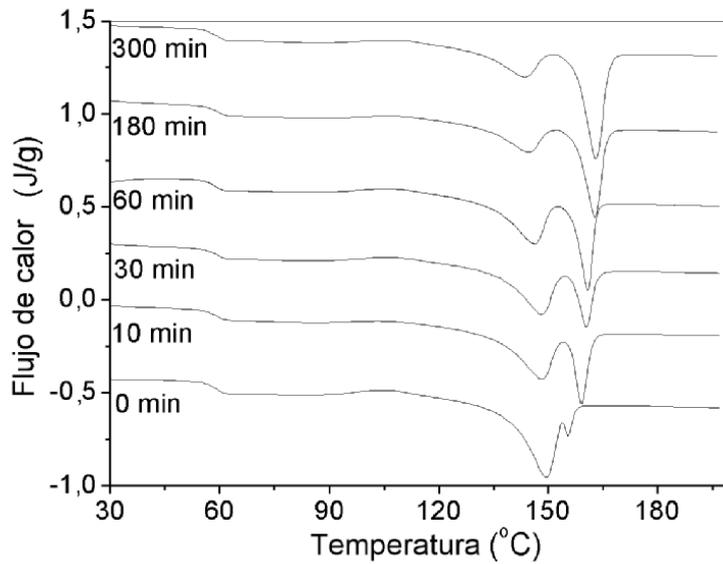


Fig. 4. Investigación del doble pico de muestras de PLA ramificado recocidas a 148,5 °C durante varios tiempos de recocido

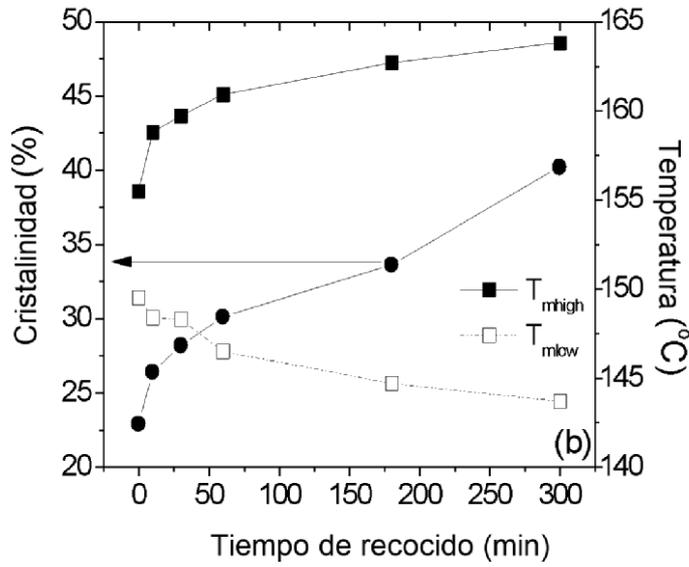


Fig. 5. Comparación de los picos de fusión menor y mayor de PLA ramificado en diferentes tiempos de recocido y la cristalinidad final de las muestras recocidas

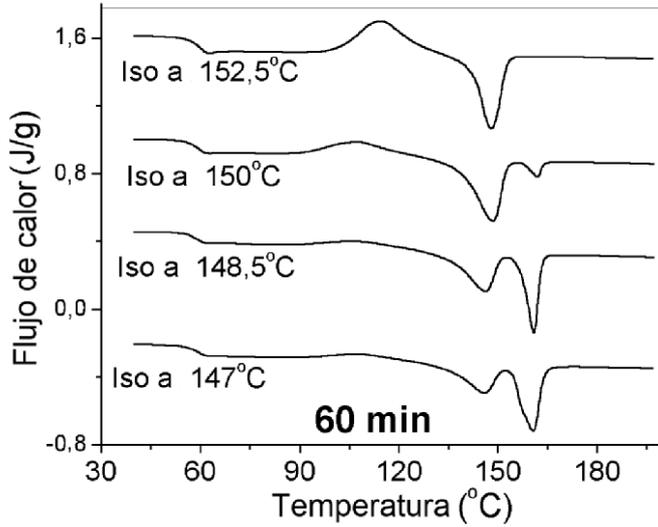


Fig. 6. Investigación del doble pico de muestras de PLA ramificado recocidas a 4 temperaturas durante 60 min.

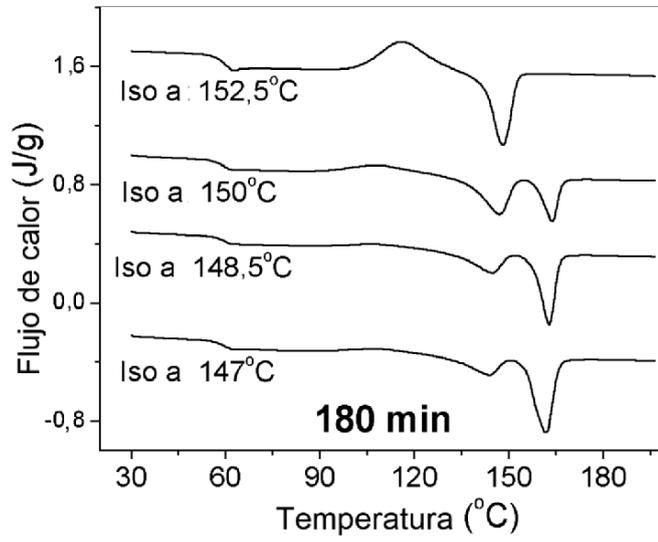


Fig. 7. Investigación del doble pico de muestras de PLA ramificado recocidas a 4 temperaturas durante 300 min.

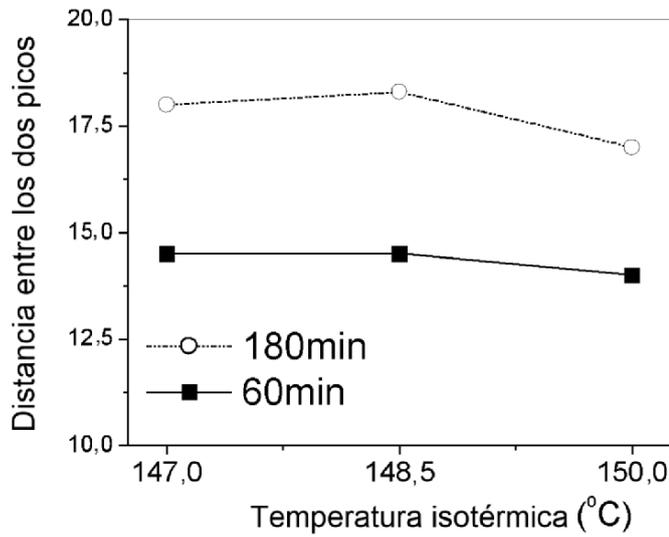


Fig. 8. Comparación de la distancia entre los dos picos de PLA ramificado cuando se recuece durante 60 min y 300 min.

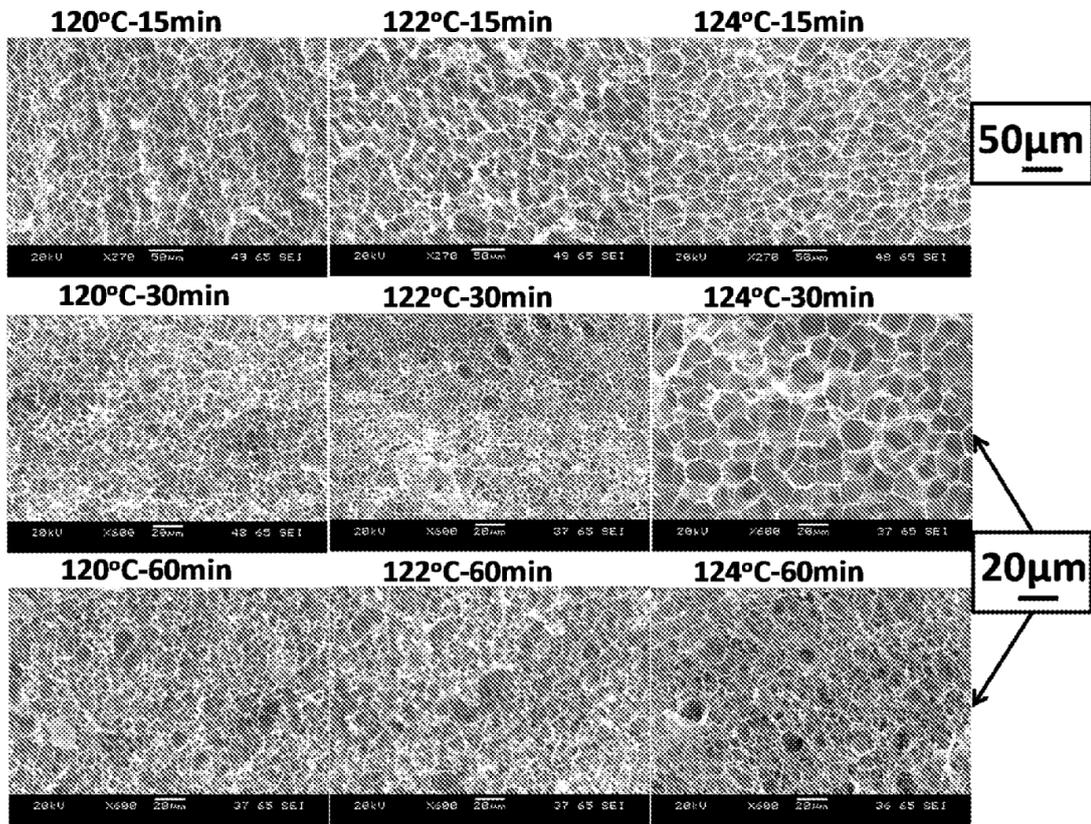


Figura 9. Perlas de PLA espumadas saturadas a una presión de CO₂ de 5,52 MPa, durante 15 min-60 min a temperaturas de saturación de 120 °C-124 °C

Figura 10. Temperaturas de fusión y cristalinidad de PLA ramificado recocido a diferentes temperaturas de recocido

T_s	$T_{m\ alta}$	$T_{m\ baja}$	Cristalinidad (%)
140 °C	151,2	138,8	28,8
145 °C	156,2	141,6	29,2
147,5 °C	158,2	144,6	29,4
148,5 °C	160,9	146,5	30,1
150 °C	162,2	148,5	15,3

Figura 11. Temperaturas de fusión y cristalinidad de PLA lineal recocido a diferentes temperaturas en DSC

T_s	$T_{m\ alta}$	$T_{m\ baja}$	Cristalinidad (%)
143oC	160,09	146,40	24,09
145oC	160,48	146,34	16
147oC	161,31	146,95	14,95
150oC	162,26	147,08	9,7