

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 470 378**

51 Int. Cl.:

B29C 41/00 (2006.01)

B29C 31/06 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

B29C 41/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.06.2006** **E 06763812 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.04.2014** **EP 1893672**

54 Título: **Artículos moldeados por rotación preparados a partir de una mezcla de polvos de polietileno**

30 Prioridad:

22.06.2005 EP 05105533

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

23.06.2014

73 Titular/es:

**TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY
(100.0%)**

**Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE**

72 Inventor/es:

MAZIER, ERIC

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 470 378 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

Artículos moldeados por rotación preparados a partir de una mezcla de polvos de polietileno

La presente invención divulga un procedimiento para preparar artículos moldeados por rotación de múltiples capas, en los que una de las capas se prepara a partir de una mezcla de polvos, y en los que uno de los polvos se prepara a partir de una composición de polietileno y poliolefina funcionalizada.

El polietileno representa más del 80% de los polímeros utilizados en el mercado del moldeado por rotación. Esto es debido a la excepcional resistencia del polietileno a la degradación térmica durante el procesamiento, a la facilidad con que se tritura, a su buena fluidez, y a sus propiedades de impacto a baja temperatura.

El moldeado por rotación se emplea en la fabricación de productos de plástico hueco simples y complejos. Puede utilizarse para moldear una diversidad de materiales, tales como polietileno, polipropileno, policarbonato, poliamida o poli(cloruro de vinilo) (PVC). El polietileno de baja densidad lineal se emplea preferiblemente como se divulga, por ejemplo, en "Some new results on rotational molding of metallocene polyethylenes", por D. Annechini, E. Takacs y J. Vlachopoulos, en ANTEC, vol. 1, 2001.

Los polietilenos preparados con un catalizador de Ziegler-Natta se emplean, en general, en el moldeado por rotación, pero son deseables los polietilenos producidos con metalloceno, porque su distribución molecular estrecha permite unas mejores propiedades de impacto y un tiempo de ciclo más corto en su procesamiento.

Los polietilenos producidos con metalloceno de la técnica anterior (véase ANTEC, vol.1, 2001) tienen el inconveniente de un elevado encogimiento y combado y, en algunas aplicaciones, son muy blancos en su estado natural.

Las composiciones plastoelastoméricas, tales como las divulgadas en el documento US 5.457.159, también pueden utilizarse en el moldeado por rotación, pero requieren unas complejas etapas de procesamiento de mezclado y vulcanización.

El documento US 6.124.400 divulga el uso para el moldeado por rotación de aleaciones de polímeros que contienen secuencias de poliolefina semicristalina con cadenas de diferentes microestructuras controladas preparadas en un procedimiento de polimerización "de una etapa" a partir de un único monómero. La polimerización de estas aleaciones de polímeros requiere un complejo sistema catalizador, que comprende precursores de catalizadores organometálicos, cocatalizadores formadores de cationes y agentes de reticulación.

El documento de la técnica anterior EP-A-1422059 divulga un envase hueco de múltiples capas preparado mediante moldeado por rotación y que comprende a) una primera capa preparada a partir de una composición del 50% al 100% en peso de un polietileno o de un polipropileno o de una mezcla de ambos, o de una poliamida, y del 50% al 0% en peso de una poliolefina funcionalizada; y b) una segunda capa sobre cualquiera de los lados de la primera capa, preparada a partir de un material que es distinto de el de la primera capa; y c) opcionalmente una tercera capa, adyacente a la primera capa, preparada a partir de un material que es distinto de el de la primera capa, y que es similar o distinto de el de la segunda capa. Preferiblemente, se prepara mediante un procedimiento de una etapa basado en la diferencia entre el tamaño de partícula de las capas adyacentes.

El documento de la técnica anterior WO 2006/120188 divulga un artículo de bicapa preparado mediante moldeado por rotación y que comprende a) una capa interna preparada a partir de una composición que comprende del 50% al 100% en peso de polietileno, y del 50% al 0% en peso de poliolefina funcionalizada, y b) una capa externa preparada a partir de un poliéter éster o un poliéster saturado o un policarbonato o etileno-acetato de vinilo, en el que la adhesión entre las dos capas es proporcionada por la composición de la capa interna.

Por tanto, se desea producir artículos preparados con dos o más capas de material similar o distinto para mejorar las propiedades finales del producto terminado. Por ejemplo, puede ser deseable combinar las buenas propiedades de impacto y absorción de choque del poliéter éster con las cualidades y contacto con alimentos aceptables del polietileno, tal como, por ejemplo, bajo coste y buen impacto a baja temperatura.

Un objetivo de la presente invención es preparar artículos moldeados por rotación que tengan una buena adherencia entre las capas de materiales distintos.

Otro objetivo de la presente invención es preparar artículos moldeados por rotación que tengan una buena pirorresistencia.

Otro objetivo de la presente invención es preparar artículos moldeados por rotación que no tengan o tengan muy pocas burbujas de aire entre las capas de materiales distintos.

Otro objetivo de la presente invención es preparar artículos moldeados por rotación que puedan pintarse.

Por consiguiente, la presente invención describe un procedimiento según la reivindicación 1.

También incluye un artículo moldeado por rotación de múltiples capas obtenido directamente mediante dicho procedimiento.

El espesor de cada capa puede variar entre 10% y 90% del espesor total de la pared.

- 5 En la presente invención, los polvos tienen un tamaño medio de partícula de 100 a 1500 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 300 micrómetros, y los microgránulos tienen un tamaño medio de partícula de 200 a 1500 micrómetros, preferiblemente de aproximadamente 500 micrómetros.

La segunda resina b) en la mezcla de polvos o microgránulos de la capa A) es preferiblemente un homo- o copolímero de etileno.

- 10 La mezcla de la capa A) se obtiene mezclando en seco de todos sus elementos constituyentes en forma de polvo o gránulos.

Preferiblemente, la cantidad de poliolefina funcionalizada es del 2% al 20% en peso, basado en el peso de la composición a), y más preferiblemente es del 4% al 15% en peso. Preferiblemente, la poliolefina funcionalizada es un polietileno funcionalizado o un ionómero.

- 15 Los polietilenos preparados con un catalizador de Ziegler-Natta o de metalloceno o con sistemas de catalizadores de metales de transición tardíos se emplean generalmente en aplicaciones de moldeado por rotación. El polietileno de baja densidad lineal se emplea preferiblemente tal como se describe, por ejemplo, en "Some new results on rotational molding of metallocene polyethylenes", por D. Annechini, E. Takacs y J. Vlachopoulos, en ANTEC, vol. 1, 2001.

- 20 En la capa A), el polietileno (PE) se prepara preferiblemente con un sistema catalizador de Ziegler-Natta o basado en metalloceno o una de sus combinaciones.

El polietileno preferido según la presente invención es un homo- o copolímero de etileno producido con un catalizador que comprende un metalloceno sobre un soporte de sílice/aluminoxano. Más preferiblemente, el componente de metalloceno es dicloruro de etilen-bis-tetrahidroindenilcirconio o dicloruro de bis-(n-butilciclopentadienil)circonio, o dicloruro de dimetilsilil-bis(2-metil-4-fenilindenil)circonio. El componente de metalloceno más preferido es el dicloruro de etilen-bis-tetrahidroindenilcirconio.

- 25 En esta descripción, el término copolímero se refiere al producto de la polimerización de un monómero y uno o más comonómeros.

- 30 El índice de fusión de la resina de polietileno utilizada preferiblemente en la presente invención generalmente se encuentra en el intervalo de 0,1 a 50 dg/min, preferiblemente en el intervalo de 0,2 a 20 dg/min, y lo más preferiblemente en el intervalo de 0,5 a 15 dg/min. El índice de flujo en estado fundido MI2 se mide siguiendo el procedimiento de los ensayos estándar ASTM D 1283 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

- 35 Los homo- y copolímeros de etileno que pueden utilizarse en la presente invención preferiblemente tienen una densidad en el intervalo de 0,910 a 0,975 g/ml. Más preferiblemente, la densidad es de al menos 0,915 g/ml, y lo más preferiblemente es de al menos 0,920 g/ml. Más preferiblemente, la densidad es como máximo 0,970 g/ml, y lo más preferiblemente es como máximo 0,955 g/ml. La densidad se mide siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ASTM D 1505 a 23 °C.

- 40 El polietileno de la presente invención también puede tener una distribución de peso molecular bi- o multimodal, es decir, puede ser una mezcla de dos o más poliolefinas con diferentes distribuciones de peso molecular, que pueden mezclarse de modo físico o químico, es decir, pueden producirse de modo secuencial en dos o más reactores.

- 45 La capacidad de polidispersión D del polietileno adecuado para la presente invención está en el intervalo de 2 a 20, preferiblemente de 2 a 15, más preferiblemente menor o igual a 10, y lo más preferiblemente menor o igual a 6, asociándose generalmente este último intervalo con las resinas de polietileno preparadas con metalloceno preferidas. El índice de capacidad de polidispersión D se define como la proporción P_m/P_n del peso molecular medio ponderado P_m al peso molecular numérico medio P_n .

Las resinas de la presente invención también pueden comprender otros aditivos, tales como, por ejemplo, antioxidantes, captadores de ácidos, aditivos antiestáticos, cargas, aditivos de deslizamiento o aditivos antibloqueo, y adyuvantes del procesamiento.

- 50 Las poliolefinas funcionalizadas son poliolefinas injertadas con un material que proporciona polaridad y/o reactividad y, por tanto, dependen de la naturaleza de las capas adyacentes. Preferiblemente en la presente

invención, las poliolefinas se injertan con anhídrido, y preferiblemente la poliolefina es polietileno o polipropileno, más preferiblemente es polietileno. Entre las poliolefinas funcionalizadas preferidas se pueden citar los copolímeros de etileno/acetato de vinilo (EVA), los copolímeros de etileno/éster acrílico tal como acrilato de metilo (EMA) o acrilato de butilo (EBA), los terpolímeros de etileno/éster acrílico/anhídrido maleico (MAH) o metacrilato de glicidilo (GMA), el polietileno injertado con anhídrido maleico, el polipropileno injertado con anhídrido maleico, EVA o EMA injertado con anhídrido maleico, EVOH. Las poliolefinas funcionalizadas típicas se describen, por ejemplo, en el documento EP-A-1104788, o en el documento EP-A-1122060.

El polietileno injertado proporciona excelentes propiedades de adhesión, mientras que los ionómeros potencian las propiedades mecánicas y la piroresistencia. En una realización más preferida según la presente invención, la poliolefina funcionalizada es una mezcla de ionómero y polietileno injertado.

La composición a) de la capa A) se prepara mediante extrusión.

La segunda resina b) se selecciona preferiblemente de alfa-olefinas, más preferiblemente de polietileno preparado con un sistema catalizador de metaloceno. Preferiblemente, es un polietileno producido con metaloceno y es el mismo que el utilizado en la composición a).

La segunda capa B) se selecciona para proporcionar propiedades deseadas tales como, por ejemplo, propiedades de barrera o contacto con alimentos o absorción de choques, o propiedades de impacto o un amplio intervalo de temperaturas de trabajo o una buena dureza o resistencia al rayado o capacidad de poder pintarse.

La segunda capa B) es una poliamida.

Las poliamidas que pueden utilizarse en la presente invención son los productos de la condensación:

- de uno o más aminoácidos, tales como ácido aminocaproico, ácido 7-aminoheptanoico, ácido 11-aminoundecanoico y ácido 12-aminodecanoico de una o más lactamas, tales como caprolactama, oenantolactama y lauril-lactama;

- de una o más sales o mezclas de diaminas, tales como hexametilendiamina, dodecametilendiamina, metaxililendiamina, bis(p-aminociclohexil)metano y trimetilhexametilendiamina con diácidos, tales como ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido adípico, ácido azelaico, ácido subérico, ácido sebácico y ácido dodecandicarboxílico.

También es posible, de forma ventajosa, utilizar copoliamidas. Deben mencionarse las copoliamidas que resultan de la condensación de al menos dos ácidos α,ω -aminocarboxílicos o de dos lactamas o de una lactama y un ácido α,ω -aminocarboxílico. También deben mencionarse las copoliamidas que resultan de la condensación de al menos un ácido α,ω -aminocarboxílico (o una lactama), al menos una diamina y al menos un ácido dicarboxílico.

También pueden utilizarse mezclas de poliamida y poliolefinas como capa B. La poliamida es como se describió anteriormente en la presente. La poliolefina puede ser una poliolefina funcionalizada o no funcionalizada, o puede ser una mezcla de al menos una poliolefina funcionalizada y/o de al menos una poliolefina no funcionalizada.

Una poliolefina no funcionalizada es, de modo convencional, un homopolímero o un copolímero de α -olefinas o de diolefinas, tales como, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno, o butadieno.

En general, los materiales terminados en amina también pueden utilizarse en la capa B y se seleccionan preferiblemente de diamina poliamidas ($\text{PA}(\text{diNH}_2)$). Según su procedimiento de fabricación y/o del limitador de cadena utilizado, las poliamidas pueden tener excesos de grupos terminales ácido o amina, o incluso pueden tener una proporción de grupos terminales alquilo u otros grupos terminales, por ejemplo, arilo o cualquier otra función, que se derivan de la estructura del limitador elegido. El exceso de grupos terminales ácido se deriva de un limitador de cadena de diácido. El exceso de grupos terminales amina se deriva de un limitador de cadena de diamina. Un limitador de cadena de amina primaria conduce a una cadena de poliamida que tiene un extremo alquilo y un extremo amina.

El nombre de diamina poliamida, $\text{PA}(\text{diNH}_2)$, se refiere a una poliamida que cumple los siguientes criterios:

- tiene una cierta cantidad de cadenas que terminan en ambos extremos con un grupo amina (NH_2),
- la cantidad de cadenas que terminan en ambos extremos con un grupos amina (NH_2) es mayor que la de cadenas de diácido (si existen),
- la concentración de grupos amina es mayor en términos globales que la concentración de grupos ácido,
- se obtiene una $\text{PA}(\text{diNH}_2)$ añadiendo una diamina como limitador de cadena o, en el caso de poliamidas basadas

en diamina y en diácido, añadiendo más comonomeros de diamina que comonomeros de diácido.

Las poliamidas que pueden utilizarse en la capa B también pueden ser poliamidas modificadas al impacto. Pueden fabricarse modificadores flexibles, por ejemplo, a partir de poliolefinas funcionalizadas, poliésteres alifáticos injertados, copolímeros opcionalmente injertados que contienen bloques de poliéter y bloques de poliamida, y copolímeros de etileno y un (met)acrilato de alquilo y/o de un éster de ácido vinilcarboxílico saturado. El modificador también puede ser una cadena de poliolefina con injertos de poliamida u oligómeros de poliamida que, así, tiene afinidades con las poliolefinas y las poliamidas. El modificador flexible también puede ser un copolímero en bloque.

También pueden utilizarse poliamidas en espuma en la capa B.

La capa B también puede prepararse, de modo ventajoso, a partir de poliuretano o a partir de una composición que comprende poliamida y copolímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH) y, más en general, a partir de una composición que comprende poliamida y una capa de barrera.

En una realización más preferida según la presente invención, la segunda capa B) se prepara a partir de poliamida. Se sabe que la poliamida proporciona propiedades de barrera y, así, la adición de una capa de poliamida proporciona mejores propiedades de barrera a la estructura. Dependiendo de la aplicación final, la capa de poliamida puede utilizarse como una capa interna para proporcionar, por ejemplo, resistencia a la permeación, o como una capa externa, por ejemplo con una capa interna que permita el contacto con alimentos.

Una capa de poliamida (PA) también proporciona termoestabilidad a temperaturas elevadas de hasta 115 °C. Como comparación, los artículos moldeados por rotación preparados de modo convencional con polietileno muestran una termoestabilidad hasta temperaturas como máximo de 60 °C.

Una capa de PA también proporciona una buena resistencia al agrietado por tensión ambiental (ESCR).

Las capas adicionales, si están presentes, también se seleccionan según las propiedades deseadas del artículo moldeado por rotación.

Cuando sea necesaria una buena resistencia a la oxidación y/o a ácidos, se prefiere utilizar un polímero de poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF) u otro fluoropolímero.

El polipropileno tiene una excelente resistencia al agrietado por tensión, mientras que el polietileno tiene una excelente resistencia al impacto. Por tanto, puede resultar ventajoso preparar artículos moldeados por rotación de dos capas que tengan una capa de polipropileno interna y una capa de polietileno externa, o viceversa, si son necesarias dichas propiedades.

El espesor de cada capa viene determinado por el tamaño del producto final, por las propiedades deseadas y por el coste. Puede variar de 0,5 mm hasta varios cm.

El tamaño de los artículos moldeados por rotación varía de 0,5 l hasta 70 m³.

El objeto de múltiples capas puede prepararse mediante la introducción manual de material durante el ciclo de moldeado o mediante el uso de una caja de goteo.

La adición manual implica retirar el molde de la estufa, retirar un tubo de ventilación o tapón que crea una abertura en la parte, y añadir más material utilizando un embudo o una varilla. Esta operación debe repetirse para cada capa adicional.

Una caja de goteo generalmente contiene un único material de capa y es un recipiente aislado que retiene el material hasta que se libera en el momento apropiado durante el ciclo. La señal para la liberación del material normalmente se transmite como un pulso de presión a través del conducto del aire por el brazo de la máquina. El aislamiento debe mantenerse enfriado para evitar que el material que está dentro de la caja se funda.

En cualquiera de los procedimientos, existen dos factores críticos:

- la temperatura a la cual se añade la capa posterior: es crítica para determinar el espesor de la pared de la capa previa formada y para que ambas capas se unan entre sí de forma satisfactoria;

- el tiempo transcurrido entre la adición de la posterior capa de material: si el molde se deja en reposo demasiado tiempo, el material que ya se ha adherido a la pared puede combarse.

Es posible reducir estos problemas disminuyendo el índice de fusión de la primera capa y/o reduciendo la temperatura de inyección de la siguiente capa y/o enfriando ligeramente el molde antes de la inyección de la siguiente capa.

La duración del ciclo necesaria para producir artículos moldeados por rotación de múltiples capas depende del número de capas y de la masa inyectada para cada capa. Generalmente, para artículos de doble capa, en los que cada capa tiene un espesor de aproximadamente 3 mm, la duración del ciclo total es de 60 a 80 minutos.

5 De modo sorprendente, se ha observado que la duración del ciclo para preparar un objeto de múltiples capas mediante inyecciones sucesivas de varios materiales es más corta que la duración del ciclo para preparar un objeto de monocapa con el mismo espesor total y preparado a partir de cualquiera de los diversos materiales.

10 De modo más sorprendente, se ha observado que un enfriamiento con un pulverizado de agua puede reducir aún más la duración del ciclo para producir un artículo moldeado por rotación de múltiples capas sin que aparezca una deformación y encogimiento sustanciales que se observan cuando el enfriamiento con un pulverizado de agua se utiliza para preparar artículos moldeados por rotación de una sola capa de PE.

De modo aún más sorprendente, se ha observado que la adherencia entre la capa A) y la capa B) es mucho mejor que la existente entre cualquiera de los constituyentes a) o b) de la capa A) con la capa B).

15 También se ha observado, de modo sorprendente, que si se reduce el porcentaje de poliolefina funcionalizada o ionómero en la capa A mediante la adición del componente b), esto no modifica la adhesión entre la capa A y la capa B, mientras que la misma reducción obtenida reduciendo el porcentaje de poliolefina funcionalizada o ionómero en el componente a) reduce considerablemente el nivel de adhesión.

20 La presente invención también describe un procedimiento para preparar un artículo moldeado por rotación de dos capas, en el que la capa A es la capa externa y es una composición de polietileno que comprende PE y FPO, y en el que la capa B es la capa interna y es poliamida o PVDF o fluoropolímero que contiene grupos funcionales, comprendiendo dicho procedimiento las etapas de:

a) proporcionar la composición de polietileno para la capa A;

b) aumentar la temperatura máxima del aire interno (PIAT) hasta una temperatura que es de 15 °C a 50 °C mayor que la temperatura de fusión de la composición de la capa A, para fundir completamente dicha capa A;

c) añadir la composición para la capa B utilizando una caja de goteo;

25 d) aumentar la PIAT hasta una temperatura que es mayor que la temperatura de fusión de la composición de la capa B, para fundir completamente dicha capa B;

e) enfriar con un pulverizado de agua o aire para solidificar las resinas;

f) retirar el artículo moldeado por rotación.

30 La presente invención es particularmente útil para preparar tanques de combustible para coches, camiones y motocicletas, con un tamaño que varía de 5 l a 600 l, y más en general para preparar estructuras complejas.

Los artículos moldeados por rotación de la presente invención tienen una pirorresistencia muy alta, una excelente procesabilidad, una adhesión mucho mejor entre las capas, y pueden pintarse con facilidad porque tienen una alta energía superficial.

35 En otra realización según la presente invención, la mezcla de la capa A puede utilizarse sola para preparar artículos moldeados por rotación de monocapa.

En otra realización según la presente invención, la composición a) de la capa A puede utilizarse sola para preparar artículos moldeados por rotación de monocapa. La composición preferida comprende un ionómero.

40 En otra realización según la presente invención, tanto la composición a) de la capa A como la capa A pueden utilizarse en aplicaciones de revestimiento de tuberías. El revestimiento de tuberías generalmente incluye una secuencia que comprende tubería de acero/epoxi/adhesivo/poliolefina. En la presente invención, la secuencia adhesivo/poliolefina puede sustituirse de modo ventajoso por la capa A o por la composición a) de la capa A, reduciendo con ello el número de capas.

45 En otra realización según la presente invención, pueden reciclarse artículos moldeados por rotación de múltiples capas. Se trituran y pueden utilizarse como parte b) de la capa A, o pueden extrusionarse con la parte a) de la capa A para constituir una capa a) modificada.

La procesabilidad del compuesto que comprende el material reciclado es muy buena. Además, las propiedades de impacto son sorprendentemente buenas incluso a baja temperatura con un comportamiento totalmente dúctil. Las propiedades de tensión también son excelentes. Así, los artículos moldeados por rotación que comprenden material

reciclado son adecuados para producir tanques de combustible.

Los artículos moldeados por rotación de la presente invención también resisten altas temperaturas de ciclo (ciclo Audi). Cumplen el requisito para un combustible de alta temperatura descrito a fondo en la publicación de Ticona (Munich, noviembre 2005: Tank tech Conference, Fürtenfeldbruck). Pueden utilizarse con todos los tipos de combustibles de alta temperatura, tales como, por ejemplo, alcohol, diesel, biodiesel o gasolina.

Lista de figuras

La figura 1 representa el tiempo de ignición expresado en segundos para artículos moldeados por rotación con un espesor de la pared y una composición de resina especificados.

La figura 2 representa un artículo moldeado por rotación de dos capas, en el que la capa interna se prepara a partir de la resina de poliamida R11, y la capa externa se prepara a partir de la resina R9 que es una mezcla en polvo según la presente invención. La interfase entre ambas capas es perfecta.

La figura 3 representa un artículo moldeado por rotación de dos capas, en el que la capa interna se prepara a partir de la resina de poliamida R11, y la capa externa se prepara a partir de la resina R4 que es una mezcla convencional de polietileno preparado con metaloceno, con una poliolefina funcional. Existen burbujas de aire atrapadas entre las dos capas, en especial en los ángulos agudos.

La figura 4 representa el nivel de adhesión expresado en N/cm para artículos moldeados por rotación de dos capas, en los que la capa interna se prepara a partir de la resina de poliamida R11, y la capa externa es una mezcla según se indica en la figura.

La figura 5 representa la energía superficial expresada en mJ/m^2 para varias resinas o composiciones de resina según se indica en la figura.

La figura 6(a) representa la curva de energía para un artículo moldeado por rotación de dos capas según la presente invención, en la que el eje horizontal es el desplazamiento expresado en mm, y el eje vertical es la carga expresada en Newtons.

La figura 6(b) representa la curva de energía para un artículo moldeado por rotación preparado a partir de polietileno reticulado, en la que el eje horizontal es el desplazamiento expresado en mm, y el eje vertical es la carga expresada en Newtons.

Ejemplos

Se prepararon varios artículos moldeados por rotación como sigue.

Todos los moldeados de ensayo se realizaron en una máquina de moldeado por rotación ROTOSPEED. Es una máquina de estilo carrusel con un brazo de compensación, un brazo quemador LPG con una capacidad de quemado de 523 kw/hr, enfriamiento con un ventilador de aire y/o enfriamiento con pulverizado de agua, y un diámetro máximo de la placa de 1,5 m.

Se empleó un molde de caja de aluminio para producir los moldeados de ensayo. El molde se equipó con un ángulo de tiro para facilitar el desmoldeo, y los artículos de bicapa se prepararon utilizando una caja de goteo. La caja de goteo se rellenó con el material necesario para la primera capa y después se unió a la tapa del molde. Un ariete neumático en la caja de goteo mantiene el material en su sitio hasta que se alcanza la temperatura requerida, después se activa el ariete y el material se deja caer. Esta operación se repitió para cada capa bajo las condiciones descritas a continuación.

Los ensayos se realizaron con varios tipos de composiciones de resina. El molde se retiró de la estufa a diferentes máximos de temperatura interna. Las condiciones de moldeado para los ensayos fueron las siguientes:

- temperatura de la estufa: 300 °C

- proporción de rotación: 4:1

- medio de enfriamiento: agua

- molde y brazo precalentados

- unidad rotolog n.º 5/software rotolog versión 2.7

La capa A se preparó a partir de diversas mezclas según la presente invención, en las que la resina base era un polietileno producido con metaloceno (mPE). El componente de catalizador de metaloceno era dicloruro de

isopropiliden-bis(tetrahidroindenil)circonio. Como comparación, también se utilizaron varias resinas o composiciones de resina que se emplean generalmente en aplicaciones de moldeado por rotación.

La poliolefina funcionalizada era un PE funcionalizado o un iónomero.

La capa B se preparó con una resina de poliamida.

- 5 Todas las resinas o composiciones de resina se describen en la tabla I.

Tabla I

Resina	Resina mPE	Composición	Forma
R1	M4043UV®*	mPE al 85% en p + Orevac®18380# al 15% en p	polvo
R2	M3583UV®*	Mpe al 85% en p + Orevac®18380# al 15% en p	polvo
R3	M4043UV®*	mPE al 95% en p + Orevac® C306# al 5% en p	polvo
R4 ^o	M4043UV®*	mPE al 95% en p + Priex® 12031 ^a al 5% en p	polvo
R5	M4043UV®*	mPE al 95% en p + Priex® 30101 ^a al 5% en p	polvo
R6	M4043UV®*	mPE al 95% en p + Priex® 12031 ^a al 2,5% en p + Priex® 30101 ^a al 2,5% en p	polvo
R7	M4043UV®*	mPE al 97% en p + Priex® 12031 ^a al 3% en p	microgránulos
R8	M4043UV®*	R7 al 50% en p + R10 al 50% en p	mezcla de polvo y microgránulos
R9	M4043UV®*	R6 al 50% en p + R10 al 50% en p	polvo
R10	M4043UV®*	-	polvo
R11	PA11 Rilsan®#	-	
R12	XL4008®\$	-	
* Producido por TOTAL Petrochemicals # Producido por Arkema \$ Resina de PE reticulada producida por Matrix Polymers ^a Producido por Solvay			

La resina de mPE es un polietileno de baja densidad lineal (LLDPE) que tiene un índice de flujo en estado fundido de 4 dg/min, una temperatura de fusión T_m de 120 °C, y una temperatura Vicat T_v de 83 °C.

10 *Pirorresistencia*

Se produjeron artículos de una sola capa, respectivamente, con las resinas R6, R10, R11 y R12 para evaluar la pirorresistencia. Los artículos moldeados por rotación se prepararon como sigue:

- A1 se preparó con la resina R6 y tenía un espesor de pared de 4 mm
- A2 se preparó con la resina R10 y tenía un espesor de pared de 7 mm
- 15 - A3 se preparó con la resina R10 y tenía un espesor de pared de 11 mm
- A4 se preparó con la resina R11 y tenía un espesor de pared de 6 mm
- A5 se preparó con la resina R12 y tenía un espesor de pared de 6 mm

La pirorresistencia se midió siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ISO 5660-1. Es un procedimiento con calorímetro de cono que emplea el software ConeCalc de la tecnología Fier. Las condiciones de ensayo eran:

- 20 - superficie específica de 100 cm²

- flujo de calor de 60 kW/m²

- horizontal

Las cantidades que se midieron fueron:

- el tiempo hasta la ignición en segundos

5 - calor liberado en kW/m²

- velocidad de pérdida de masa en g/seg

10 Los resultados para el tiempo de ignición se muestran en la figura 1. Puede observarse que la adición de los ionómeros Priex 12031 y 30101 a la resina R10 produjo una mejora significativa en el tiempo de ignición, incluso para una parte que tenía un espesor de pared más pequeño que el producido con la resina R10 (4 mm frente a 7 y 11 mm, respectivamente).

15 Los tanques de combustible moldeados por rotación se emplean generalmente en aplicaciones para barcos que deben cumplir con el estándar ISO 10086. La resina de la técnica anterior R10 necesita un espesor de pared de 11 mm para aprobar el ensayo, mientras que la resina reticulada R12 necesita un espesor de pared de 8 a 9 mm. Se observó, de modo sorprendente, que la mezcla R6, utilizada en la presente invención, que se preparó a partir de la resina R10 y una mezcla de ionómeros, tenía una piroactuación muy similar a la resina reticulada R12.

Procesabilidad

Se produjo un artículo de dos capas con la resina R9 según la presente invención como capa externa, y R11 como capa interna, para evaluar la procesabilidad. Como comparación, se preparó otro artículo de dos capas con la resina R4 como capa externa y R11 como capa interna.

20 Los resultados se presentan en las figuras 2 y 3 para los artículos preparados, respectivamente, con las resinas R9/R11 y con las resinas R4/R11.

Se observó que las resinas según la presente invención presentaban una clara interfase entre las dos capas, mientras que el artículo de la técnica anterior presentaba varias burbujas de aire atrapadas entre las dos capas, en especial en los ángulos agudos.

Deslaminación

Se prepararon artículos moldeados por rotación con R11 como capa interna y uno de R1 a R9 como capa externa.

30 Se ensayó la fuerza lineal en el modo de deslaminación con el dinamómetro 400/M, sistema de ensayo Captor 100N. La velocidad de ensayo fue de 50 mm/min, la temperatura de 23 °C +/- 2 °C, y la fuerza por longitud se determinó en N/cm. Los resultados se muestran en la figura 4. También se observó que, para la estructura de bicapa R8/R11, la adhesión entre las capas de PE y PA era tan fuerte que se produjo la deslaminación dentro de la capa de PE y no en la interfase entre las dos capas.

35 De modo sorprendente, el nivel de adhesión de las mezclas R8 y R9 según la presente invención fue mayor que el de las resinas de partida R6 y R7, a las cuales se añade una resina de polietileno sencilla R10 que no tiene propiedades de adhesión. Se habría esperado lo contrario, una degradación del nivel de adhesión de la resina R6 o R7 por la adición de la resina R10.

Se realizaron más ensayos de adhesión con tanques de combustible moldeados por rotación de dos capas, en los que la capa externa tenía un espesor de 4 mm y se preparó con la resina R5 sola o mezclada en seco con una composición 50/50, con el polietileno preparado con metaloceno R10. La capa interna tenía un espesor de 2 mm y se preparó con poliamida PA11. Las partes moldeadas por rotación se enfriaron con agua.

40 Se cortaron muestras de las partes moldeadas por rotación y se sumergieron en el combustible C y en el combustible C10 a una temperatura de 40 °C. Se realizaron ensayos de desprendimiento después de 1, 2, 3 y 6 meses de contacto con el combustible. Los resultados se muestran en la tabla II.

Tabla II

Resina	Contacto con el combustible C				
	0 días	1 mes	2 meses	3 meses	6 meses

R5	19	19	21	18	19
R5+R10	19	19	17	18	17
	Contacto con el combustible C10				
R5+R10	19			18	

Estos resultados revelan que el nivel de adhesión no se vio afectado por un contacto prolongado con el combustible, estando las variaciones observadas dentro del límite de precisión del procedimiento. Se observaron los mismos resultados para las estructuras preparadas con la capa de poliamida en el exterior y la capa con base de polietileno en el interior. Así, las propiedades de adhesión se conservaron, lo cual hace que estos artículos moldeados por rotación sean bastante adecuados para aplicaciones de tanques de combustible.

Energía superficial

En algunos casos, resulta deseable pintar la parte moldeada por rotación. La capacidad de poder pintarse es una función del nivel de energía superficial, que debe tener un valor de al menos 39 mJ/m² para retener los sistemas adhesivos no polares.

La energía superficial se evaluó mediante un procedimiento basado en el equilibrio que existe entre una gota de líquido depositada sobre una superficie sólida en presencia del vapor del líquido. La energía superficial puede expresarse como:

$$\gamma_{sv} = \gamma_{sl} + \gamma_L \cdot \cos\theta$$

en la que γ_{sv} es la energía superficial del sólido en presencia del vapor del líquido, γ_{sl} es la energía interfacial entre el sólido y el líquido, γ_L es la tensión superficial del líquido, y θ es el ángulo de contacto del líquido sobre el sólido. El procedimiento se describe a fondo por Dalet (Tesis de Pierre Dalet: titulada «Contribution à la corrélation entre architectures macromoléculaires, énergies libres de surface et adhésivité», presentada en 1999 en Université de Bordeaux-1 y escrito en colaboración con el profesor J-J. Villenave).

Los resultados para la energía superficial se presentan en la figura 5. Puede observarse que las resinas R6 y R7 tienen una energía superficial muy por encima del umbral de capacidad de poder pintarse.

Propiedades de impacto

Se prepararon tanques de combustible moldeados por rotación de dos capas. La capa externa tenía un espesor de 4 mm y se preparó con la resina R5. La capa interna tenía un espesor de 2 mm y se preparó con la poliamida PA11. Las propiedades de impacto se midieron siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ISO 6602. La curva de energía se muestra en la figura 6(a), que representa el desplazamiento expresado en mm como una función de la carga expresada en Newtons. Muestran un comportamiento completamente dúctil bastante comparable al del polietileno reticulado de Paxxon, también representado en la figura 6(b) como comparación.

Permeabilidad

Se realizaron ensayos de permeabilidad a una temperatura de 40 °C para el combustible C y para el combustible C10 utilizando el procedimiento del ensayo estándar ECE34. En EEUU, el nivel de permeación para tanques de combustible debe cumplir el nivel requerido por CARB y EPA de menos de 1,5 g/m²/día, a una temperatura de 40 °C para el combustible C, y a una temperatura de 28 °C para el combustible C10. Para los tanques de combustible preparados según la presente invención, este objetivo se alcanzó, respectivamente, con un espesor de pared de 10 a 11 mm para el combustible C, y con un espesor de pared de 8 mm para el combustible C10. Se prepararon botellas de 10 l con diferentes espesores de pared a partir de la resina R10 sola o a partir de una mezcla 50/50 de la resina R10 y R5; después se rellenaron respectivamente con el combustible C y con el combustible C10. En la tabla III se muestran los resultados de la velocidad de permeación expresados en g/m²/día.

Tabla III

Espesor mm	R10		R5+R10	
	Combustible C	Combustible C10	Combustible C	Combustible C10
6	6,47	7,22	7,37	5,09

8	5,07	4,79	4,33	2,59
10	3,06	2,38	2,19	1,3
12	1,545	2,77	0,76	0,36

Así, los tanques de combustible preparados según la presente invención tienen propiedades de barrera para el combustible mucho mejores que mPE y unas propiedades de barrera muy buenas para el alcohol.

5 La mezcla según la presente invención también tiene la ventaja de reducir el coste de la capa A, puesto que una fracción sustancial de la capa puede ser proporcionada por una resina de bajo coste.

También ofrece la flexibilidad para adaptar la mezcla según las necesidades mediante el mezclado en seco de la composición de polietileno con otra resina seleccionada, por ejemplo, de polietileno, polipropileno, poliamida, plastómeros, poli(fluoruro de vinilideno) (PVDF), y modificando la cantidad de cada componente para mejorar la resistencia al impacto o la piroresistencia o la rigidez o la capacidad para poder pintarse.

10 Se realizó el ensayo de ciclo Audi de alta temperatura con partes moldeadas por rotación de dos capas, en las que la capa externa había sido preparada a partir de la resina R5 y tenía un espesor de pared de 4 mm, y la capa interna había sido preparada a partir de PA11 y tenía un espesor de pared de 2 mm. Las partes aprobaron el ensayo para el alcohol, gasolina, diesel y biodiesel de alta temperatura.

15 Artículos moldeados por rotación de múltiples capas reciclados también se ensayaron para el impacto, las propiedades de tensión y la permeabilidad. Los tanques de combustible de bicapa moldeados por rotación preparados a partir de la resina R5 y PA11 se trituraron y se volvieron a extrusionar con 40% en peso basado en el peso total de una composición que comprende 95% en peso basado en el peso de la composición del polietileno preparado con metaloceno R10 y 5% en peso de Priex 12301. Este compuesto se trituró y se empleó para producir partes moldeadas por rotación de una sola capa.

20 La procesabilidad fue excelente.

Las propiedades de impacto se midieron siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ISO 6602-3. Los ensayos se realizaron a unas temperaturas de 23 °C y de -20 °C sobre moldeados con un espesor de 6 mm.

Los resultados fueron los siguientes:

- temperatura de 23 °C
- 25 - máximo de energía = 25 J
- energía total = 48,4 J
- índice de ductilidad = 48%
- temperatura de -20 °C
- máximo de energía = 32,4 J
- 30 - energía total = 56,9 J
- índice de ductilidad = 43%

Un índice de ductilidad mayor que 40% representa un comportamiento dúctil. Así, las muestras presentaban un comportamiento dúctil incluso a baja temperatura.

35 Se realizaron ensayos de tensión con las mismas muestras, siguiendo el procedimiento del ensayo estándar ASTM D693. Los resultados fueron los siguientes:

- módulo joven = 591 MPa
- tensión elástica = 18,15 MPa
- alargamiento elástico = 11,4%
- 40 - alargamiento en la rotura = 362%

Así, el material reciclado puede utilizarse para producir piezas moldeadas por rotación de excelente calidad, tales como tanques de combustible o tanques.

REIVINDICACIONES

1.- Un procedimiento para preparar un artículo moldeado por rotación de múltiples capas, que comprende las etapas de:

A) suministrar una primera capa preparada a partir de una mezcla en polvo que comprende:

5 a) del 40% al 100% en peso basado en el peso de la capa A) de una primera composición en polvo del 50% al 99,9% en peso basado en el peso de la composición a) de un homo- o copolímero de etileno y α -olefinas o diolefinas, y del 0,1% al 50% en peso basado en el peso de la composición a) de una poliolefina funcionalizada, siendo dicha poliolefina funcionalizada una poliolefina injertada con un material que proporciona polaridad o reactividad, o un copolímero de etileno/acetato de vinilo, un copolímero de etileno/éster acrílico, un terpolímero de
10 etileno/éster acrílico/anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo, o un copolímero de etileno/alcohol vinílico, y preparándose dicha composición en polvo a) mediante extrusión; y

b) del 0% al 60% en peso basado en el peso de la capa A) de una segunda resina en forma de polvo preparada a partir de un homo- o copolímero de etileno, siendo dicha segunda resina igual o diferente de la primera resina;

en el que el polvo de la resina b) se mezcla en seco con la composición en polvo a);

15 B) suministrar una segunda capa, adyacente a la primera capa, preparada a partir de una poliamida, y en la que la adhesión a la primera capa es proporcionada por la composición de dicha primera capa; y

C) suministrar capas adicionales opcionales;

en el que el homo- o copolímero de etileno se prepara con un sistema catalizador de metalloceno.

20 2.- El procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que la cantidad de poliolefina funcionalizada en la composición a) de la capa A) es del 2% al 20% en peso basado en el peso de la composición a).

3.- El procedimiento para preparar un artículo moldeado por rotación de dos capas según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que comprende las etapas de:

a) proporcionar la composición de polietileno para la capa A;

25 b) aumentar la temperatura máxima del aire interno (PIAT) hasta una temperatura que es de 15 °C a 50 °C mayor que la temperatura de fusión de la composición de la capa A, para fundir completamente dicha capa A;

c) añadir la composición para la capa B utilizando una caja de goteo;

d) aumentar la PIAT hasta una temperatura que es mayor que la temperatura de fusión de la composición de la capa B, para fundir completamente dicha capa B;

30 e) enfriar con un pulverizado de agua o aire para solidificar las resinas;

f) retirar el artículo moldeado por rotación.

4.- El uso de la composición a) en la capa A en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para aumentar la adhesión entre las capas A) y B).

35 5.- El uso de la composición a) en la capa A en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para aumentar la resistencia al fuego.

6.- El uso de la composición a) en la capa A en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para reducir la velocidad de permeación.

40 7.- El uso de la composición a) en la capa A en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, con la capa A) como capa externa, para aumentar la energía superficial y la capacidad de poder pintarse del artículo moldeado por rotación.

8.- El uso de la composición a) en la capa A en el procedimiento de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, para producir artículos que resistan el ensayo de ciclo de alta temperatura que cumple los requisitos para el combustible de alta temperatura descritos en la publicación de Ticona (Munich, noviembre 2005: Tank tech Conference, Fürtenfeldbruck).

45 9.- El uso de artículos moldeados por rotación de múltiples capas reciclados triturados como resina b) en la capa A

en el procedimiento de la reivindicación 1.

10.- El uso de artículos moldeados por rotación de múltiples capas reciclados triturados para ser extrusionados con la parte a) de la capa A para constituir una capa a) modificada en el procedimiento de la reivindicación 1.

FIGURA 1

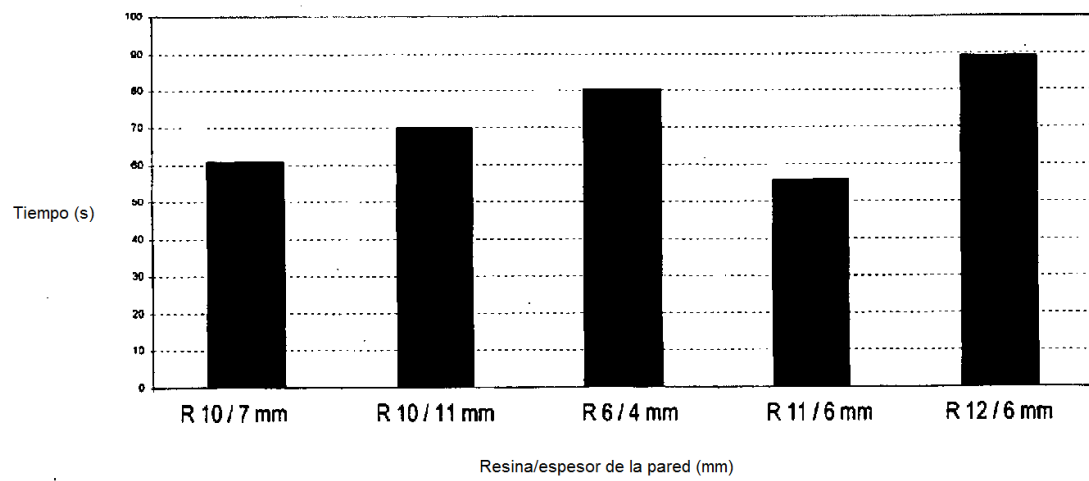


FIGURA 2



FIGURA 3



FIGURA 4

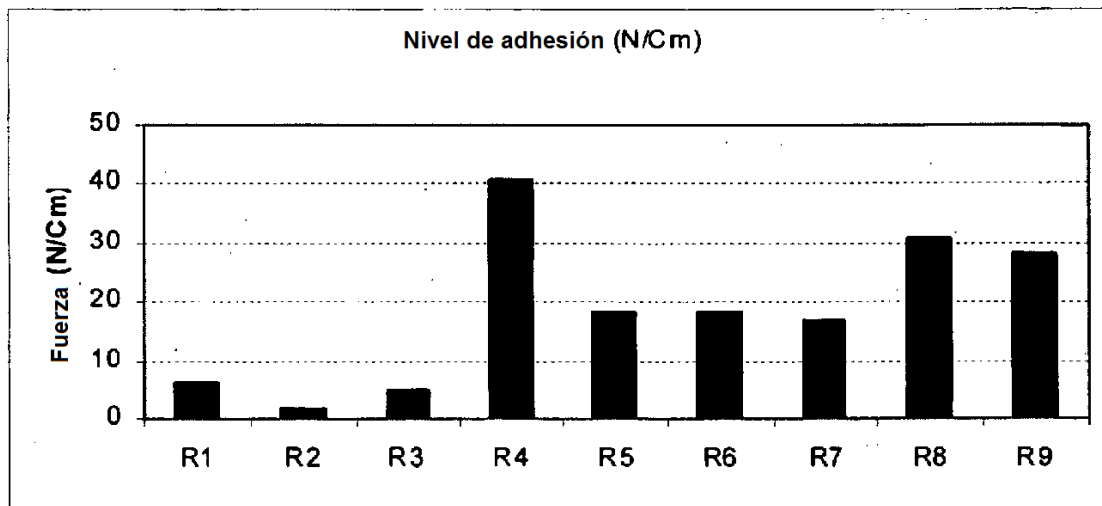
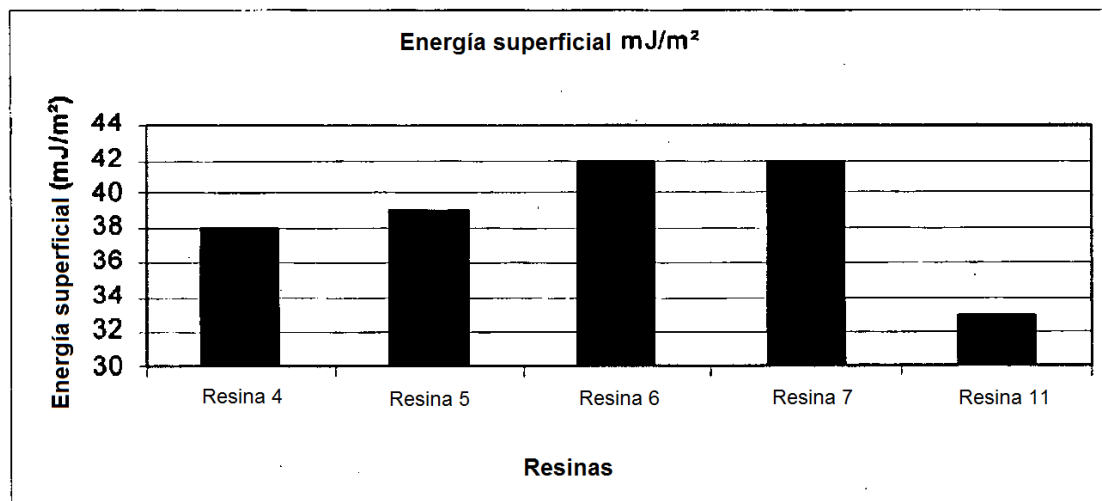


FIGURA 5



CURVA DE CARGA - DESPLAZAMIENTO : PE/PA11 : -21,1°C Dúctil

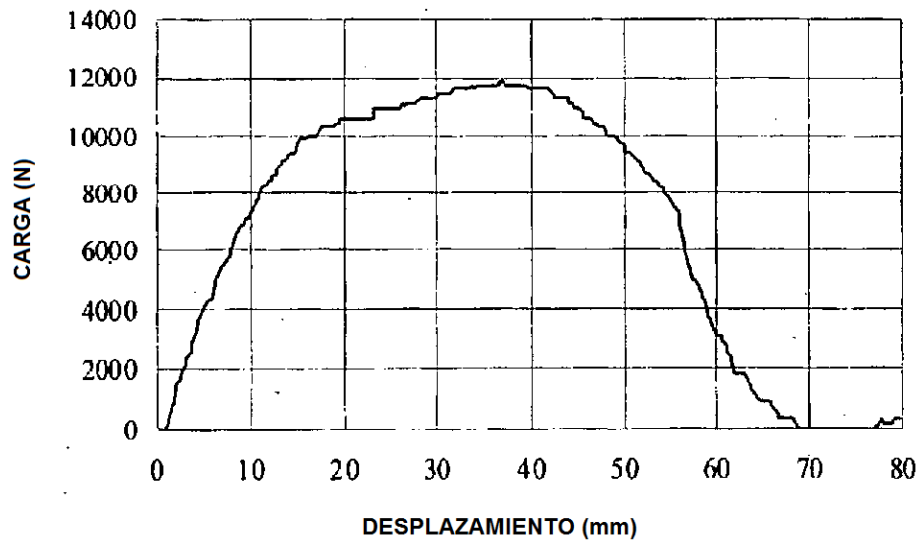


FIGURA 6(a)

CURVA DE CARGA - DESPLAZAMIENTO : XLPE : -20°C

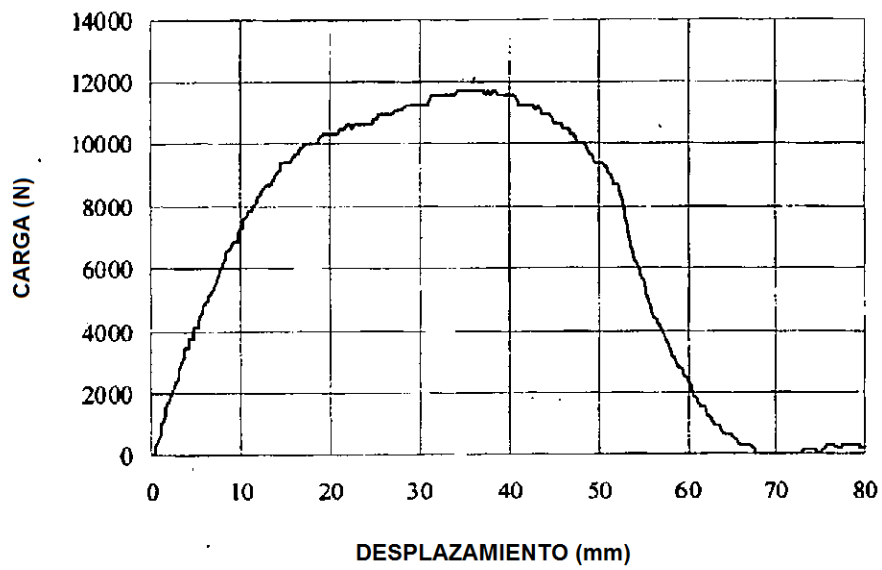


FIGURA 6(b)