(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 597 327**

(51) Int. CI.:

B29C 41/00 (2006.01)
B29C 41/04 (2006.01)
B29C 41/22 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.03.2014 PCT/EP2014/054180**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **12.09.2014 WO14135541**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.03.2014 E 14709598 (8)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.07.2016 EP 2928658**

(54) Título: **Artículos rotomoldeados**

(30) Prioridad:

05.03.2013 EP 13157828

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.01.2017

(73) Titular/es:

TOTAL RESEARCH & TECHNOLOGY FELUY (100.0%)
Zone Industrielle C
7181 Seneffe, BE

(72) Inventor/es:

MAZIERS, ERIC

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

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 rotomoldeados

Campo de la invención

La invención se refiere a artículos rotomoldeados que comprenden poliolefina y poliéster.

Antecedentes de la invención

El procedimiento de moldeo rotacional, también llamado rotomoldeo, de plástico se conoce desde la década de los 40 para la preparación de artículos de plástico huecos.

Este procedimiento consiste en la adición de un polímero termoplástico en un molde, girar el molde de manera que todos los puntos de la superficie interna del molde estén en contacto con el polímero mientras se calienta el molde, con el fin de depositar el polímero fundido antes mencionado en la superficie interna del molde. A continuación, una etapa de enfriamiento permite la solidificación del artículo de plástico, que se extrae a continuación del molde.

El moldeo rotacional es ventajoso porque evita la aplicación de estrés y tensión al plástico, lo que generalmente se produce en otras transformaciones, por ejemplo, en el moldeo por inyección. De hecho, el plástico no se somete a batido o compactación como sucede en una extrusora o en el moldeo por inyección. El moldeo rotacional es particularmente adecuado para la preparación de artículos de gran tamaño, tales como muebles, tanques, bidones, depósitos, etc.

El polímero más comúnmente usado en el moldeo por rotación es el polietileno, pero también se pueden utilizar otros polímeros tales como poli(cloruros de vinilo) (PVC), poliamidas, policarbonatos y polipropilenos. Sin embargo, solos, todos estos polímeros tienden a contraerse algo y a deformarse dentro del molde, lo que provoca una dificultosa extracción del molde y espesores de pared no uniforme. Además, estos polímeros, utilizados solos, se caracterizan por coalescencia lenta o por un punto de fusión elevado, lo que aumenta la duración del ciclo de producción. Los poliésteres, por otra parte, a menudo carecen de buenas propiedades térmicas y mecánicas.

El documento EP1721931 desvela un artículo rotomoldeado que comprende una capa que comprende 50-99,9 % en peso de una poliolefina, 0,1-50 % en peso de un poliéster alifático y 0-20 % en peso de un ionómero.

Por tanto, existe una necesidad de producir artículos por moldeo rotacional con composiciones de polímero, que presenten una coalescencia más rápida y que permitan obtener artículos con la contracción y deformación mínimas.

Sumario de la invención

El objeto de esta invención es por tanto proporcionar artículos moldeados por rotación (rotomoldeados) que comprenden poliolefina que tiene una menor contracción y/o deformación. Otro objeto de esta invención es proporcionar artículos rotomoldeados que tienen un espesor de pared uniforme. Otro objeto de esta invención es proporcionar artículos rotomoldeados que presentan un buen aspecto de las superficies internas y externas, sin burbujas, ondulaciones u otros defectos. Otro objeto de esta invención es proporcionar artículos rotomoldeados que presentan una buena dispersión de poliéster en la matriz de poliolefina. Otro objeto de esta invención es proporcionar artículos rotomoldeados con buenas propiedades mecánicas, en particular resistencia al impacto mejorada. Otro objeto de esta invención es proporcionar artículos rotomoldeados con buenas propiedades mecánicas, en particular rigidez.

Al menos uno de los objetos mencionados anteriormente se lleva a cabo con la presente invención.

El solicitante ha encontrado de manera sorprendente que mediante el uso de un poliéster, por ejemplo, poli(ácido láctico), junto con una poliolefina, por ejemplo polietileno, junto con un copolímero o terpolímero y un ionómero, se pueden superar las desventajas mencionadas anteriormente.

En un primer aspecto, la invención proporciona un artículo rotomoldeado que comprende una o más capas en el que una capa A comprende:

- de 50 a 99,5 % en peso de una poliolefina, preferentemente de 60 a 99,4 % en peso;
- de 0,5 a 50 % en peso de un poliéster, en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas; preferentemente de 1 a 30 % en peso;
- de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, que comprende:

    (a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,

    (b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

(c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico; y

- de 0,1 a 20 % en peso de un ionómero.

Las reivindicaciones independientes y dependientes exponen características particulares y preferidas de la invención. Las características de las reivindicaciones dependientes se pueden combinar con características de las reivindicaciones independientes u otras dependientes según el caso.

Las características anteriores y otras, las características y ventajas de la presente invención resultarán evidentes a partir de la siguiente descripción detallada, que ilustra, a modo de ejemplo, los principios de la invención.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 representa un gráfico que representa el pH de las composiciones 1 y 2 cuando se añade a agua destilada como una función del tiempo.

La figura 2 representa un gráfico que representa el pH de las composiciones 1 y 2 cuando se añade a agua del grifo como una función del tiempo.

La figura 3 representa una imagen utilizando iluminación de campo brillante (BF) de una sección transversal microtomizada de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (sección global 2x2,5).

La figura 4 representa una imagen utilizando iluminación de luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (sección global 2x2,5).

La figura 5 representa una imagen utilizando iluminación con luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (sección global 2x2,5).

La figura 6 representa una imagen utilizando iluminación de campo brillante (BF) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona interior (zona interna) de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (zona interior 2x2,5).

La figura 7 representa una imagen usando luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona interior (zona interna) de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (zona interior 2x2.5).

La figura 8 representa una imagen utilizando iluminación de campo brillante (BF) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona media de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (zona media 2x2,5).

La figura 9 representa una imagen usando luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona media de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (zona media 2x2,5).

La figura 10 representa una imagen usando iluminación de campo brillante (BF) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona exterior de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (zona exterior 2x2,5).

La figura 11 representa una imagen usando luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona exterior de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 1 (zona exterior 2x2,5).

La figura 12 representa una imagen usando iluminación de luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 2 (sección global 2x2,5).

La figura 13 representa una imagen usando iluminación de luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 2 (sección global 2x2,5).

La figura 14 representa una imagen usando luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona interior (zona interna) de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 2 (zona interior 2x2,5).

La figura 15 representa una imagen usando luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona media de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 2 (zona media 2x2,5).

La figura 16 representa una imagen usando luz polarizada (PL) de una sección transversal microtomizada tomada de la zona exterior de una muestra rotomoldeada preparada usando la composición 2 (zona exterior 2x2,5).

Descripción detallada de la invención

Al describir el artículo de la invención, los términos utilizados han de interpretarse de acuerdo con las siguientes definiciones, a menos que el contexto dicte otra cosa.

Como se usa en el presente documento, las formas singulares “un”, “una” y “el” incluyen tanto los referentes en singular como en plural a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

Las expresiones y términos “que comprende”, “comprende” y “comprendido por” como se usan en el presente documento son sinónimos de “que incluye”, “incluye” o “que contiene”, “contiene” y son inclusivos o de composición abierta y no excluyen miembros, elementos o etapas del procedimiento adicionales no mencionados. Las expresiones y términos “que comprende”, “comprende” y “comprendido por” también incluyen la expresión “que consiste en”.

La referencia a lo largo de esta descripción a “una realización” significa que un rasgo, estructura o característica particular descrita en conexión con la realización se incluye en al menos una realización de la presente invención. Por lo tanto, la aparición de la frase “en una realización” en diversos lugares a lo largo de esta descripción no se refiere necesariamente a la misma realización, pero puede que sea el caso. Además, los rasgos, estructuras o características particulares se pueden combinar de cualquier manera adecuada, como sería evidente para un experto en la técnica a partir de esta descripción, en una o más realizaciones. Además, aunque algunas realizaciones descritas en el presente documento incluyen algunos pero no todos los rasgos incluidos en otras realizaciones, las combinaciones de rasgos de diferentes realizaciones están destinadas a estar dentro del alcance de la invención y formar realizaciones diferentes, como entenderán los expertos en la técnica. Por ejemplo, en las siguientes reivindicaciones, cualquiera de las realizaciones reivindicadas se pueden utilizar en cualquier combinación.

La citación de intervalos numéricos por puntos finales incluye todos los números y fracciones incluidos dentro de los respectivos intervalos, así como los puntos finales indicados.

A menos que se defina lo contrario, todos los términos utilizados en la divulgación de la invención, incluyendo los términos técnicos y científicos, tienen el significado que se entiende comúnmente por un experto ordinario en la técnica a la que pertenece esta invención. Por medio de orientación adicional, las definiciones de los términos utilizados en la descripción se incluyen para apreciar mejor la enseñanza de la presente invención. Los términos o definiciones utilizadas en el presente documento se proporcionan únicamente para ayudar en la comprensión de la invención.

Todos los documentos citados en la presente descripción se incorporan por referencia en su totalidad.

La presente invención proporciona un artículo rotomoldeado que comprende al menos una capa A que comprende:

- de 50 a 99,5 % en peso de una poliolefina, preferentemente de 60 a 99,4 % en peso de una poliolefina, basado en el peso total de la capa A;
- de 0,5 a 50 % en peso de un poliéster, en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas; preferentemente de 1 a 30 % en peso basado en el peso total de la capa A;
- de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, que comprende:

    (a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,

    (b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

    (c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico; y
- de 0,1 a 20 % en peso de un ionómero, basado en el peso total de la capa A.

La poliolefina es preferentemente polietileno o polipropileno, más preferentemente polietileno.

El poliéster es un poliéster alifático. La mayoría de los poliésteres alifáticos (por ejemplo, polihidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), copoliésteres, poliesteramidas, etc. al ser obtenibles de recursos renovables y/o ser biodegradables constituye una ventaja adicional cuando se añade en combinación con poliolefinas, que actualmente se utilizan solas. Preferentemente, el poliéster alifático es un poli(ácido láctico).

En realizaciones particulares, el ionómero es

- un copolímero que comprende uno o más monómeros de olefina o estireno y uno o más monómeros que comprenden un grupo funcional seleccionado del grupo que comprende carboxilato, sulfonato y un anhídrido de ácido carboxílico; o

- una poliolefina o poliestireno injertado que comprende uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que comprende carboxilato, sulfonato, un anhídrido de ácido carboxílico, fosfonato y fosfinato;

o combinación de los mismos.

En ciertas realizaciones, el ionómero es un copolímero que comprende:

- de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 99,8 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que comprende etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-metilpropeno, estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, alfa-metil-estireno, cis y/o trans beta-metilestireno, isómeros de estireno halogenados, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ciclopenteno y ciclohexeno; copolimerizado con
- de aproximadamente 0,2 % en peso a 30 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que comprende ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico o un monoéster del mismo, anhídrido maleico, ácido etacrílico, ácido fumárico o un monoéster del mismo, ácido crotónico, ácido itacónico o un monoéster del mismo, anhídrido itacónico, ácido vinil sulfónico, 2-metacriloiloxi-etanosulfonato, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinilfosfónico, 2-(metacriloiloxi)etilfosfato, ácido mesacónico, ácido citracónico o un monoéster del mismo, ácido glutacónico o un monoéster del mismo, ácido metilmaleico o un monoéster del mismo, anhídrido metilmaleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, ácido endobiciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico o un monoéster del mismo y anhídrido del ácido endobiciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico.

En realizaciones particulares, el ionómero es un polímero seleccionado del grupo que comprende polietileno, polipropileno, un copolímero de polietileno/polipropileno, polibuteno, polihexeno, policiclopenteno, policiclohexeno y poliestireno, estando dicho polímero injertado con uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende anhídrido maleico, ácido acrílico o una sal del mismo y ácido metacrílico o una sal del mismo.

La capa A comprende además de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero que comprende:

a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o estireno;

b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado; y

c) de 0 a 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.

El monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado se selecciona preferentemente de anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo. Preferentemente, está presente en una cantidad que varía de 0,2 a 30 % en peso del copolímero o terpolímero.

El monómero del éster (met)acrílico se selecciona preferentemente de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo o (met)acrilato de n-octilo. Este está presente preferentemente de 0,5 a 40 % en peso, más preferentemente de 1 a 30 % en peso, del terpolímero.

El artículo puede comprender un B1 capa adicional que comprende de 50 a 100 % en peso de un poliéster alifático seleccionado de polihidroxialcanoato, poli(ácido láctico), policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas, preferentemente de 60 % en peso a 100 % en peso, más preferentemente de 70 % en peso a 100 % en peso. Dicha capa B1 es preferentemente adyacente a la capa A. Preferentemente, el poliéster alifático es un poli(ácido láctico).

En una realización particular, el artículo puede comprender las capas A y B1, en las que: la capa A es la capa exterior y la capa B1 es la capa interior.

El artículo rotomoldeado puede comprender una capa B adicional que comprende además de 50 a 100 % en peso de una poliolefina, preferentemente adyacente a la capa A. La poliolefina de dicha capa B es preferentemente un polietileno. La poliolefina puede ser diferente de la poliolefina de la capa A. La poliolefina, que es preferentemente polietileno, de dicha capa B está preferentemente espumada.

En una realización particular, el artículo puede comprender capas A, B y B1, en el que la capa A es la capa exterior, la capa B es la capa intermedia adyacente a la capa A y la capa B1, y la capa B1 es la capa interior.

El artículo puede comprender además una capa C que comprende de 50 a 100 % en peso de una poliolefina, la cual es preferentemente adyacente a la capa B. La poliolefina puede ser diferente de la poliolefina de la capa A. La poliolefina de dicha capa C es preferentemente un polietileno.

En una realización particular, el artículo puede comprender, o consistir en las tres capas A, B y C, en el que:

- la capa A es la capa exterior,
- la capa B es la capa intermedia adyacente a la capa A y la capa C, que comprende preferentemente un polietileno espumado de 50 a 100 % en peso,
- la capa C es la capa interior, que comprende preferentemente polietileno de 50 a 100 % en peso.

En este caso, la capa C puede ser idéntica a la capa A.

En realizaciones particulares, el artículo comprende al menos una cavidad que está provista de un poliuretano (PU); preferentemente una espuma de poliuretano.

La presente invención también abarca un artículo rotomoldeado relleno de poliuretano que comprende una o más capas en el que una capa A comprende:

- de 50 a 99,4 % en peso de una poliolefina;
- de 0,5 a 50 % en peso de un poliéster, en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas;
- de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, que comprende:

  (a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,

  (b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

  (c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico; y
- de 0,1 a 20 % en peso de un ionómero.

Tal artículo puede ser una lata, un tanque, una pieza de un vehículo, preferentemente una puerta de un vehículo o la carrocería de un vehículo.

1 **CAPA A**

El artículo rotomoldeado de la invención comprende una o más capas en el que una capa A comprende:

- de 50 a 99,4 % en peso de una poliolefina;
- de 0,5 a 50 % en peso de un poliéster, en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas; más preferentemente en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona y poliesteramidas; más preferentemente en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), policaprolactona y poliesteramidas;
- de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, que comprende:

  (a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,

  (b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

  (c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico; y
- de 0,1 a 20 % en peso de un ionómero, preferentemente de 0,1 a 10 % en peso, más preferentemente de 0,5 a 8 % en peso, basado en el peso total de la capa A.

1.1. La poliolefina (por ejemplo polietileno)

La poliolefina está presente preferentemente en una cantidad que oscila de al menos 50 % en peso basado en el peso total de la capa A, por ejemplo al menos 60 % en peso, por ejemplo al menos 65 % en peso, por ejemplo al menos 70 % en peso, por ejemplo al menos 75 % en peso, por ejemplo al menos 80 % en peso de por ejemplo al menos 90 % en peso, por ejemplo al menos 95 % en peso, por ejemplo al menos 96 % en peso, por ejemplo al menos 97 % en peso, por ejemplo al menos 98 % en peso, por ejemplo al menos 99 % en peso, hasta 99,4 % en peso de la capa A. En algunas realizaciones, la poliolefina puede estar presente en cantidades que varían preferentemente de al menos 70 a 95 % en peso de la capa A, más preferentemente de 75 a 90 % en peso.

La poliolefina se puede seleccionar a partir de polietileno, polipropileno, polibuteno o polihexeno.

Preferentemente, la poliolefina es polietileno. Con el polietileno de la presente memoria se entiende un polietileno que comprende al menos 50 % en peso de monómeros de etileno. El polietileno puede comprender hasta 50 % en peso de comonómeros de alfa-olefina seleccionados de alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, el comonómero se selecciona de propileno, n-buteno, iso-buteno, n-penteno, iso-penteno, n-buteno o iso-buteno. En ciertas realizaciones, el polietileno comprende al menos 60, 70, 80, 90 o 100 % en peso de monómeros de etileno.

El polietileno se puede preparar con un catalizador de cromo, un catalizador Ziegler-Natta o un catalizador de sitio único, tal como un metaloceno, de acuerdo con cualquier procedimiento de polimerización conocido en la técnica.

Preferentemente, el polietileno se prepara con un catalizador de sitio único, en particular con un catalizador de metaloceno. Esto induce una estrecha distribución del peso molecular, la inserción regular del comonómero y la distribución uniforme del comonómero. Esto significa que un polietileno tal tiene preferentemente una estrecha distribución de peso molecular de 1 a 5 (medido por GPC) y un índice de distribución de comonómero (CDBI) estrecho, es decir al menos 50 %, preferentemente al menos 60 %, más preferentemente al menos 75 %, medida por TREF (fraccionamiento por elución mediante incremento de la temperatura). Cualquier metaloceno conocido en la técnica se puede utilizar para preparar el polietileno. En una realización, el metaloceno puede ser un metaloceno sin puente, por ejemplo, seleccionado del grupo que comprende dicloruro de bis(iso-butilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(pentametil ciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) circonio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) zirconio y dicloruro de bis (ciclopentadienil) zirconio y preferentemente seleccionado del grupo que comprende dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis (tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) circonio y dicloruro de bis(1-metil-3-butil-ciclopentadienil) zirconio. En otra realización, el metaloceno puede ser un metaloceno con puente, por ejemplo, seleccionado del grupo que comprende dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dicloruro de etilen bis(1-indenil) circonio, dicloruro de bis dimetilsililen (2-metil-4-fenil-inden-1-il) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis (2-metil-1H-ciclopenta[a]naftalen-3-il) circonio, dicloruro de ciclohexilmetilsililen bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-metil-inden-1-il] circonio, dicloruro de dimetilsililen bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-(ciclohexilmetil)inden-1-il] circonio. Se prefieren los bis(tetrahidroindenil) metalocenos con puente, en particular, dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio.

El polietileno tiene preferentemente una densidad de al menos 0,900 g/cm^3, más preferentemente al menos 0,910 g/cm^3, incluso más preferentemente de al menos 0,920 g/cm^3 y lo más preferentemente de al menos 0,930 g/cm^3. Es de a lo sumo 0,965 g/cm^3, preferentemente de a lo sumo 0,960 g/cm^3. Lo más preferentemente, el polietileno tiene una densidad de 0,932 a 0,945 g/cm^3. La densidad se mide siguiendo el procedimiento de la norma ISO 1183 a 23 °C.

El polietileno tiene preferentemente un índice de fusión MI_2 de al menos 1 grados/min, preferentemente de al menos 1,5 grados/min, más preferentemente de al menos 2 grados/min. Es preferentemente como máximo 25 grados/min, más preferentemente como máximo 20 grados/min. Lo más preferentemente, el polietileno tiene un MI_2 de 1 grado/min a 10 grados/min. El índice de fluidez MI_2 se mide siguiendo el procedimiento de la norma ISO 1133, condición D, a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

Lo más preferentemente, el polietileno se prepara con un metaloceno dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, en el que el polietileno tiene una densidad de 0,930 a 0,950 g/cm^3 y un índice de fusión MI_2 de 1 a 10 grados/min.

La poliolefina de la capa A puede contener aditivos, en particular aditivos adecuados para el moldeo rotacional, tales como, a modo de ejemplo, adyuvantes de procesamiento, agentes de desmoldeo, agentes anti-deslizamiento, antioxidantes primarios y secundarios, fotoestabilizadores, agentes anti-UV , eliminadores de ácidos, agentes ignífugos, cargas, nanocompuestos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificantes, agentes antibacterianos, plastificantes, colorantes/pigmentos/tintes y mezclas de los mismos. Preferentemente, la poliolefina comprende un agente anti-UV. Pigmentos o colorantes ilustrativos incluyen dióxido de titanio, negro de carbón, óxidos de aluminio y cobalto, tales como azul cobalto y óxidos de cromo tales como verde de óxido de cromo. Pigmentos como el azul ultramarino, azul de ftalocianina y óxido de hierro rojo son también adecuados. Ejemplos específicos de aditivos incluyen lubricantes y agentes de desmoldeo tales como estearato de calcio, estearato de zinc, SHT, antioxidantes, tales como Irgafos 168™, Irganox 1010™ e Irganox 1076™, agentes anti-deslizamiento, tales como erucamida, fotoestabilizadores, tales como Cyasorb THT 4611 y 4802, Tinuvin 622™ y Tinuvin 326™ y agentes de nucleación tales como Milliken HPN20E™ o Milliken Hyperform® HPR-803i.

Una visión general de los aditivos que se pueden utilizar en los artículos moldeados por inyección de la presente invención puede encontrarse en Plastics Additives Handbook, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

En una realización preferida de la capa A, el poliéster, poliolefina, copolímero o terpolímero e ionómero se mezclan de acuerdo con cualquier procedimiento de mezcla conocido en la técnica, por ejemplo, mezclador, como un mezclador Banbury o una extrusora, como una extrusora de doble husillo. La extrusión se lleva a cabo preferentemente a una temperatura por debajo de 230 °C.

1.2. Poliéster (por ejemplo, PLA)

Como se ha descrito anteriormente en el presente documento, al menos una capa A del artículo rotomoldeado comprende de 0,5 a 50 % en peso de un poliéster.

Preferentemente, el poliéster es un poliéster alifático, aunque se puede utilizar cualquier poliéster conocido en la técnica. La ventaja de utilizar un poliéster alifático es que se prepara a partir de recursos naturales renovables. El poliéster alifático se selecciona preferentemente de polihidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), copoliésteres y poliesteramidas.

El poliéster está presente preferentemente en una cantidad que varía de 1 a 30 % en peso basado en el peso total de la capa A, más preferentemente de 2 a 25 % en peso, incluso más preferentemente de 3 a 20 % en peso, aún incluso más preferentemente de 4 a 15 % en peso y lo más preferentemente de 7 a 12 % en peso de la capa A.

Un ejemplo no limitante de un copoliéster adecuado incluye copoliéster Tritan™ de Eastman: un copoliéster basado en el uso de 2,2,4,4-tetrametil-1,3-ciclobutanodiol (TMCD) como comonómero.

Más preferentemente, el poliéster es un poli(ácido láctico) (PLA). En realizaciones particulares, la capa A comprende de 5 a 30 % en peso de PLA, más preferentemente de 5 a 25 % en peso de PLA. Los artículos en los que la capa externa comprende entre 5 y 30 % en peso de PLA son particularmente fáciles de desmoldear y muestran muy poca deformación, al tiempo que proporcionan excelentes propiedades térmicas y mecánicas.

Preferentemente, el poli(ácido láctico) (también conocido como polilactida) es una resina termoplástica derivada de recursos renovables.

En una realización, el poli(ácido láctico) también incluye copolímeros de ácido láctico. Por ejemplo, copolímeros de ácido láctico y carbonato de trimetileno de acuerdo con el número de solicitud EP 11167138 y copolímeros de ácido láctico y uretanos de acuerdo con el documento WO 2008/037772 y el Número de solicitud PCT PCT/EP2011/057988. La introducción de comonómeros al PLA aumenta la ductilidad (es decir, disminuye la fragilidad) del PLA. Preferentemente, el poli(ácido láctico) es un homopolímero.

Preferentemente, el PLA utilizado en el artículo rotomoldeado de la invención puede ser una poli-L-lactida (PLLA), una poli-D-lactida (PDLA) y/o una mezcla de PLLA y PDLA. Por PLLA, se entiende un polímero en el que la mayoría de las unidades repetitivas son monómeros de L-lactida y por PDLA, un polímero en el que la mayoría de las unidades repetitivas son monómeros de D-lactida. También se pueden usar estereocomplejos de PLLA y PDLA, como se describe por ejemplo en el documento WO 2010/097463. Preferentemente, la polilactida utilizada es PLLA.

Preferentemente, la PLLA o la PDLA, respectivamente, tienen una pureza óptica (denominada pureza isomérica) del isómero L o D, que es mayor que 92 % en peso del PLA, preferentemente mayor que 95 % en peso. Una pureza óptica de al menos 99 % en peso es más preferida.

La PLLA usada en la invención incluye por lo tanto un contenido de isómero D menor que 8 % en peso, preferentemente menor que 5 % en peso, más preferentemente menor o igual a 1 % en peso de la PLLA. Por analogía, la PDLA incluye un contenido de isómero L inferior a 8 % en peso, preferentemente menor que 5 % en peso, más preferentemente menor o igual a 1 % en peso de la PDLA.

El PLA (PLLA o PDLA) tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (Mw) que oscila entre 30.000 y 500.000 g/mol, más preferentemente entre 50.000 y 400.000 g/mol, incluso más preferentemente entre 50.000 y 300.000 g/mol. El peso molecular promedio en peso se mide por cromatografía por permeación en gel comparado con un poliestireno estándar en cloroformo a 30 °C. La relación del peso molecular promedio en peso (Mw) y Mn está comprendida generalmente entre 1,0 y 5,0.

El procedimiento para la preparación de PLA es bien conocido por la persona experta en la técnica. Por ejemplo, puede ser obtenido por el procedimiento descrito en los documentos WO1998/002480, WO 2010/081887, FR2843390, US5053522, US5053485 o US5117008.

En una realización, el PLA se obtiene por polimerización de una lactida, en presencia de un catalizador adecuado y preferentemente en presencia de un compuesto de fórmula (I), en calidad de un agente co-iniciador y de transferencia de la polimerización,

$$R^1\text{-OH} \qquad (I)$$

en la que R^1 se selecciona del grupo que comprende alquiloC_{1-20}, ariloC_{6-30} y ariloC_{6-30}alquiloC_{1-20}, estando cada grupo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende halógeno, hidroxilo y alquiloC_{1-6}. Preferentemente, R^1 es un grupo seleccionado de alquiloC_{3-12}, ariloC_{6-10} y ariloC_{6-10}alquilo$_{3-12}$, estando cada grupo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que comprende halógeno, hidroxilo y alquiloC_{1-6}; preferentemente, R^1 es un grupo seleccionado de alquiloC_{3-}

$_{12}$, ariloC_{6-10} y ariloC_{6-10}alquilo$_{3-12}$, estando cada grupo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que comprende halógeno, hidroxilo y alquiloC_{1-4}. El alcohol puede ser un poliol tal como diol, triol o alcohol polihídrico de funcionalidad superior. El alcohol puede ser derivado de la biomasa, como por ejemplo glicerol o propanodiol o cualquier otro alcohol a base de azúcar, como por ejemplo eritritol. El alcohol se puede utilizar solo o en combinación con otro alcohol.

En una realización, los ejemplos no limitativos de iniciadores incluyen 1-octanol, isopropanol, propanodiol, trimetilolpropano, 2-butanol, 3-buten-2-ol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol , 1,7-heptanodiol, alcohol bencílico, 4-bromofenol, 1,4-bencenodimetanol y alcohol (4-trifluorometil)bencílico; preferentemente, dicho compuesto de fórmula (I) se selecciona de 1-octanol, isopropanol, y 1,4-butanodiol.

La estructura del PLA puede ser de los siguientes tipos en términos de terminación de la cadena:

R-OH y R-COOH, siendo R la cadena de PLA, que puede obtenerse cuando se utiliza monoalcohol como co-iniciador,

HO-R-OH y HOOC-R-COOH que puede obtenerse utilizando diol como co-iniciador,

o OH múltiples (por ejemplo 5), que puede obtenerse cuando se utiliza triol o alcohol polihídrico de funcionalidad superior como co-iniciador.

Preferentemente, el PLA utilizado en la capa A tiene R-OH y R-COOH, terminación de la cadena y se obtuvo utilizando un monoalcohol como co-iniciador.

Preferentemente, el PLA utilizado en la capa A de la invención tiene un índice de cristalinidad (IC), tal como se mide por difracción de rayos X, de al menos 5 %. Preferentemente, el índice de cristalinidad del PLA es como máximo de 60 %.

Preferentemente, el PLA puede estar en forma de partículas con un tamaño medio de partícula de entre 20 µm y 2.000 µm. Sin embargo, se prefiere entre 50 y 1.000 µm y se prefiere aún más el tamaño medio de partícula de entre 100 y 800 µm. En la presente invención, por partículas se entiende “granos”, que pueden ser esféricos y/o formas ovoides, o cualquier otra forma o formas. El tamaño se corresponde con la dimensión más grande de estas partículas. En el caso de partículas esféricas, el tamaño corresponde al diámetro de estas partículas. Las partículas de PLA pueden ser obtenidas por extrusión del PLA que sale del reactor de polimerización a través de una matriz con orificios en la matriz que tienen las dimensiones correspondientes.

El PLA definido en la presente invención puede estar en forma de microgránulos o polvos. Las partículas de PLA pueden obtenerse también por trituración/molido de los gránulos de PLA cuya dimensión es superior a 2.000 µm, por ejemplo, gránulos cuya dimensión está comprendida entre 4.000 µm y 5.000 µm. Tales gránulos de PLA se pueden obtener después de la polimerización por extrusión al pasar el PLA través de una matriz cuyas aberturas tienen las dimensiones correspondientes. En este caso, la trituración de los gránulos de PLA puede llevarse a cabo por diversos tipos de trituradores, tales como por ejemplo un molino con un disco, un molino, o un triturador electromagnético, por ejemplo, con un pistón. La molienda se puede hacer a temperatura ambiente o criogénicamente, es decir, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -10 y -200 °C, preferentemente entre -20 y -100 °C. La molienda criogénica permite, en particular, evitar la coloración amarillenta de los artículos obtenidos y obtener un flujo de polvo altamente molido. La molienda criogénica también hace posible la producción de un polvo sin filamentos, lo que se adapta particularmente a la aplicación del moldeo rotacional. La molienda puede llevarse a cabo bajo atmósfera inerte, es decir, en ausencia de oxígeno; por ejemplo en atmósfera de nitrógeno.

Después de la molienda, es posible medir y/o modificar la granulometría del PLA mediante el uso de tamices rotativos. Para determinar la granulometría del PLA puede utilizar un procedimiento de tamizado, por ejemplo, mediante el uso de tamices de diferentes tamaños de malla, o con un láser es decir, con un Malvern Mastersizer.

En la presente invención, se define el PLA cuyo tamaño medio de partícula se encuentra entre 20 µm y 2.000 µm, que se obtuvo de la molienda de los gránulos de PLA con dimensiones iniciales mayores de 2.000 µm como “PLA en polvo”. El PLA puede estar en forma de polvo, o en forma de microgránulos o en forma de una mezcla de polvo y microgránulos. El polvo o microgránulos de PLA se pueden utilizar tal cual sin la adición de otros compuestos o se pueden mezclar con compuestos diferentes, cargas, agentes y/o aditivos.

Se pueden utilizar muchos procedimientos de mezcla de PLA con tales aditivos: la mezcla de los aditivos con PLA en la masa fundida o la adición de los aditivos directamente al molde con el polvo de PLA o los microgránulos. También se pueden mezclar con el polvo después de la molienda o con los microgránulos antes de la introducción en el molde de rotación. También pueden ser introducidos en el PLA todavía en el estado fundido obtenido directamente después de la polimerización. Algunos de estos aditivos incluso se pueden añadir durante la polimerización del PLA. También se puede considerar la adición de estos aditivos a los gránulos de PLA que tienen una dimensión mayor que 2.000 µm antes de la molienda. El polvo y los microgránulos de PLA pueden incluir por lo tanto antioxidantes y estabilizadores de la luz y el calor, así como agentes anti-UV tales como 2-(2-hidroxi-5-terc-

octilfenil)benzotriazol disponibles comercialmente bajo el nombre CYASORB® UV-5411 Light Absorber de Cytec.

Por ejemplo, los antioxidantes adecuados incluyen compuestos que contienen grupos funcionales de fenol.

Se pueden utilizar antioxidantes llamados “primarios”, tales como los compuestos de 1,3,5-TRIS(4-terc-butil-3-hidroxi-2,6-dimetil-bencilo)-1,3,5-triazina-2,4,6-(1H, 3H, 5H)triona, disponible comercialmente con el nombre de Cyanox® 1790 de Cytec.

También se pueden utilizar antioxidantes llamados “secundarios”, tales como compuestos que contienen grupos funcionales fosfito tales UltranoxR 626 de Chemtura o Irgafos® 168 de BASF.

Cuando uno de estos aditivos está presente, su concentración en el PLA se encuentra preferentemente entre 0,05 % en peso y 5 % en peso.

También se pueden incluir cargas, modificadores de la resistencia al impacto y otros aditivos.

Las cargas son preferentemente seleccionadas del grupo de composiciones fibrosas tales como fibras de vidrio, fibras de metal, fibras de carbono, minerales tales como arcillas, caolín o nanopartículas, tales como nanotubos de carbono, y polvos tales como talco.

Otros aditivos que se pueden usar incluyen, por ejemplo, retardantes del fuego, lubricantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, colorantes, agentes tensioactivos. Entre los plastificantes, se puede seleccionar, en particular, los de la familia de citratos, en particular, ésteres de citrato tales como citrato de terbutileno (TBC) o ésteres de butirato como tri-etilenglicol di-2-etil-hexilbutirato o sus mezclas. Preferentemente, se usa TBC.

El poliéster, en particular, PLA, puede ser mezclado a continuación ya sea en forma seca o de masa fundida con la poliolefina y el ionómero, para crear la composición requerida para la capa A.

Sin embargo, en una realización preferida de la capa A, los gránulos de PLA, poliolefina, copolímero o terpolímero e ionómero se mezclan de acuerdo con cualquier procedimiento de mezcla conocido en la técnica, por ejemplo, con un mezclador, como un mezclador Banbury o con una extrusora, preferentemente una extrusora de doble tornillo. La extrusión se lleva a cabo generalmente a una temperatura por debajo de 230 °C.

1.3. Ionómero

La capa A del artículo rotomoldeado descrito en el presente documento comprende uno o más ionómeros, más particularmente en una concentración que varía de 0,1 a 20 % en peso. Los presentes inventores sorprendentemente encontraron que la presencia de aproximadamente 0,1 a 20 % en peso de un ionómero mejora significativamente la dispersión del poliéster (tal como PLA) en la composición de la capa A, aumentando así la homogeneidad de la composición. Por otra parte, se encontró que el ionómero puede aumentar significativamente las propiedades mecánicas de la composición, tales como propiedades de impacto.

Ionómeros adecuados incluyen polielectrolitos que comprenden copolímeros que contienen tanto unidades de repetición eléctricamente neutras como una fracción de unidades ionizadas o ionizables que, por lo general, representa a lo sumo 15 % en peso del copolímero. Se relacionan de una manera tal que, a pesar de que son rígidos a temperatura ambiente, los enlaces pueden descomponerse térmicamente y los nuevos enlaces harán que el material actúe como si se tratara de un material termoplástico.

La capa A comprende de 0,1 a 20 % en peso de un ionómero basado en el peso total de la capa A. La cantidad óptima de ionómero puede depender del tipo de poliolefina, poliéster e ionómero usado para la capa A. En realizaciones particulares, la capa A comprende de 0,2 a 10 % en peso de ionómero(s), más particularmente de 0,5 a 7 % en peso.

En realizaciones particulares, el ionómero es:

- un copolímero que comprende uno o más monómeros de olefina (tales como etileno, propileno, 1-buteno, etc.) o monómeros de estireno (tales como estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, etc.), y uno o más monómeros que comprende un grupo funcional seleccionado del grupo que comprende carboxilato, sulfonato y un anhídrido de ácido carboxílico; o
- una poliolefina o poliestireno injertado que comprende uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que comprende carboxilato, sulfonato, un anhídrido de ácido carboxílico, fosfonato y fosfinato; preferentemente carboxilato, sulfonato, o un anhídrido de ácido carboxílico, lo más preferentemente carboxilato.

En realizaciones particulares, el ionómero es un copolímero que comprende uno o más monómeros de olefina y uno o más monómeros que comprenden un grupo funcional como se describe anteriormente en el presente documento. En realizaciones adicionales, el ionómero comprende de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99,8 % en peso de monómero(s) de olefina y de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 30 % en peso de monómero(s) que comprende un grupo funcional. En otras realizaciones, el ionómero comprende de

aproximadamente 70 % a aproximadamente 98 % en peso de monómero(s) de olefina y de aproximadamente 2 % en peso a aproximadamente 20 % en peso de monómero (s) que comprende un grupo funcional.

Ionómeros adecuados incluyen copolímeros, en particular copolímeros aleatorios, que comprenden:

- de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99,8 % en peso, preferentemente de 70 a 98 % en peso, de uno o más monómeros, preferentemente uno o dos monómeros, seleccionados del grupo que comprende etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-metilpropeno, estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, alfa-metil-estireno, cis y/o trans beta-metilestireno, isómeros de estireno halogenados, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ciclopenteno y ciclohexeno; copolimerizado con

- de aproximadamente 0,2 % en peso a aproximadamente 30 % en peso, preferentemente de 2 a 20 % en peso de uno o más monómeros, preferentemente uno o dos monómeros, seleccionados del grupo que comprende ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico o un monoéster del mismo (tal como maleato de monometilo), anhídrido maleico, ácido etacrílico, ácido fumárico o un monoéster del mismo (tal como fumarato de monometilo), ácido crotónico, ácido itacónico o un monoéster del mismo (tal como itaconato de monometilo), anhídrido itacónico, ácido vinil sulfónico, 2-metacriloiloxi-etanosulfonato, ácido estirenosulfónico, 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinilfosfónico, 2-(metacriloiloxi)etilfosfato, ácido mesacónico, ácido citracónico o un monoéster del mismo (tal como ácido monomeetil citracónico), ácido glutacónico o un monoéster del mismo (tal como glutaconato de monometilo), ácido metilmaleico o un monoéster del mismo (tal como metilmaleato de monometilo), anhídrido metilmaleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, endobiciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico o un monoéster del mismo (tal como el éster monometílico del ácido hepteno-2,3-dicarboxílico) y anhídrido del ácido endobiciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico.

Por ejemplo, ionómeros adecuados para su uso en la presente invención incluyen, copolímeros de etileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico, copolímeros de etileno-ácido itacónico, copolímeros de etileno-ácido maleico, copolímeros de etileno-ácido acrílico-metacrilato de metilo, copolímeros etileno-ácido metacrílico-acetato de vinilo, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-alcohol vinílico, copolímeros de etileno-propileno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-estireno-ácido acrílico, copolímeros de etileno-ácido metacrílico-acrilonitrilo, copolímeros de etileno-cloruro de vinilo-ácido acrílico, copolímeros de etileno-clorotrifluoroetileno-ácido metacrílico, etc.

En algunas realizaciones, el ionómero es un copolímero (aleatorio) que comprende copolímero:

- de aproximadamente 50 % a aproximadamente 99,8 % en peso, preferentemente de 70 a 99 % en peso, de uno o dos monómeros seleccionados del grupo que comprende etileno y propileno; copolimerizado con

- de aproximadamente 1 % en peso a 20 % en peso, preferentemente de 1 a 15 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que comprende ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico o un monoéster del mismo y anhídrido maleico.

En algunas realizaciones, ionómeros preferidos incluyen copolímeros (aleatorios) como poli(etileno-co-ácido metacrílico). Estos copolímeros proporcionan particularmente buenas propiedades mecánicas a la composición. Los copolímeros (aleatorios) poli(etileno-co-ácido metacrílico) se derivan de monómeros de etileno y ácido metacrílico. Generalmente, tales ionómeros comprenden de 0,1 a 20 % en peso, más particularmente de 0,1 a 15 % en peso, de monómeros de ácido metacrílico. En ciertas realizaciones, el ionómero comprende una sal de sodio o de zinc de poli(etileno-co-ácido metacrílico).

En ciertas realizaciones, el ionómero es una poliolefina o poliestireno injertado que comprende uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que comprende carboxilato, sulfonato, un anhídrido de ácido carboxílico, fosfonato y fosfinato; preferentemente un carboxilato, sulfonato o un anhídrido de ácido carboxílico. En ciertas realizaciones, el grupo funcional comprende de aproximadamente 0,1 a 15 % del peso molecular del ionómero. En realizaciones adicionales, el ionómero es un polímero seleccionado del grupo que comprende polietileno, polipropileno, un copolímero de polietileno/polipropileno, poliestireno, estando dicho polímero injertado con uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende anhídrido maleico, ácido acrílico o una sal del mismo y ácido metacrílico o una sal del mismo.

Ejemplos de ionómeros adecuados adecuados para la presente invención incluyen copolímeros de injerto de polietileno-ácido acrílico, copolímeros de injerto de polipropileno-ácido acrílico, etc.

En ciertas realizaciones, el ionómero es un terpolìmero (aleatorio) de etileno/propileno/5-etiliden-2-norborneno sulfonado con zinc. Ejemplo de tales ionómeros son ionómeros disponibles bajo el nombre comercial Thionic®.

Ionómeros adecuados se pueden preparar por procedimientos bien conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, como se describe en las patentes US-3.264.272, US-3.404.134 y US-3.355.319.

Ionómeros comercialmente disponibles incluyen, pero no se limitan a, los conocidos bajo los nombres comerciales

de Surlyn® (DuPont), copolímero de EEA (copolímero de etileno-acrilato de etilo), Hycar® (Goodrich), lotek® (ExxonMobil), Priex® (Solvay Engineered Polymers), AClyn® (Honeywell International), Nafion® (DuPont), y Thionic® (Uniroyal).

Los restos ionizados o ionizables de los ionómeros pueden aparecer en forma de protón o de sal. Generalmente, de 5 a 100 % de los restos ionizados del ionómero, tales como los restos carboxilato, sulfonato, fosfonato, fosfinato están neutralizados con un catión adecuado, tal como Na^+, Zn^{2+}, NH_3^+, Li^+, K^+, Ca^{2+}, Mg^{2+} o combinaciones de los mismos. Los cationes preferidos son Na^+ y Zn^{2+}.

Además de los componentes del copolímero, el ionómero puede además copolimerizarse con cualquier otro monómero insaturado además de los monómeros de olefina y ionizados descritos anteriormente. El contenido de monómero adicional del copolímero es preferentemente como máximo el 20 % en peso. Ejemplos de monómero insaturado adicional incluyen ésteres de vinilo tales como acetato de vinilo o propionato de vinilo y ésteres del ácido (met)acrílico tales como (met)acrilato de metilo, (met) acrilato de etilo, (met)acrilato de isoporpilo, (met)acrilato de n-butilo, (met) acrilato de iso-butilo o (met)acrilato de 2-etilhexilo. El ácido (met)acrílico al que se hace referencia en el presente documento significa ácido acrílico o ácido metacrílico.

1.4. Copolímero o terpolímero (agente compatibilizante)

La capa A del artículo rotomoldeado descrito en el presente documento comprende además de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, preferentemente de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero. El copolímero o terpolímero opcional comprende un monómero de etileno o estireno, un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado y, opcionalmente, un monómero de éster de (met)acrílico. Cuando está presente, el copolímero o terpolímero actúa como un compatibilizador entre el poliéster y la poliolefina polar. Si está presente el copolímero o terpolímero está presente preferentemente de 0,1 a 20 % en peso, más preferentemente de 0,1 a 15 % en peso, incluso más preferentemente de 0,5 a 10 % en peso, lo más preferentemente de 1 a 5 % en peso de la capa A, por ejemplo aproximadamente 2 %.

Preferentemente, el copolímero o terpolímero comprende:

a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o estireno, preferentemente de 50 a 99,8 % en peso,

b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

c) de 0 a 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico,

siendo la suma total de los componentes 100 % en peso.

En la realización del copolímero, este comprende preferentemente:

a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o estireno, preferentemente de 50 a 99 % en peso,

b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado, preferentemente de 1 a 50 % en peso,

siendo la suma total de los componentes 100 % en peso.

En la realización del terpolímero, este comprende preferentemente:

a) de 50 a 99,8 % en peso de un monómero de etileno o estireno,

b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

c) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero de éster met(acrílico),

la suma total de los componentes siendo 100 % en peso.

En todas las realizaciones del copolímero o terpolímero, el monómero de etileno o de estireno (a) está presente de 50 a 99,9 % en peso, preferentemente de 50 a 99,8 % en peso, más preferentemente de 60 a 99,5 % en peso, incluso más preferentemente de 65 a 99 % en peso, lo más preferentemente de 70 a 98 % en peso. En la realización del copolímero, el monómero de etileno o estireno puede estar presente de 90 a 98 % en peso.

En todas las realizaciones del copolímero o terpolímero, el monómero insaturado (b) se selecciona preferentemente de un monómero que contiene anhídrido o epóxido insaturado. Más preferentemente, el monómero insaturado (b) se selecciona de un (met) acrilato de glicidilo o anhídrido maleico, más preferentemente (met)acrilato de glicidilo. El monómero insaturado (b) está presente preferentemente de 0,1 a 40 % en peso, más preferentemente de 0,2 a 30 % en peso, aún más preferentemente de 0,3 a 20 % en peso, aún incluso más preferentemente de 0,3 a 15 % en peso y lo más preferentemente de 0,3 a 10 % en peso del copolímero o terpolímero.

El monómero éster (met)acrílico (c), si está presente, se selecciona preferentemente de los acrilatos que tienen

entre 1 y 10 átomos de carbono tales como por ejemplo (met)acrilato de metilo, (met)acrilato de etilo, (met)acrilato de n-butilo, (met)acrilato de isobutilo, (met)acrilato de 2-etilhexilo o (met)acrilato de n-octilo. Si está presente, preferentemente constituye de 0,1 a 50 % en peso del terpolímero, preferentemente de 0,5 a 40 % en peso, más preferentemente de 1 a 30 % en peso, incluso más preferentemente 2 a 25 % en peso y lo más preferentemente de 5 a 25 % en peso del terpolímero.

Los copolímeros de monómero de etileno o estireno y de un (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico pueden contener de 50 a 99 % en peso de un monómero de etileno o estireno y de 1 a 50 % en peso de un (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico, preferentemente de 90 a 98 % en peso de un monómero de etileno o estireno y del 2 al 10 % en peso de un (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico, siendo la suma total de los componentes 100 % en peso.

Los terpolímeros de un monómero de etileno o estireno, de un (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico y de un monómero de éster (met)acrílico pueden contener de 50 a 98,8 % en peso de un monómero de etileno o estireno, de 0,2 a 10 % en peso de un (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico y de 1 a 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico, siendo la suma total de los componentes 100 % del terpolímero. Preferentemente, el terpolímero puede contener de 55 a 97,7 % en peso de un monómero de etileno o estireno, de 0,3 a 8 % de un (met)acrilato de glicidilo o anhídrido maleico y de 2 a 35 % de monómero de éster (met)acrílico, siendo la suma total de los componentes 100 % del terpolímero.

Aún más preferentemente, el copolímero o terpolímero se selecciona entre copolímeros de etileno y metacrilato de glicidilo y terpolímeros de etileno o estireno, monómeros de éster acrílico y metacrilato de glicidilo o anhídrido maleico. Entre los que se pueden utilizar, por ejemplo, el copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo vendido bajo la marca Lotader®AX 8840 por Arkema Francia, el terpolímero de etileno, acrilato de etilo y anhídrido maleico vendido bajo la denominación Lotader®4700 por Arkema Francia, así como el terpolímero de monómero de estireno, ésteres de ácido acrílico y metacrilato de glicidilo vendido bajo la marca Joncryl® por BASF.

En la realización más preferida, el copolímero o terpolímero o se selecciona de un terpolímero de un monómero de etileno o estireno, ésteres de ácido acrílico y metacrilato de glicidilo. Preferentemente, el éster acrílico es acrilato de metilo. Un ejemplo de un terpolímero tal es Lotader®AX8900 vendido por Arkema Francia que comprende 68 % en peso de monómero de etileno, 8 % en peso de metacrilato de glicidilo y 24 % en peso de acrilato de metilo.

El copolímero o terpolímero, a continuación se pueden mezclar ya sea en forma seca o en la masa fundida con la poliolefina, en particular un polietileno y el poliéster, en particular, PLA, y ionómero para crear la composición requerida para la capa A.

El copolímero o terpolímero, el ionómero y el poliéster se pueden añadir uno a uno a la poliolefina y se mezclan después de cada adición o pueden ser añadidos juntos y se mezclan juntos una vez.

En una realización preferida de la capa A, los gránulos de PLA, poliolefina, ionómero y copolímero o terpolímero se pueden mezclar de acuerdo con cualquier procedimiento de mezcla conocido en la técnica, por ejemplo, con mezclador, como un mezclador Banbury o con una extrusora, preferentemente una extrusora de doble tornillo. La extrusión se lleva a cabo generalmente a una temperatura por debajo de 230 °C.

La composición para la capa A puede estar en forma de polvo o de microgránulos adecuada para el moldeo rotacional.

2 CAPA B1

En realizaciones particulares, el artículo rotomoldeado comprende una o más capas que incluyen una capa A como se describe en el presente documento y al menos una capa B1, en el que la capa B1 comprende de 50 a 100 % en peso de un poliéster, basado en el peso total de la capa B1, preferentemente en la que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de polihidroxialcanoato, poli(ácido láctico), policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas. El poliéster puede estar presente en cantidades que varían de 50 % en peso, por ejemplo que varía de 60 % en peso, por ejemplo que varía de 65 % en peso, por ejemplo que varía de 70 % en peso, por ejemplo que varía de 75 % en peso, por ejemplo que varía de 80 % en peso, por ejemplo que varía de 90 % en peso, por ejemplo que varía de 95 % en peso, por ejemplo que varía de 96 % en peso, por ejemplo que varía de 97 % en peso, por ejemplo que varía de 98 % en peso, por ejemplo que varía de 99 % en peso, por ejemplo que varía de 99,4 % en peso, por ejemplo que varía de 99,5 % en peso hasta 100 % en peso de la capa B1. En particular, el poliéster está presente preferentemente de 70 a 95 % en peso de la capa B1, más preferentemente 75 a 90 % en peso.

El poliéster presente en la capa B1 puede ser el mismo que o diferente del poliéster presente en la capa A. La descripción del poliéster presente en la capa A se aplica, *mutatis mutandis*, al poliéster en la capa B1, que puede ser el mismo que o diferente de cualquier poliéster presente en la capa A.

Lo más preferentemente, el poliéster en la capa B1 es un poli(ácido láctico) (PLA).

El poli(ácido láctico) también incluye copolímeros de ácido láctico. Por ejemplo, copolímeros de ácido láctico y

carbonato de trimetileno según la solicitud EP N.º 11167138 y copolímeros de ácido láctico y uretanos según del documento WO 2008/037772 y el Número de solicitud PCT PCT/EP2011/057988. La introducción de comonómeros al PLA aumenta la ductilidad (es decir, disminuye la fragilidad) del PLA.

Preferentemente, el PLA utilizado en la capa B1 puede ser una poli-L-lactida (PLLA), una poli-D-lactida (PDLA) y/o una mezcla de PLLA y PDLA. Por PLLA, se entiende un polímero en el que la mayoría de las unidades repetitivas son monómeros de L-lactida y por PDLA, un polímero en el que la mayoría de las unidades repetitivas son monómeros de D-lactida. También se pueden usar estereocomplejos de PLLA y PDLA, como se describe por ejemplo en el documento WO 2010/097463. Preferentemente, la polilactida utilizada es PLLA.

Preferentemente, la PLLA o la PDLA, respectivamente, tienen una pureza óptica (denominada pureza isomérica) del isómero L o D, que es mayor que 92 % en peso del PLA, preferentemente mayor que 95 % en peso. Una pureza óptica de al menos 99 % en peso es más preferida.

La PLLA usada en la capa B1 incluye por lo tanto un contenido de isómero D menor que 8 % en peso, preferentemente menor que 5 % en peso, más preferentemente menor o igual a 1 % en peso de la PLLA. Por analogía, la PDLA incluye un contenido de isómero L inferior a 8 % en peso, preferentemente menor que 5 % en peso, más preferentemente menor o igual a 1 % en peso de la PDLA.

El PLA (PLLA o PDLA) tiene preferentemente un peso molecular promedio en peso (Mw) que oscila entre 30.000 y 500.000 g/mol, más preferentemente entre 50.000 y 400.000 g/mol, incluso más preferentemente entre 70.000 y 300.000 g/mol. El peso molecular promedio en peso se mide por cromatografía por permeación en gel comparado con un poliestireno estándar en cloroformo a 30 °C. La relación del peso molecular promedio en peso (Mw) y Mn está comprendida generalmente entre 1,0 y 5,0.

El procedimiento para la preparación de PLA es bien conocido por la persona experta en la técnica. Por ejemplo, puede ser obtenido por el procedimiento descrito en los documentos WO1998/002480, WO 2010/081887, FR2843390, US5053522, US5053485 o US5117008.

En una realización, el PLA se obtiene por polimerización de una lactida, preferentemente en presencia de un compuesto de fórmula (I) en calidad de un agente co-iniciador y de transferencia de la polimerización,

$$R^1\text{-OH} \qquad (I)$$

en la que R^1 se selecciona del grupo que comprende alquiloC_{1-20}, ariloC_{6-30} y ariloC_{6-30}alquiloC_{1-20}, estando cada grupo sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados del grupo que comprende halógeno, hidroxilo y alquiloC_{1-6}. Preferentemente, R^1 se selecciona de alquiloC_{3-12}, ariloC_{6-10} y ariloC_{6-10}alquilo$_{3-12}$, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que comprende halógeno, hidroxilo y alquiloC_{1-6}; preferentemente, R^1 se selecciona de alquiloC_{3-12}, ariloC_{6-10} y ariloC_{6-10}alquilo$_{3-12}$, estando cada grupo opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes seleccionados cada uno independientemente del grupo que comprende halógeno, hidroxilo y alquiloC_{1-4}. El alcohol puede ser un poliol tal como diol, triol o alcohol polihídrico de funcionalidad superior. El alcohol puede ser derivado de la biomasa, como por ejemplo glicerol o propanodiol o cualquier otro alcohol a base de azúcar, como por ejemplo eritritol. El alcohol se puede utilizar solo o en combinación con otro alcohol.

En una realización, los ejemplos no limitativos de iniciadores incluyen 1-octanol, isopropanol, propanodiol, trimetilolpropano, 2-butanol, 3-buten-2-ol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol , 1,7-heptanodiol, alcohol bencílico, 4-bromofenol, 1,4-bencenodimetanol y alcohol (4-trifluorometil)bencílico; preferentemente, dicho compuesto de fórmula (I) se selecciona de 1-octanol, isopropanol, y 1,4-butanodiol.

La estructura del PLA puede ser de los siguientes tipos en términos de terminación de la cadena:

R-OH y R-COOH, siendo R la cadena de PLA, que puede obtenerse cuando se utiliza monoalcohol como co-iniciador,

HO-R-OH y HOOC-R-COOH que puede obtenerse utilizando diol como co-iniciador,

o OH múltiples (por ejemplo 5), que puede obtenerse cuando se utiliza triol o alcohol polihídrico de funcionalidad superior como co-iniciador.

Preferentemente, el PLA utilizado en la capa B1 tiene R-OH y R-COOH, terminación de la cadena y se obtuvo utilizando un monoalcohol como co-iniciador.

Preferentemente, el PLA utilizado en la capa B1 de la invención tiene un índice de cristalinidad (IC), tal como se mide por difracción de rayos X, de al menos 5 %. Preferentemente, el índice de cristalinidad del PLA es como máximo de 60 %.

Preferentemente, el PLA usado en la capa B1 está en forma de partículas con un tamaño medio de partícula de entre 20 µm y 2.000 µm. Sin embargo, se prefiere entre 50 y 1.000 µm y se prefiere aún más el tamaño medio de partícula de entre 100 y 800 µm. En la presente invención, por partículas se entiende “granos”, que pueden ser esféricos y/o formas ovoides, o cualquier otra forma o formas. El tamaño se corresponde con la dimensión más grande de estas partículas. En el caso de partículas esféricas, el tamaño corresponde al diámetro de estas partículas. Las partículas de PLA pueden ser obtenidas por extrusión del PLA que sale del reactor de polimerización a través de una matriz con orificios en la matriz que tienen las dimensiones correspondientes.

El PLA usado en la capa B1 puede estar en forma de microgránulos o polvos. Las partículas de PLA pueden obtenerse también por trituración/molido de los gránulos de PLA cuya dimensión es superior a 2.000 µm, por ejemplo, gránulos cuya dimensión está comprendida entre 4.000 µm y 5.000 µm. Tales gránulos de PLA se pueden obtener después de la polimerización por extrusión al pasar el PLA través de una matriz cuyas aberturas tienen las dimensiones correspondientes. En este caso, la trituración de los gránulos de PLA puede llevarse a cabo por diversos tipos de trituradores, tales como por ejemplo un molino con un disco, un molino, o un triturador electromagnético, por ejemplo, con un pistón. La molienda se puede hacer a temperatura ambiente o criogénicamente, es decir, se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre -10 y -200 °C, preferentemente entre -20 y -100 °C. La molienda criogénica permite, en particular, evitar la coloración amarillenta de los artículos obtenidos y obtener un flujo de polvo altamente molido. La molienda criogénica también hace posible la producción de un polvo sin filamentos, lo que se adapta particularmente a la aplicación del moldeo rotacional. La molienda puede llevarse a cabo bajo atmósfera inerte, es decir, en ausencia de oxígeno; por ejemplo en atmósfera de nitrógeno.

Después de la molienda, es posible medir y/o modificar la granulometría del PLA mediante el uso de tamices rotativos. Para determinar la granulometría del PLA puede utilizar un procedimiento de tamizado, por ejemplo, mediante el uso de tamices de diferentes tamaños de malla, o con un láser es decir, con un Malvern Mastersizer.

En la presente invención, se define el PLA cuyo tamaño medio de partícula se encuentra entre 20 µm y 2.000 µm, que se obtuvo de la molienda de los gránulos de PLA con dimensiones iniciales mayores de 2.000 µm como “PLA en polvo”. El PLA usado en la capa B1 puede estar en forma de polvo, o en forma de microgránulos o en forma de una mezcla de polvo y microgránulos. El polvo o microgránulos de PLA se pueden utilizar tal cual sin la adición de otros compuestos o se pueden mezclar con compuestos diferentes, cargas, agentes y/o aditivos como se ha descrito para la capa A.

En realizaciones particulares, la capa B1 comprende de 50 a 99,9 % en peso del poliéster y de 0,1 a 10 % en peso de un copolímero o terpolímero que comprende

a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,

b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

c) de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 0,1 a 30 % en peso, monómero de éster (met)acrílico.

El copolímero o terpolímero puede ser el mismo que o diferente del copolímero o terpolímero presente en la capa A. La descripción del copolímero o terpolímero presente en la capa A se aplica *mutatis mutandis* al copolímero o terpolímero de la capa B1, que puede ser el mismo que o diferente de cualquier copolímero o terpolímero presente en la capa A.

La composición de la capa B1 puede estar en forma de polvo o de microgránulos, o una mezcla de ambos, adecuada para el moldeo rotacional.

La capa B1 está preferentemente adyacente a la capa A. Las composiciones de polímero de la capa A y B1 generalmente presentan una excelente adherencia entre las dos capas rotomoldeadas.

En realizaciones particulares, el artículo rotomoldeado comprende una capa A y una capa B1.

En una realización particular, el artículo rotomoldeado puede comprender dos capas: la capa A y la capa B1, en el que:

- la capa A es la capa exterior,
- la capa B1 está adyacente a la capa A y comprende de 50 % en peso a 100 % en peso de un poliéster, preferentemente de 80 % en peso a 100 % en peso, más preferentemente de 95 % en peso a 100 % en peso.

En ciertas realizaciones, la capa B1 es la capa interior. Esto es particularmente ventajoso cuando se prevé rellenar el artículo rotomoldeado con un poliuretano. Aunque los inventores han encontrado que el poliuretano se adhiere bien particularmente bien a la capa A, el aumento del contenido de poliéster de la capa B1 permite una adherencia de espuma mejorada. Por lo tanto, en tales realizaciones, la capa A ofrece la resistencia y la protección requeridas contra la deformación del artículo, mientras que la capa B1 proporciona una adhesión mejorada a un poliuretano, tal

como una espuma de poliuretano.

3 CAPA B

En una realización, el artículo puede comprender al menos una capa B capa que comprende de 50 a 100 % en peso de una poliolefina, estando dicha capa B preferentemente adyacente a la capa A.

3.1 Poliolefina

La capa B puede comprender una poliolefina. La poliolefina está presente preferentemente en una cantidad que varía de 50 % en peso basado en el peso total de la capa B, por ejemplo que varía de 60 % en peso, por ejemplo que varía de 70 % en peso, por ejemplo que varía de 80 % en peso, por ejemplo que varía de 90 % en peso, por ejemplo que varía de 95 % en peso a 100 % en peso de la capa B o hasta 100 %, por ejemplo a 99,8 % en peso, por ejemplo hasta 99 % en peso, por ejemplo hasta 97,5 % en peso, por ejemplo hasta 97 % en peso, o por ejemplo hasta 95 % en peso % de la capa B. lisel

La poliolefina puede ser la misma que o diferente de la poliolefina presente en la capa A.

La poliolefina se puede seleccionar de partir de polietileno, polipropileno, polibuteno o polihexeno.

Preferentemente, la poliolefina es polietileno. La descripción del polietileno presente en la capa A se aplica *mutatis mutandis* a la del polietileno de la capa B, que puede ser el mismo que o diferente de cualquier polietileno presente en la capa A.

La composición de la capa B puede estar en forma de polvo o de microgránulos, adecuada para el moldeo rotacional. Cuando está presente el agente de expansión químico opcional y se usan microgránulos, la poliolefina y el agente de expansión químico se pueden mezclar preferentemente en lugar de mezclarse en seco.

3.2 La poliolefina opcionalmente espumada - agentes de expansión químicos

Opcionalmente, la capa B es una capa de poliolefina espumada. Con el fin de espumar la poliolefina se puede incluir un agente de expansión químico en la capa B, que hace que la poliolefina espume en las condiciones apropiadas en presencia de un gas de expansión en el molde durante el moldeo rotacional. La etapa de expansión química cumple generalmente varios requisitos:

- el intervalo de temperatura de descomposición del agente de expansión es compatible con la temperatura de procesamiento de la poliolefina;
- la liberación del gas de expansión se produce dentro de un intervalo de temperatura definido de aproximadamente 10 °C y es controlable durante el procedimiento;
- la descomposición no es autocatalizada con el fin de evitar el sobrecalentamiento;
- el gas de expansión es químicamente inerte, tal como preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono y agua;
- el agente de expansión químico se incorpora de forma homogénea y sencilla y es compatible con el polietileno.

Durante el procedimiento de formación de espuma, a temperaturas elevadas, los agentes de expansión químicos sufren reacciones químicas que liberan gas, típicamente N_2, CO, CO_2 y NH_3 y agua.

Los agentes químicos que se pueden utilizar en la presente invención pueden funcionar según tres procedimientos principales:

Reacción irreversible: AB --> C + gas. Se pueden seleccionar del grupo que comprende compuestos azoicos, derivados de hidrazina, semicarbazidas, tetrazoles y compuestos nitrosos.

Reacciones de equilibrio: AB <---> C + gas. Se pueden seleccionar del grupo que comprende bicarbonatos y carbonatos.

Combinación de compuestos que liberan gases como resultado de sus interacciones químicas: A + BG --> AB + gas.

Los agentes de expansión químicos pueden ser:

Exotérmicos, tales como por ejemplo azodicarbonamida (AZ) o 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonilhidrazida) (OB); o

Endotérmicos, como por ejemplo bicarbonato de sodio (SB).

Los agentes de expansión químicos adecuados incluyen:

Agentes de expansión químicos orgánicos:

Compuestos azo tales como, por ejemplo, la azodicarbonamida se descompone a un intervalo de temperatura de 160-215 °C y liberan aproximadamente 220 ml/g de gas, sobre todo N_2, CO, CO_2, NH_3 y agua.

Hidrazidas tales como por ejemplo 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonilhidrazida) (Genitron®OB de LANXESS). Esta se descompone en un intervalo de temperatura de 140 a 160 °C y libera 120 a 140 ml/g de gas, en su mayoría N_2 y H_2O. Este tipo de agente es particularmente preferido ya que es exotérmico y libera solo gases neutros.

Otros ejemplos incluyen azodicarbonamida modificada, es decir, azodicarbonamida modificada con óxido de zinc, carbonato de calcio o similares, para reducir la temperatura de descomposición, 5-feniltetrazol, dinitrosopentametilen tetramina, azobisisobutironitrilo, diazoaminobenceno, oxibis(bencenosulfonilhidrazida) y similares.

Agentes de expansión químicos inorgánicos:

Carbonatos tales como por ejemplo bicarbonato de sodio $NaHCO_3$. Se descompone en un intervalo de temperatura de 150 a 230 °C y libera 140-230 ml/g de gas, principalmente CO_2 y H_2O.

Otros ejemplos incluyen borohidruro de sodio, carbonato de amonio y bicarbonato de sodio modificado, es decir, bicarbonato de sodio modificado con un donante de protones tal como el ácido cítrico, y similares.

La cantidad de agente de expansión añadido a la poliolefina puede ser de al menos 0,2 % en peso basado en el peso total de la capa B, preferentemente de al menos 1 % en peso. Es de a lo sumo 5 % en peso, preferentemente de a lo sumo 3 % en peso. La cantidad más preferida es de alrededor de 2,5 % en peso. El agente de expansión químico se descompone totalmente durante la formación de la espuma.

3.3 Preparación de la capa de poliolefina opcionalmente espumada B

La capa de poliolefina espumada se puede preparar por técnicas estándar con uno o más agentes de expansión químicos. El agente de expansión químico se puede incorporar en la poliolefina para formar una mezcla. La mezcla se puede preparar por extrusión de la poliolefina o bien con una mezcla madre que comprende el agente de expansión químico o directamente con el agente de expansión. En ambos casos, se prefiere que la temperatura de extrusión se mantenga por encima de la temperatura de fusión de la poliolefina, pero por debajo del intervalo de temperatura de descomposición del agente(s) de expansión químico. La masa fundida se puede pasar a través de una boquilla adecuada, tal como se utiliza con un granulador, para obtener la resina granulada.

Como alternativa, y preferentemente, la poliolefina puede ser mezclado en seco con el agente(s) de expansión químico en introducida directamente en el molde durante el ciclo de moldeo rotacional. La mezcla en seco se ve favorecida por la mezcla del agente de expansión químico con la poliolefina, debido a que la mezcla tiene que llevarse a cabo por debajo de la temperatura de descomposición del agente de expansión químico.

Si bien no es necesario, en la poliolefina también se pueden incluir aditivos que actúan controlando o modificando el tamaño de celda de la espuma o la densidad de la espuma o modificando/controlando la temperatura de activador o la velocidad de descomposición del agente de expansión químico. Aditivos útiles de este tipo incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de zinc, talco, estearato de calcio, nanocompuestos y similares. Cuando están presentes, la cantidad de estos aditivos varía generalmentede aproximadamente 0,01 % en peso a 1 % en peso (porcentaje en peso), basado en el peso de la capa de poliolefina espumada.

La densidad preferida de la capa de espuma es de entre 100 y 200 kg/m^3.

El espesor preferido de la capa de espuma puede varian 10 a 500 mm, preferentemente de 100 a 200 mm, de acuerdo con el uso deseado del artículo rotomoldeado.

3.4 Otros componentes opcionales

En otra realización, la capa B también puede comprender otros componentes además de la poliolefina. Por ejemplo, puede comprender:

- de 50 a 99,5 % en peso, preferentemente 60 a 99,4 % en peso, de la poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
- de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 0,5 a 50 % en peso, más preferentemente de 0,5 a 30 % en peso, de un poliéster (preferentemente PLA), que puede ser diferente del poliéster de la capa A,
- de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0,1 a 15 % en peso, de un copolímero o terpolímero, que puede ser diferente del copolímero o terpolímero de la capa A, que comprende:

  a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,

b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,

c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster(met) acrílico.

La descripción del poliéster (apartado 1.2 anterior) y el copolímero o terpolímero (sección 1.4) presente en la capa A se aplica *mutatis mutandis* a la capa B. El poliéster opcional (preferentemente PLA) y el copolímero o terpolímero opcional puede ser el mismo que o diferente de los presentes en la capa A.

Por lo tanto, la capa B puede ser la mismo que o diferente de la capa A.

4 CAPA C

El artículo puede comprender además una capa C que comprende además de 50 a 100 % en peso de una poliolefina. La poliolefina puede ser diferente de la poliolefina de la capa A.

4.1 Poliolefina

La capa C está preferentemente adyacente a la capa B. En una realización particular, la capa C está adyacente a la capa B si está presente, la cual está adyacente a la capa A. En este caso, la capa A es preferentemente la exterior, la capa B opcional es la capa intermedia y la capa C es la capa interna. La capa C puede ser la mismo que o diferente de la capa A.

La capa C comprende una poliolefina. La poliolefina está presente preferentemente en una cantidad que varía de 50 % en peso basado en el peso total de la capa C, por ejemplo que varía de 60 % en peso, por ejemplo que varía de 70 % en peso, por ejemplo que varía de 80 % en peso, por ejemplo que varía de 90 % en peso, por ejemplo que varía de 95 % en peso, hasta 100 % en peso de la capa C, o hasta 100 %, por ejemplo hasta 99,8 % en peso, por ejemplo hasta 99 % en peso, por ejemplo hasta 97,5 % en peso, por ejemplo hasta 97 % en peso, o por ejemplo hasta 95 % en peso de la capa C.

La poliolefina puede ser la misma que o diferente de la poliolefina presente en la capa A.

La poliolefina puede seleccionarse de polietileno, polipropileno, polibuteno o polihexeno.

Preferentemente, la poliolefina es polietileno. La descripción del polietileno presente en la capa A se aplica *mutatis mutandis* a la del polietileno de la capa C, el cual puede ser el mismo que o diferente de cualquier polietileno presente en la capa A.

La composición de la capa C puede estar en forma de polvo o de microgránulos, adecuada para el moldeo rotacional.

4.2 Otros componentes opcionales

En otra realización, particularmente cuando la capa C es la interior, la capa C puede comprender también otros componentes, además de la poliolefina. Por ejemplo, puede comprender:

- de 50 a 99,5 % en peso, preferentemente de 60 a 99,4 % en peso, de la poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
- de 0 a 50 % en peso, preferentemente de 0,5 a 50 % en peso, más preferentemente de 0,5 a 30 % en peso, de un poliéster (preferentemente PLA), que puede ser diferente del poliéster de la capa A,
- de 0 a 20 % en peso, preferentemente de 0,1 a 15 % en peso, de un copolímero o terpolímero, que puede ser diferente del copolímero o terpolímero de la capa A, que comprende:

  a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno

  b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado

  c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico

La descripción del poliéster (apartado 1.2 anterior) y el copolímero o terpolímero (sección 1.4) presente en la capa A se aplica, *mutatis mutandis*, a la capa C. El poliéster opcional (preferentemente PLA) y el copolímero o terpolímero opcional puede ser el mismo que o diferente de los presentes en la capa A. Por lo tanto, la capa C puede ser igual o diferente a la capa A.

5 EL PROCEDIMIENTO DE ROTOMOLDEO

El artículo rotomoldeado de acuerdo con la invención comprende al menos una capa, a saber, la capa A. El artículo puede ser un artículo mono-capa que tiene solo una capa A, o puede ser un artículo rotomoldeado de dos capas o tres capas.

De acuerdo con la invención, el artículo puede comprender además una capa B1 y/o B, preferentemente adyacente a la capa A. Además, una tercera capa, la capa C, puede estar presentes, preferentemente adyacente a la capa B.

El moldeo rotacional es un procedimiento bien conocido para el experto en la técnica. Los diversos procedimientos de moldeo rotacional comprenden normalmente las siguientes etapas:

a) cargar el molde,

b) rotar el molde,

c) calentar el molde,

d) enfriar y

e) extraer el molde.

El molde puede estar hecho de cualquier material conocido en la técnica para tal propósito. Por ejemplo, el molde puede ser un molde de aluminio o un molde de teflón. Los moldes de teflón se prefieren para evitar cualquier adhesión al molde debido a la menor contracción y deformación de acuerdo con el artículo de la invención.

La rotación del molde se lleva a cabo generalmente en torno a dos ejes perpendiculares.

La cantidad de polvo y/o de microgránulos introducidos en el molde depende del tamaño del artículo y del espesor de pared deseado.

La etapa de calentamiento (c) del molde se produce simultáneamente con la rotación del molde en la etapa (b).

En una realización, la etapa de calentamiento puede llevarse a cabo en un horno o por elementos de calentamiento eléctrico. En otra realización preferida el calentamiento puede llevarse a cabo con un molde calentado por una camisa de calentamiento llena de aceite, como por ejemplo en la máquina de rotomoldeo Leonardo® de Persico®. La temperatura de calentamiento del horno, elementos de calentamiento eléctrico o de aceite puede variar de 150 hasta 350 °C. Generalmente se utiliza una temperatura de al menos de 10 °C más, preferentemente al menos 20 °C más, lo más preferentemente al menos 30 °C más en comparación con el punto de fusión que se desea para el moldeo. Una temperatura de calentamiento que oscila entre 180 y 270 °C se utiliza preferentemente. En otra realización, el calentamiento también puede llevarse a cabo por microondas.

La duración del moldeo varía de acuerdo con las dimensiones y el espesor del artículo rotomoldeado y puede estar en el intervalo de 5 a 600 minutos.

La duración y el momento de la etapa de enfriamiento depende de la instalación, de las dimensiones del artículo a ser moldeado y del tipo de artículo que se desea obtener. Como se ha mencionado anteriormente, es posible enfriar el molde y/o el artículo contenido en el molde. Para enfriar el molde desde el exterior, se puede usar aire a temperatura ambiente, agua entre 5 y 25 °C o aceite entre 5 y 80 °C. Para enfriar el artículo desde el interior del molde, se puede inyectar aire y/o gas inerte, tal como nitrógeno y/o aspersión de agua (como una niebla) en el interior del molde, por ejemplo a una temperatura de 25 °C. El tiempo de enfriamiento generalmente varía entre 5 y 500 minutos, dependiendo del grosor del artículo rotomoldeado y el procedimiento utilizado para la refrigeración. Cuando el artículo tiene un espesor de más de 10 mm, el molde debe ser preferentemente enfriado tanto desde el interior del molde como desde el exterior, preferentemente utilizando gas Ar o inerte, tal como nitrógeno o un chorro de agua (niebla).

De acuerdo con un modo de realización, el enfriamiento del molde y/o artículo obtenido se realizan en una sola etapa hasta una temperatura que oscila entre la temperatura ambiente y una temperatura inferior a 100 °C se obtiene.

A continuación, el artículo se extrae del molde.

El moldeo rotacional se puede llevar a cabo bajo gas inerte en ausencia de oxígeno. Para ello, se puede añadir por ejemplo en el molde un compuesto que libera dióxido de carbono, tal como hielo seco. Esto puede hacerse, por ejemplo, junto con el polvo o gránulos de los diferentes componentes. El hielo seco genera dióxido de carbono durante las etapas de calentamiento y rotación del procedimiento de moldeo. También se puede purgar el molde con un gas inerte, tal como nitrógeno, mediante la inyección de nitrógeno después de cerrar el molde.

Las paredes de los artículos pueden comprender una o más capas sucesivas, teniendo al menos la capa A como se reivindica. Por tanto, es posible fabricar artículos con paredes que comprenden, por ejemplos dos o tres capas, por ejemplo, que tienen opcionalmente una capa B1, y/o una capa B y/o una capa C. En una realización, la capa B puede estar espumada.

En una realización particular, la capa A es la capa exterior, la capa B1 es la capa interior.

En una realización particular, la capa A es la capa exterior, la capa B es la capa intermedia y la capa B1 es la capa interior.

En una realización particular, la capa A es la capa exterior, la capa B es la capa intermedia y la capa C es la capa interior. En esta realización particular, la capa C puede comprender además un poliéster y opcionalmente un copolímero o terpolímero de acuerdo con las mismas definiciones que en la capa A. La capa C puede ser igual o diferente de la capa A.

En otra realización, la capa A es la capa intermedia adyacente a las capas B y C, en las que las capas B y C son o bien las capas exteriores o interiores, respectivamente. Las capas B y C pueden ser iguales o diferentes en esta realización.

Hay varios procedimientos conocidos para la fabricación de artículos rotomoldeados de capas múltiples: por introducción manual de los materiales durante el ciclo de rotomoldeo o mediante el uso de una caja de descarga o por un sistema de un solo disparo en el que cada capa tiene una temperatura de fusión diferente y se introduce en el molde juntos.

La adición manual consiste en mover el molde del horno, retirar un tubo de ventilación o tapón que crea una abertura en la parte y la adición de más material usando un embudo o varita. Esta operación debe repetirse para cada capa adicional.

Una caja descarga contiene generalmente el material para una capa determinada y es un recipiente aislado que contiene material hasta que se libera en el momento adecuado durante el ciclo. La señal para la liberación del material normalmente se transmite como un pulso de presión a través de la línea aérea a través del brazo de la máquina. El aislamiento se mantiene frío para evitar que el material dentro de la caja se funda.

En cualquiera de estos dos procedimientos, hay dos factores, que son conocidos para el experto en aplicaciones de rotomoldeo de capas múltiples:

i. la temperatura a la que se añade la capa posterior para la determinación del espesor de la pared de la piel anterior formada y hasta qué grado quedan bien unidas las dos capas;

ii. el tiempo transcurrido antes de la adición de la capa posterior de material para evitar el hundimiento.

Es posible controlar estos disminuyendo el índice de fusión de la primera capa y/o mediante la reducción de la temperatura de inyección de la siguiente capa y/o por enfriamiento del molde un poco antes de la inyección de la capa siguiente.

El tiempo de ciclo necesario para producir artículos rotomoldeados de múltiples capas depende del número de capas y de la masa inyectada para cada capa.

La presente invención también describe un procedimiento para el rotomoldeo de los artículos según la invención para una o más capas que comprende las etapas de (en ningún orden en particular) de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto:

a) alimentar la composición para la capa A) en un molde;

b) colocar el molde lleno en un horno precalentado;

c) hacer girar el molde lleno alrededor de dos ejes perpendiculares;

d) alimentar opcionalmente la composición para la capa B1, seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);

e) alimentar opcionalmente la composición para la capa B, opcionalmente con un agente de expansión químico y un gas de expansión para preparar una capa de espuma B, seguido por la repetición de las etapas (b) y (c);

f) alimentar opcionalmente la composición para la capa C), seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);

g) alimentar opcionalmente capas adicionales deseadas, seguida cada adición de la repetición de las etapas (b) y (c).

h) enfriar y recuperar el artículo rotomoldeado.

Preferentemente, el procedimiento se lleva a cabo en el orden descrito.

El momento en que la temperatura dentro del molde alcanza la temperatura de fusión de la composición para la capa A, se puede utilizar para determinar el punto de inyección de la capa de B1 y/o B:

La composición para la capa B1 (si es adyacente a la capa A) que comprende poliéster puede inyectarse tan pronto como o justo antes de que se alcance la primera temperatura de fusión.

La composición para la capa B (si es adyacente a la capa A) que comprende poliolefina (y opcionalmente un agente de expansión químico) se inyecta tan pronto como o justo antes de que se alcance la primera temperatura de fusión. La composición para la capa B se inyecta preferentemente a una temperatura del aire interna situado entre 125 y 160 °C.

El momento en que la temperatura dentro del molde alcanza la temperatura de fusión de la composición para la capa B, se puede utilizar para determinar el punto de inyección de la capa C. La composición para la capa C se inyecta tan pronto como o justo antes de que se alcance la segunda temperatura de fusión. La composición para la capa C se inyecta a una temperatura del aire interno de entre 125 y 160 °C. La temperatura del aire interno debe ser compatible con la temperatura y es preferentemente de a lo sumo 170 °C durante todo el tiempo de ciclo.

Los artículos obtenidos por moldeo rotacional son partes generalmente huecas sin líneas de soldadura, como por ejemplo, piezas estructurales, tanques, tambores, contenedores, cubas, bidones, latas, cisternas, cajas, parachoques, muebles (bañeras), piezas de automóviles, tales como puertas de automóviles, carrocerías de automóviles y asientos de automóviles, equipo náutico y acuático, boyas, flotadores, piezas de avión, tablas, tablones y juntas. El artículo rotomoldeado se selecciona preferentemente del grupo que comprende piezas de automóviles. Entre las piezas de automóviles, se puede por ejemplo citar la carrocería del coche y la puerta del coche y los componentes interiores tales como el panel de instrumentos y los tiradores de las puertas.

Estos artículos pueden tener una o más aberturas y/o insertos de plástico o de metal y/o puntos de contacto que refuerzan las uniones o puentes entre dos superficies dentro del artículo.

Los artículos obtenidos por el procedimiento de moldeo por rotación de acuerdo con la invención no tienen puntos débiles. Muestran características homogéneas, como por ejemplo un grosor uniforme de las paredes, así como un buen aspecto superficial tanto interna como externamente, sin sufrir deformaciones, burbujas u otros defectos. Además, las composiciones para su uso en el presente procedimiento no presentan ningún comportamiento de combado durante el procedimiento de rotomoldeo.

En particular, los artículos obtenidos tienen muy poca contracción y alabeo. Además, la presencia del copolímero o terpolímero (agente compatibilizante) aumenta la resistencia al impacto del artículo. Además, la presencia del ionómero aumenta la resistencia a la hidrólisis del poliéster tal como PLA presente en los artículos, y por lo tanto previene y/o se ralentiza la degradación del artículo.

Hay que señalar que cuando la capa A es la capa exterior, estos se pueden pintar muy fácilmente debido a la alta tensión superficial debido a la presencia de poliéster.

6 RELLENO CON POLIURETANO

Los artículos obtenidos por moldeo rotacional son generalmente piezas huecas sin ningún tipo de líneas de soldadura. Al ser huecos, los artículos rotomoldeados de acuerdo con la presente invención comprenden generalmente una o más cavidades. En una realización, se pueden obtener mejores propiedades de aislamiento o estructurales rellenando estas cavidades con un poliuretano (PU), tal como una espuma de poliuretano.

Los inventores sorprendentemente encontraron que los artículos rotomoldeados de acuerdo con la presente invención, la adhesión entre la pared interior del artículo y una espuma de PU es excelente.

Por consiguiente, en realizaciones particulares, los presentes artículos rotomoldeados comprenden al menos una cavidad que preferentemente se llena con un poliuretano, tal como una espuma de poliuretano.

Las espumas de poliuretano pueden mejorar en gran medida las propiedades estructurales y aislantes del artículo rotomoldeado, sin añadir mucho peso al artículo. La espuma de PU puede ser una espuma de PU rígida, semi-rígida o blanda. Se prefieren espumas de poliuretano rígidas para mejorar las propiedades estructurales del artículo rotomoldeado. Las propiedades de suavidad y elasticidad de las espumas de poliuretano dependen de la elección de los monómeros de poliol e isocianato, ya que los monómeros de poliol proporcionan generalmente dominios blandos, y los monómeros de isocianato forman dominios más duros.

El tipo de polímero PU comprendido por la espuma de PU no es crítico para la presente invención. El polímero de PU puede prepararse por introducción en el artículo rotomoldeado de una composición formadora de PU como se describe a continuación.

El relleno con espuma de PU se puede obtener mediante la introducción de una composición formadora de PU en una o más cavidades del artículo rotomoldeado.

En general, una composición de formación de PU de este tipo comprende:

al menos un compuesto de isocianato, en lo sucesivo denominado también “monómero de isocianato” y
al menos un poliol, en lo sucesivo denominado también “monómero de poliol”.

Los monómeros de isocianato adecuados incluyen poliisocianatos, tales como diisocianatos y/o triisocianatos. Los

poliisocianatos pueden ser poliisocianatos alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, generalmente del tipo R^2-$(NCO)_x$ siendo x al menos 2 y siendo R^2 un grupo aromático, alifático o aromático/alifático combinado. Ejemplos de R^2 son difenilmetano, tolueno, diciclohexilmetano, hexametileno o grupos que proporcionan un poliisocianato similar.

Ejemplos no limitativos de poliisocianatos adecuados son difenilmetano diisocianato (MDI) - isocianatos tipo en la forma de sus isómeros 2,4'-, 2,2'- y 4,4' y mezclas de los mismos (también referido como MDI puro) , las mezclas de difenilmetano diisocianatos (MDI) y oligómeros de los mismos (conocidos en la técnica como MDO "crudo" o polimérico) y los productos de reacción de poliisocianatos (por ejemplo, poliisocianatos descritos más arriba), con componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos con isocianato que forman poliisocianatos poliméricos o los denominados prepolímeros. Otros ejemplos son tolileno diisocianato (también conocido como tolueno diisocianato y referido como TDI), tal como 2,4 TDI y 2,6 TDI en cualquier mezcla de isómeros adecuados, hexametilen diisocianato (HMDI o HDI), isoforona diisocianato (IPDI), butilen diisocianato, trimetilhexametilen diisocianato, di(isocianatociclohexil)metano, por ejemplo, 4,4'-diisocianatodiciclohexilmetano (H12MDI), isocianatometil-1,8-octano-diisocianato y tetrametilxilen diisocianato (TMXDI), 1,5-naftalen diisocianato (NDI), p-fenileno (PPDI), 1,4-ciclohexan diisocianato (CDI), tolidin diisocianato (TODI), cualquier mezcla apropiada de estos poliisocianatos y cualquier mezcla adecuada de uno o más de estos poliisocianatos con poliisocianatos de tipo MDI.

El poliuretano se prepara generalmente por reacción de un monómero de isocianato con uno o más monómeros de poliol. Monómeros de poliol adecuados incluyen un poliéster terminado en hidroxilo (poliéster polioles), un poliéter terminado en hidroxilo (poliéter polioles), un policarbonato terminado en hidroxilo, o una mezcla de los mismos. En realizaciones particulares, los monómeros de poliol comprenden uno o más monómeros seleccionados del grupo que comprende un poliéter diol, un poliéter triol, un poliéster diol y un poliéster triol.

Los poliéster polioles pueden ser generalmente un poliéster lineal, y pueden tener un peso molecular medio (Mn) de aproximadamente 500 a 10.000. El peso molecular puede determinarse por ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los polímeros pueden ser producidos por (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante la reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Se prefieren las relaciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol a ácido a fin de obtener cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Los intermedios de poliéster adecuados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona generalmente compuesta de caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos dicarboxílicos adecuados que se pueden utilizar solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico y similares. Los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares, también se pueden utilizar. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un poliéster deseable intermedio pueden ser alifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos, y tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, decametilen glicol, dodecametilen glicol y similares.

Los poliéter polioles se pueden derivar de un diol o poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un alquilo diol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileno que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, generalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un poliéter con funcionalidad hidroxilo puede producirse haciendo reaccionar primero propilenglicol con óxido de propileno seguido por reacción subsiguiente con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y por lo tanto se prefieren. Poliéter polioles comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que ha reaccionado con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que ha reaccionado con propilenglicol, poli(tetrametil glicol) (PTMG) que comprende agua que ha reaccionado con tetrahidrofurano (THF). Los poliéter polioles demás incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileno y pueden incluir, por ejemplo, aducto de etilendiamina que comprende el producto de reacción de etilendiamina y óxido de propileno, aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter polioles de tipo poliamida similares. Los copoliéteres también pueden utilizarse en la presente invención. Copoliéteres típicos incluyen el producto de reacción de glicerol y óxido de etileno o de glicerol y óxido de propileno.

Los intermedios de policarbonato terminados en hidroxilo se pueden preparar por reacción de un glicol con un carbonato. El documento US 4131731 desvela policarbonatos terminados en hidroxilo y su preparación. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan a partir de dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono y de polioxialquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles adecuados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como butanodiol-1,4, pentanodiol-1,4, neopentilglicol, hexanodiol-1,6, 2,2,4-trimetilhexandion-1,6, decanodiol-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado, diolelilglicol hidrogenado y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodiol-1,3, dimetilolciclohexano-1,4 glicoles, ciclohexanodiol-1,4,

dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles utilizados en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado.

Ejemplos no limitativos de carbonatos adecuados para su uso en el presente documento incluyen carbonato de etileno, carbonato de trimetileno, carbonato de tetrametileno, carbonato de 1,2-propileno, carbonato de 1,2-butileno, carbonato de 2,3-butileno, carbonato de 1,2-etileno, carbonato de 1,3-pentileno, carbonato de 1,4-pentileno, carbonato de 2,3-pentileno y carbonato de 2,4-pentileno.

También son adecuados en el presente documento carbonatos de dialquilo, carbonatos cicloalifáticos y diarilcarbonatos. Los carbonatos de dialquilo pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y ejemplos específicos de los mismos son carbonato de dietilo y carbonato de dipropilo. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos dicicloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica y puede haber una o dos de tales estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser alquilo o arilo. Por otro lado, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Los ejemplos preferidos de diarilcarbonatos, que pueden contenerde 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son carbonato de difenilo, carbonato de ditolilo y carbonato de dinaftilo.

La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferentemente un carbonato de alquileno en el intervalo molar de 10:1 a 1:10, pero preferentemente de 3:1 a 1:3 a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión en el intervalo de 0,1 a 300 mm de Hg en la presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, a la vez que se produce la eliminación de glicoles de bajo punto de ebullición por destilación.

En realizaciones particulares, la composición formadora de PU puede comprender uno o más poliéter dioles o trioles. La elección del monómero de poliol puede depender de las especificaciones requeridas del artículo relleno con PU rotomoldeado. Por ejemplo, los poliéteres generalmente proporcionan una mayor resistencia bacteriana y fúngica, son más fáciles de procesar (debido a la viscosidad más baja), y tienen un costo más bajo, en comparación con los poliésteres. Por otro lado, los poliésteres pueden proporcionar una mejor resistencia al desgaste; propiedades para soportar carga; propiedades de envejecimiento por calor; reactividad; y estabilidad frente al oxígeno, ozono y UV. Además, los poliésteres pueden hincharse menos en los aceites, grasas y disolventes.

La composición formadora de PU puede comprender además uno o más extensores de cadena, todos los cuales son bien conocidos para los expertos en la técnica. Ejemplos no limitativos de extensoress de cadena adecuados son glicoles alifáticos inferiores o de cadena corta que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,3-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,4-ciclohexanodimetanol, hidroquinona di(hidroxietil)éter, neopentilglicol y similares.

En realizaciones particulares, la formulación de PU puede comprender uno o más catalizadores, por ejemplo seleccionados del grupo que comprende una amina terciaria, tal como bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilendiamina, dimetilciclohexilamina o dimetiletanolamina y un compuesto de organoestaño, tal como dilaurato de dibutilestaño, mercapturo de dioctilestaño u óxido de dibutilestaño.

En ciertas realizaciones, la composición formadora de PU puede comprender una o más cargas minerales, tales como ciertos óxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, hidróxidos de óxidos mixtos, carbonatos de hidróxido de óxido, silicatos de hidróxido, o boratos de hidróxido, o una mezcla de estas sustancias. A modo de ejemplo, puede hacerse uso de óxido de calcio, óxido de aluminio, óxido de manganeso, óxido de estaño, boehmita, dihidrotalcita, hidrocalumita, o carbonato de calcio.

En ciertas realizaciones, la composición formadora de PU puede comprender uno o más estabilizantes de la espuma. Los estabilizantes de la espuma son sustancias que promueven la formación de una estructura celular regular durante la formación de espuma. Ejemplos de estabilizantes de la espuma no limitativos son estabilizadores de la espuma que comprende silicona tales como copolímeros de siloxano-oxalquileno u otros organopolisiloxanos, productos de alcoxilación de alcoholes grasos, alcoholes oxo, aminas grasas, alquilfenoles, dialquilfenoles, alquilcresoles, alquilresorcinol, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol A alquilado y poli(alcohol vinílico).

La composición formadora de PU puede comprender además uno o más disolventes, como es conocido por la persona experta en la técnica.

El poliuretano se produce generalmente a partir del monómero de poliol anteriormente mencionado, preferentemente poliéter, que se hace reaccionar adicionalmente con un monómero de isocianato, preferentemente un diisocianato, junto con uno o más aditivos seleccionados de un extensor de cadena, un catalizador, un estabilizador de espuma, una carga, un tinte, un pigmento, un retardador de llama, un antioxidante, un fungicida y un biocida.

Las espumas se pueden producir mediante el uso de productos químicos o agentes de expansión inertes mientras que se realizan las reacciones anteriores o mediante el uso de un gas con el fin de crear una espuma durante estas reacciones. Un agente de expansión químico particularmente adecuado es el agua. El agua puede reaccionar con

grupos funcionales isocianato, liberando de esta manera dióxido de carbono, que puede actuar como gas de expansión. Por consiguiente, en realizaciones particulares, la composición de formación de PU comprende agua.

La cantidad de agente de expansión presente en la mezcla de formación de PU influye en la densidad de la espuma PU formada por la composición de formación de PU.

7 RECUBRIMIENTO DEL ARTÍCULO ROTOMOLEADO

Los inventores han encontrado que los artículos rotomoldeados de la invención son fáciles de recubrir o pintar. Sorprendentemente, los inventores encontraron además que los artículos rotomoldeados se pueden recubrir tan pronto como se desmoldean los artículos, sin ningún tratamiento de la superficie.

Los artículos rotomoldeados descritos en el presente documento pueden ser recubiertos con diversos fines, por ejemplo por razones estéticas, para proporcionar propiedades ignífugas, para proporcionar propiedades hidrófilas o hidrófobas, para proteger la superficie contra la luz UV, arañazos, calor, etc.

En realizaciones particulares, el artículo rotomoldeado descrito en el presente documento está pintado. Pinturas adecuadas que proporcionan buenos resultados incluyen pinturas a base de poliuretano, pinturas a base de epoxi y pinturas a base de nitrocelulosa, pinturas acrílicas y pinturas alquídicas. En realizaciones preferidas, la pintura se selecciona del grupo que comprende pinturas a base de poliuretano, pinturas a base de epoxi y pinturas a base de nitrocelulosa. La adherencia de la pintura se puso a prueba mediante una prueba de corte transversal según la norma NF EN ISO 2409.

En realizaciones particulares, el artículo está pintado o recubierto con una sustancia retardante de la llama, por ejemplo, una pintura o barniz retardante de la llama. En realizaciones particulares, los artículos pueden comprender un recubrimiento retardante de la llama, en el que dicho recubrimiento comprende preferentemente una o más sustancias intumescentes, es decir, sustancias que se hinchan como resultado de la exposición al calor, lo que aumenta el volumen y disminuye la densidad, proporcionando de esta manera un protección pasiva frente al fuego. Ejemplos de sustancias intumescentes incluyen silicatos de sodio y materiales que comprenden una cantidad significativa de hidratos.

En ciertas realizaciones, el artículo rotomoldeado está recubierto con una capa de acabado. Los ejemplos no limitativos de materiales de acabado incluyen una resina de poliéster, una resina de amino o de poliéster insaturado pre-acelerada isoftálico tal como Polycor iso PA F a partir de compuestos de CCP, o combinaciones de los mismos. Tales artículos pueden ser piezas de automóviles, piezas de barco, o similares.

Los recubrimientos descritos en el presente documento pueden aplicarse mediante cualquier técnica de recubrimiento adecuada, incluyendo pero sin limitarse a recubrimiento por pulverización y recubrimiento por inmersión.

La invención se ilustrará ahora por los ejemplos siguientes, no limitativos de realizaciones particulares de la invención.

Ejemplos

Procedimientos analíticos

1. Determinación de la pureza óptica del PLA

En los ejemplos que siguen, la determinación de la pureza óptica o isomérica del PLA se realiza por el procedimiento enzimático. El principio del procedimiento es el siguiente: los iones L-lactato y D-lactato se oxidan en piruvato, respectivamente, por las enzimas L-lactato deshidrogenasa y D-lactato deshidrogenasa usando el dinucleótido de nicotinamida y adenina (NAD) como coenzima. Para forzar la reacción en la dirección de la formación de piruvato, es necesario atrapar este compuesto por reacción con hidrazina. El aumento de densidad óptica a 340 nm es proporcional a la cantidad de L-lactato o D-lactato presente en la muestra.

Las muestras de PLA se prepararon mezclando 25 ml de hidróxido de sodio (1 mol/l) con 0,6 g de PLA. La solución se calentó a reflujo durante 8 horas y después se enfrió. Después, la solución se neutralizó a pH 7 utilizando una solución de ácido clorhídrico (1 mol/l), a continuación, se añadió suficiente agua desionizada para obtener 200 ml de solución.

Las muestras se analizaron entonces en un analizador de Vital Scientific Selectra Junior utilizado para la determinación del isómero L de la poli-L-lactida, el kit denominado “ácido L-láctico 5260” comercializado por la compañía Scil se usó para la determinación en el D isómero de la poli-D-lactida, se usó el kit denominado “ácido L-láctico 5240” comercializado por la empresa Scil. Durante el análisis, se utilizó un espacio en blanco reactivo y una solución de calibración denominada “Scil 5460”.

2. Determinación del peso molecular del PLA

En los ejemplos que siguen, la medición del peso molecular se lleva a cabo a 30 °C mediante el uso de un cromatógrafo líquido WATERS 610. Se preparó una solución del polímero en cloroformo a una concentración de 1 mg/ml. Se inyectan 100 µl de esta solución a través de un filtro que tiene poros de 0,2 micras de diámetro, en la columna del cromatógrafo a 30 °C. El peso molecular se da sobre la base del tiempo de retención en la columna. Una de las muestras se utiliza como la referencia utilizando muestras de poliestireno estándar y una curva de calibración universal.

Ejemplo 1

Resinas usadas en los ejemplos

Se utilizaron las resinas identificadas a continuación:

Poliolefina

Como la poliolefina, se utilizó una resina de polietileno, más particularmente M4041UV® de Total Petrochemicals. Los polvos de polietileno blanco se obtuvieron después de moler los gránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,940 g/cm^3 (ISO 1183) y un índice de fusión MI2 de 4 g/10 min (ISO 1133 condición D con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El tamaño medio de partícula del polvo después de la molienda es de 300 µm. El polietileno fue preparado con catalizador de dicloro de etilen bis(tetrahidroindenilo)zirconio. El módulo de tracción es de aproximadamente 800 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

Poliéster

Como poliéster se utilizó un PLA, concretamente, una poli-L-lactida (PLA HIGH PURITY de Futerro®) en forma de polvo obtenido después de la molienda de gránulos de PLLA que tiene una pureza óptica de al menos 99 % p/p, un contenido de agua máximo de 250 ppm, un contenido de lactida libre máximo de 0,1 % p/p y un peso molecular promedio en número Mn de aproximadamente 100.000 (utilizando un patrón de poliestireno). El tamaño medio de partícula de las partículas del polvo después de la molienda es de 300 µm.

Propiedades físicas del PLA:

- Gravedad específica a 25 °C de 1,24 medido de acuerdo con la norma ISO 1183.
- Densidad de fusión a 230 °C, de 1,08-1,12.
- Índice de fusión medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg de 10-30 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
- Índice de fusión medido a 210 °C con una carga de 2,16 kg de 30-60 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
- Turbidez a 2 mm de espesor de menos de 5 %, medido de acuerdo con la norma ISO 14782.
- Transmitancia a 2 mm de espesor de más de 90 %, medido de acuerdo con la norma ISO 14782.
- Temperatura de transición vítrea de 52-60 °C medido de acuerdo con la norma ISO 11357.
- Temperatura de fusión cristalina de 145 a 175 °C también medido de acuerdo con la norma ISO 11357.
- El módulo de tracción es de alrededor de 4.000 MPa midió de acuerdo con la norma ISO527.

Ionómero

Surlyn® 1650 E (vendido por DuPont) se utilizó como ionómero. Surlyn® 1650 E es un ionómero de zinc, más particularmente un copolímero de etileno y ácido metacrílico.

Copolímero

Lotader 8840® (vendido por Arkema®) se utilizó como el agente compatibilizante copolímero opcional. Lotader® AX8840 es un copolímero aleatorio de etileno y metacrilato de glicidilo, polimerizado a alta presión en un procedimiento de autoclave.

Propiedades físicas de Lotader® en su forma comercializada:

- Índice de fusión medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg de 5 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133

- Contenido de metacrilato de glicidilo del 8 % en peso, medido por FTIR
- Monómero de etileno de 92 % en peso, medido por FTIR
- Densidad (a 23 °C) de 0,94 g/cm^3 medida de acuerdo con la norma ISO 1183
- Punto de fusión a 106 °C medido de acuerdo con la norma ISO 11357-3

Las siguientes son propiedades físicas medidas en muestras moldeadas por compresión:

- Punto de reblandecimiento Vicat (10N a) de 87 °C medido de acuerdo con la norma ISO 306
- Módulo de tracción de 104 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2
- Módulo de flexión de 85 MPa mide de acuerdo con la norma ISO 178
- Alargamiento a la rotura de 400 % medido de acuerdo con la norma ISO 527-2
- Resistencia a la tracción a la rotura de 8 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 527-2
- Dureza Shore D (en 1s) de 50 medido de acuerdo con la norma ISO 868

Composiciones para la Capa A:

Se prepararon las siguientes composiciones para la capa A.

- Composición 1 (referencia):
  - Polietileno: 88 % en peso
  - PLA: 10 % en peso
  - Ionómero: ausente
  - Copolímero: 2 % en peso
- Composición 2:
  - Polietileno: 87 % en peso
  - PLA: 10 % en peso
  - Ionómero: 1 % en peso
  - Copolímero: 2 % en peso

Las composiciones 1 y 2 se mezclaron en un extrusor de doble husillo co-giratorio (60 mm de diámetro, L/D = 40).

Configuración de la máquina y del molde

Se utilizó una máquina de horno carrusel, en cuyo procedimiento se daban las condiciones siguientes:

- Temperatura del horno configurada para todos los ensayos 270 °C
- Moldes de aluminio
- Enfriamiento de aire exterior solamente. Se utilizó aire a temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C)

Fabricación de un compuesto de una sola capa mediante moldeo rotacional: se prepararon botellas en capas individuales.

Estos se llevaron a cabo en una máquina de moldeo por rotación “FERRY Rotospeed RS2 - 160 Independent Arm” que tiene un diámetro de giro de 1,6 m.

Los parámetros fueron los siguientes:

- Calefacción del horno a una temperatura de 300 °C
- PIAT (temperatura máxima del aire interno): 230 °C
- Relación de rotación: 4/1

- Enfriamiento del molde desde el exterior a partir de 230 °C a una velocidad de 3 °C/minuto usando aire a temperatura ambiente a 50 °C
- Extracción del molde a 50 °C

La composición 1 y la composición 2 como se mencionó anteriormente se utilizaron por separado para formar botellas.

Se ensayó la resistencia al impacto Charpy en muestras moldeadas por inyección de acuerdo con la norma ISO 179/1eU y 1eA a 23 °C. El módulo de tracción se midió de acuerdo con la norma ISO527. Sorprendentemente, la presencia de 1 % en peso de ionómero de acuerdo con la invención mejora en gran medida la resistencia al impacto de la muestra. La presencia de un ionómero (Surlyn®) mejora las propiedades mecánicas de la composición tales como resistencia al impacto, como se puede ver en la Tabla 1 a continuación. Como referencia adicional, también se preparó una muestra usando 100 % de polietileno.

TABLA 1

Composición	**Prueba de impacto con muesca de Charpy ISO 179/1 eA a 23 °C (en kJ/m2)**	**Módulo de tracción ISO 527 MPa**
100 % en peso de mPE M4041 UV	22	612
Composición 1 (sin ionómero)	22.9	741
Composición 2	32	710

Ejemplo 2: Prueba de hidrólisis

Se colocaron 10 g de las composiciones 1 y 2 como se ha preparado en el Ejemplo 1, cada una por separado, en agua a 60 °C. El pH de la suspensión obtenida se registró como una función del tiempo. Una primera prueba se realizó con agua doblemente destilada; los resultados se muestran en la Figura 1. Una segunda prueba se realizó con agua del grifo corriente; los resultados se muestran en la Figura 2. Un pH por debajo de 7 indica hidrólisis de la PLA (láctico producción de ácido).

De las figuras 1 y 2, se puede ver que la presencia de ionómero en la composición 2 tiene un efecto de ralentización en la reducción del pH, en comparación con la composición 1. La mezcla utilizada para preparar la capa A de acuerdo con la invención tiene las ventajas de la conservación del PLA presente en la mezcla de hidrólisis. La presencia de un ionómero (Surlyn®), por tanto, también mejora la resistencia a la hidrólisis de la composición.

Ejemplo 3

La composición 1 y la composición 2 como se ha mencionado en el Ejemplo 1 se utilizaron por separado para formar botellas, como se describe en el Ejemplo 1. La dispersión de los nódulos de PLA en la matriz de PE se evaluó en secciones transversales microtomizadas de las muestras usando iluminación de campo brillante (BF) y de luz polarizada (PL), usando un microscopio Olympus BH2 equipado con una cámara digital. Los resultados se muestran en las Figuras 3 a 16.

En las figuras 3 a 11, se puede ver que las secciones transversales de la muestra presentan una estructura esferulítica uniforme. En la muestra se observaban algunos huecos.

En las figuras 12 a 16, se puede ver que las secciones transversales de la muestra presentaban una estructura esferulítica uniforme con un tamaño esferulítico medio de 12,2 ± 0,5 µm. En la muestra se observaban algunos huecos.

Al comparar las figuras 3 a 11 con las figuras 12 a 16, está claro que para la muestra preparada usando la composición 1 se observan “manchas” de de PLA, así como una mala dispersión. Las muestras preparadas con la composición 2 son más homogéneas. En las muestras obtenidas a partir de la composición 2, la dispersión de nódulos de PLA en la matriz de PE se ha mejorado con respecto a las muestras obtenidas a partir de la composición 1.

Ejemplo 4

En este ejemplo, las muestras en forma de mancuerna según el tipo 1B del procedimiento de la norma ISO 527-2 se prepararon con las composiciones 1 y 2 como se describe en el ejemplo 1 y se sometieron a un envejecimiento artificial y un envejecimiento de acuerdo con la norma DIN 53387-1-AX en un ATLAS® Xenon Weatherometer Ci35A para medir el tiempo de prueba según la figura 17 en las siguientes condiciones:

Irradiancia a 340 nm: 0,47 W/m^2,

Combinación de filtros: interno: boro S/exterior: boro S,

Temperatura del patrón negro: 65 °C,

Modo de funcionamiento: continuar luz encendido, ciclo de luz 102 min, 18 min de humectación de las muestras, humedad relativa: 60-80 %, las muestras fueron rociadas con agua.

El alargamiento a la rotura de acuerdo con la norma ISO 527-1 y 527-2/1 B/50 fue ensayado en las muestras en forma de mancuerna. En la figura 17, se puede ver que la presencia de ionómero (Surlyn®) en concentración tan baja como 1 % en peso en la composición 2 permite conseguir mejor resultado en términos de alargamiento a la rotura después del desgaste artificial y el envejecimiento, en comparación con la composición 1. Esto es particularmente ventajoso.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo rotomoldeado que comprende una o más capas, en el que una capa A comprende:

- de 50 a 99,4 % en peso de una poliolefina;
- de 0,5 a 50 % en peso de un poliéster, en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas;
- de 0,1 a 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, que comprende:

  (a) de 50 a 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno,
  (b) de 0,1 a 50 % en peso de un monómero que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico insaturado,
  (c) de 0 a 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico; y

- de 0,1 a 20 % en peso de un ionómero.

2. El artículo rotomoldeado de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el poliéster es un poli(ácido láctico).

3. El artículo rotomoldeado, de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la poliolefina es un polietileno.

4. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que dicho ionómero es

- un copolímero que comprende uno o más monómeros de olefina o estireno y uno o más monómeros que comprenden un grupo funcional seleccionado del grupo que comprende carboxilato, sulfonato y un anhídrido de ácido carboxílico; o
- una poliolefina o poliestireno injertado que comprende uno o más grupos funcionales seleccionados del grupo que comprende carboxilato, sulfonato, un anhídrido de ácido carboxílico, fosfonato y fosfinato;

5. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho ionómero es un copolímero que comprende

- de aproximadamente 50 % en peso a aproximadamente 99,8 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que comprende etileno, propileno, 1-buteno, 1-penteno, 4-metil-1-penteno, 1-hexeno, 2-metilpropeno, estireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, alfa-metil-estireno, cis y/o trans beta-metilestireno, isómeros de estireno halogenados, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, butadieno, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, ciclopenteno y ciclohexeno; copolimerizado con
- de aproximadamente 0,2 % en peso a 30 % en peso de uno o más monómeros seleccionados del grupo que comprende ácido metacrílico, ácido acrílico, ácido maleico o un monoéster del mismo, anhídrido maleico, ácido etacrílico, ácido fumárico o un monoéster del mismo, ácido crotónico, ácido itacónico o un monoéster del mismo, anhídrido itacónico, ácido vinil sulfónico, 2-metacriloiloxi-etanosulfonato, ácido estirenosulfónico, ácido 2-acrilamido-2-metilpropano sulfónico (AMPS), ácido vinilfosfónico, 2-(metacriloiloxi)etilfosfato, ácido mesacónico, ácido citracónico o un monoéster del mismo, ácido glutacónico o un monoéster del mismo, ácido metilmaleico o un monoéster del mismo, anhídrido metilmaleico, anhídrido citracónico, anhídrido glutacónico, ácido endobiciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico o un monoéster del mismo y anhídrido del ácido endobiciclo-[2,2,1]-5-hepteno-2,3-dicarboxílico.

6. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicho ionómero es un polímero seleccionado del grupo que comprende polietileno, polipropileno, un copolímero de polietileno/polipropileno, polibuteno, polihexeno, policiclopenteno, policiclohexeno y poliestireno, estando dicho polímero injertado con uno o más compuestos seleccionados del grupo que comprende anhídrido maleico, ácido acrílico o una sal del mismo, y ácido metacrílico o una sal del mismo.

7. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el artículo comprende además una capa B1 que comprende de 50 a 100 % en peso de un poliéster alifático seleccionado de polihidroxialcanoato, poli(ácido láctico), policaprolactona, poliesteramidas y copoliésteres.

8. El artículo rotomoldeado de acuerdo con la reivindicación 7 en el que el poliéster alifático es un poli(ácido láctico).

9. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 en el que el artículo comprende una capa B que comprende de 50 a 100% en peso de una poliolefina, preferentemente adyacente a la capa A.

10. El artículo rotomoldeado, de acuerdo con la reivindicación 9 en el que la poliolefina de la capa B es un polietileno.

11. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que dicha capa B está espumada.

12. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que dicho artículo comprende al menos una cavidad provista de poliuretano.

13. El artículo rotomoldeado de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 en el que el artículo es una botella, una lata, un tanque o una parte de un coche, preferiblemente una puerta de un coche o la carrocería de un coche.

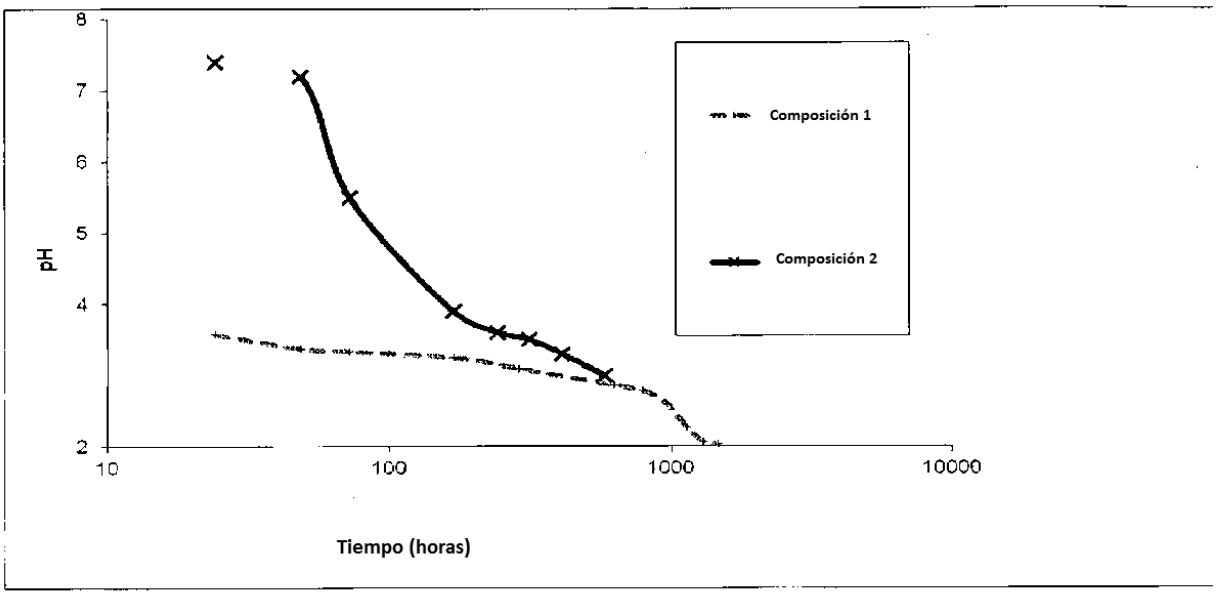
pH
8
7
6
5
4
2
10
100
1000
10000
Tiempo (horas)
Composición 1
Composición 2

FIG. 1

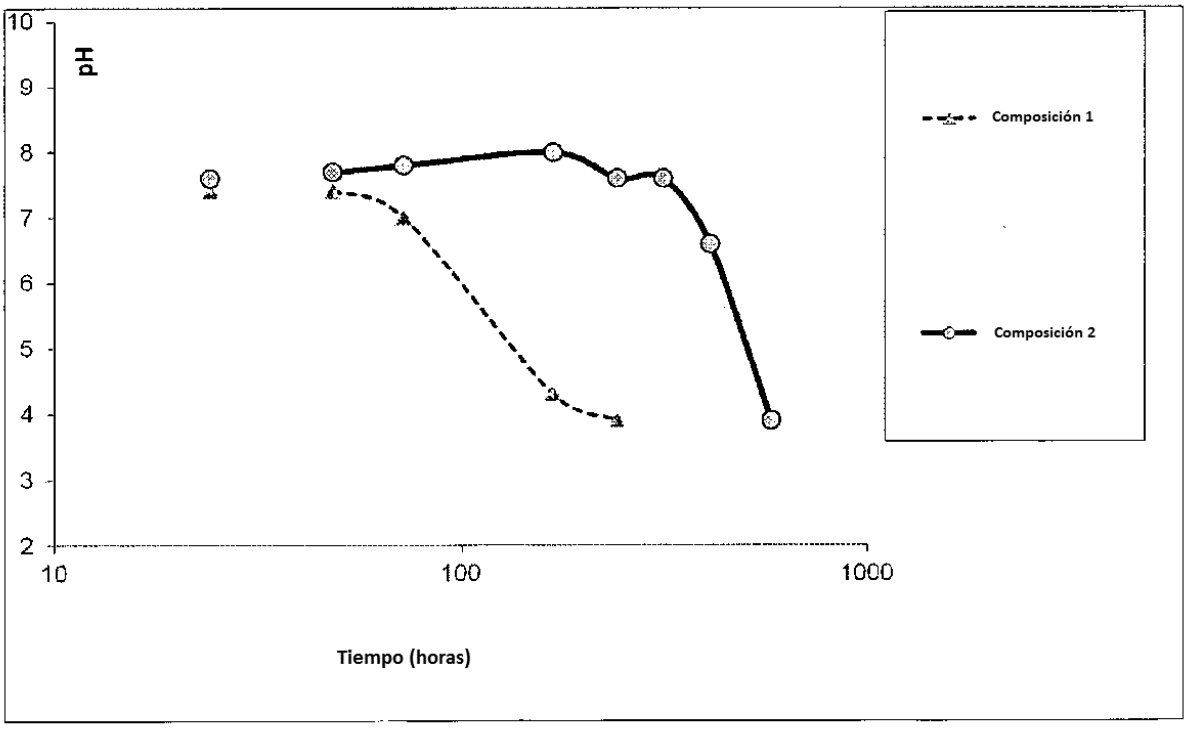
pH
10
9
8
7
6
5
4
3
2
10
100
1000
Tiempo (horas)
Composición 1
Composición 2

FIG. 2

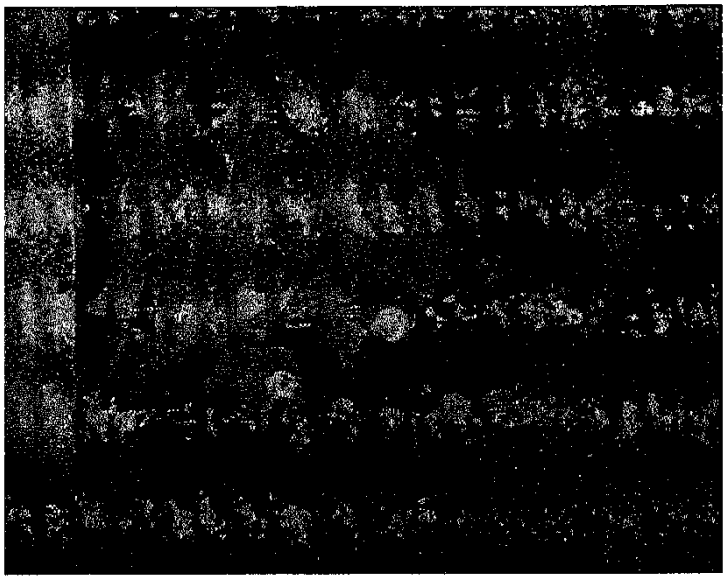

FIG. 3

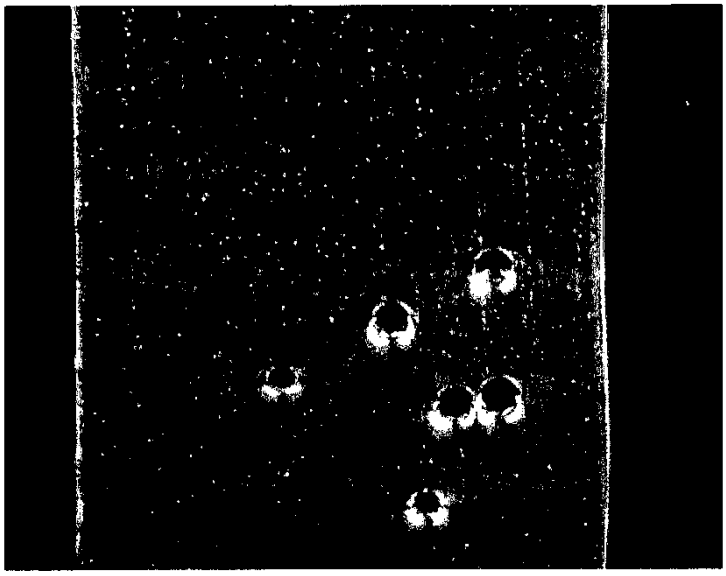

FIG. 4

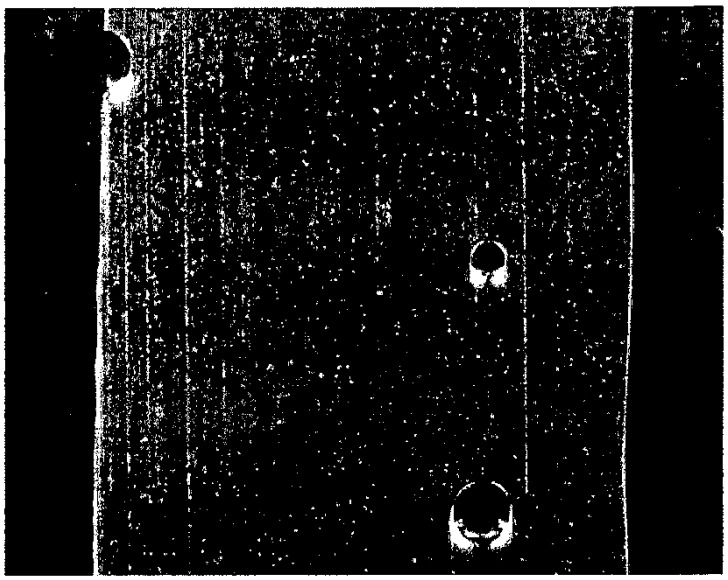

FIG. 5

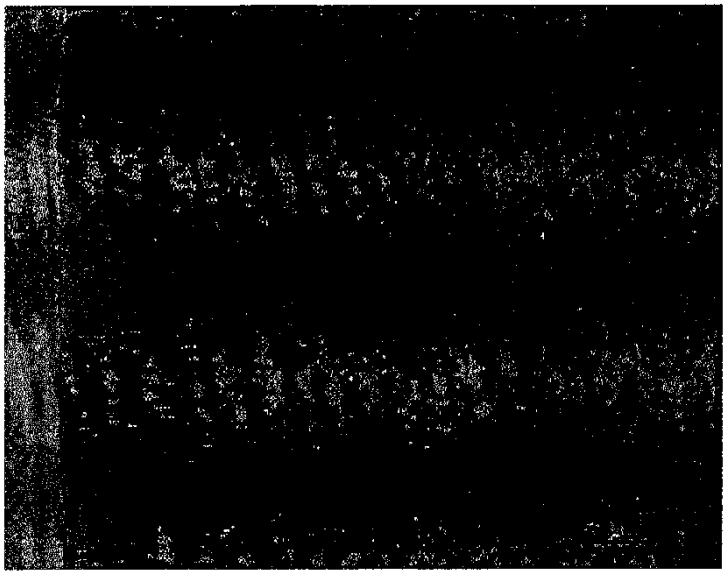

FIG. 6

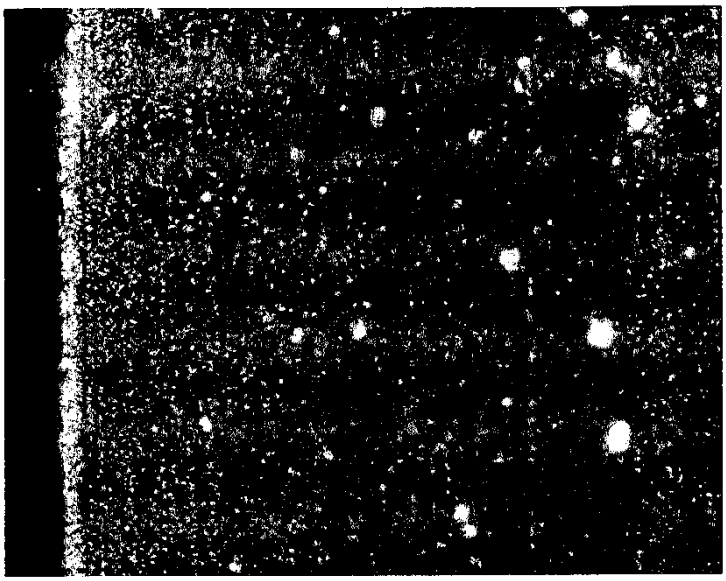

FIG. 7

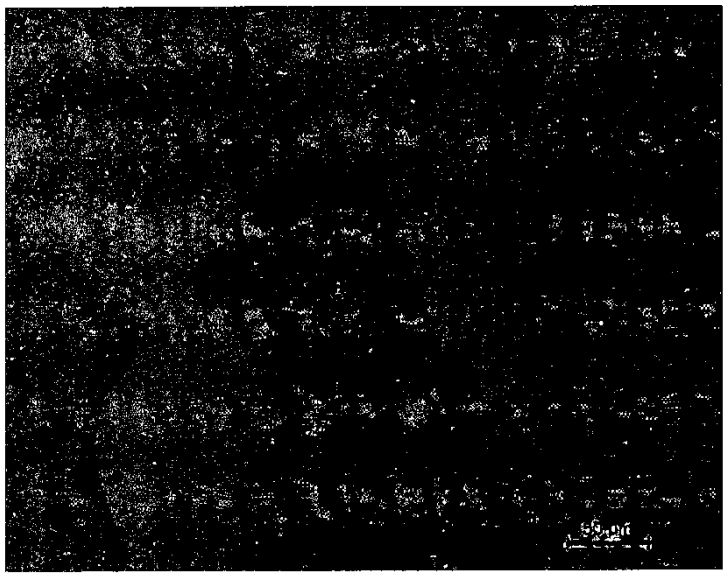

FIG. 8

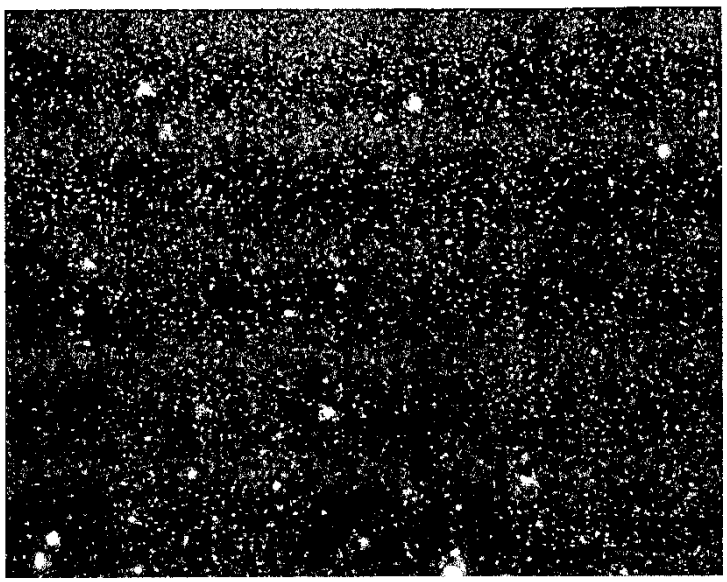

FIG. 9

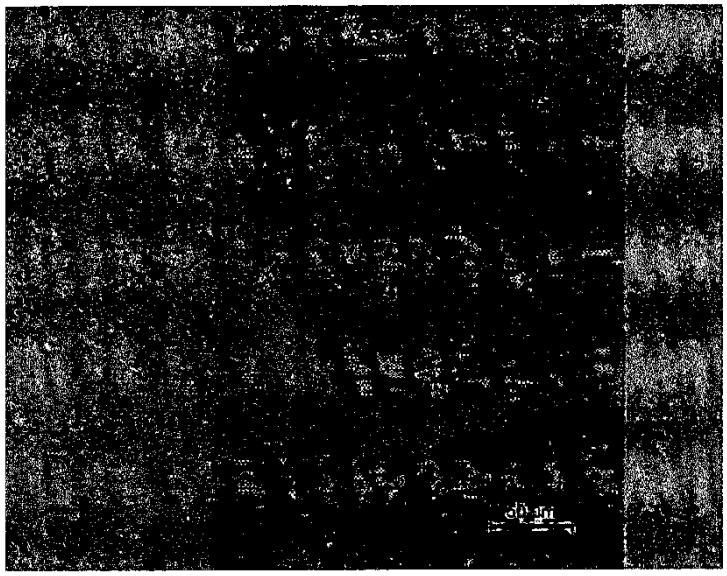

FIG. 10

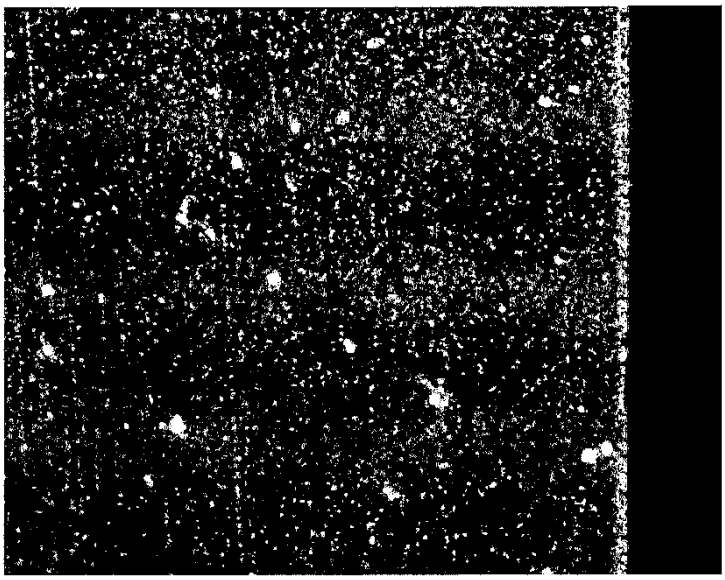

FIG. 11

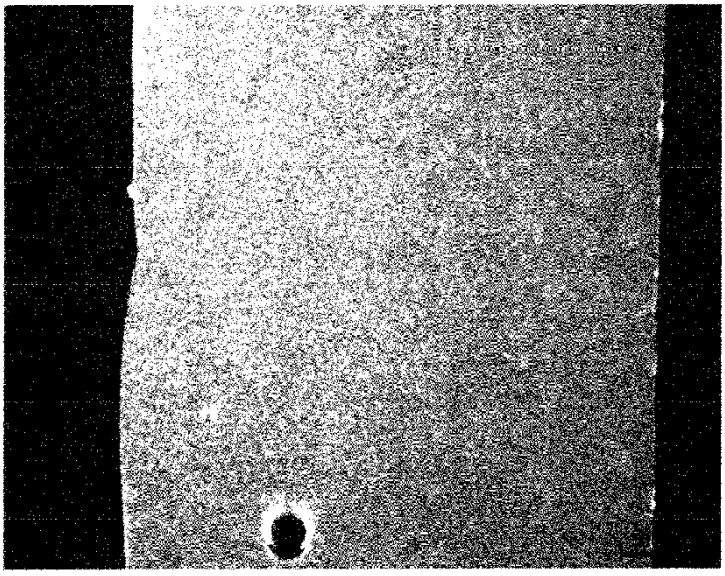

FIG. 12

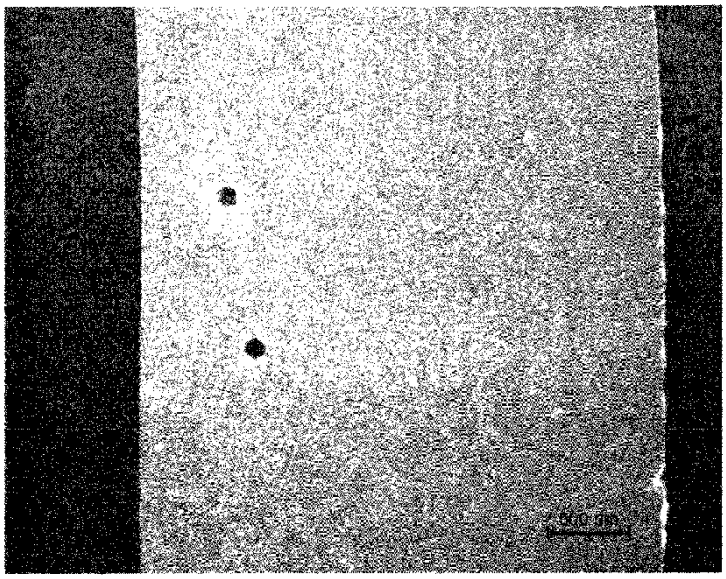

FIG. 13

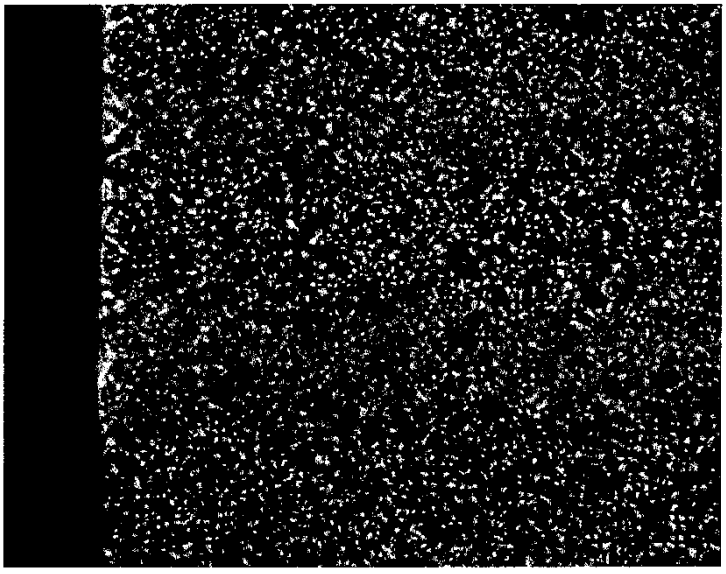

FIG. 14

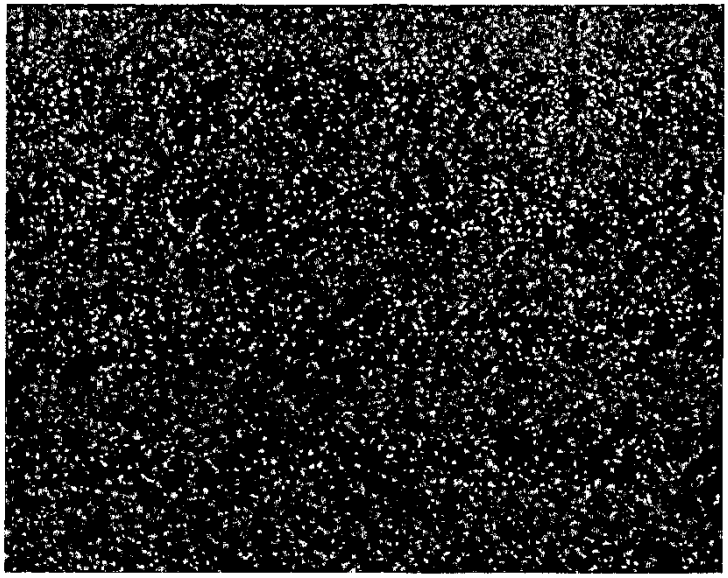

FIG. 15

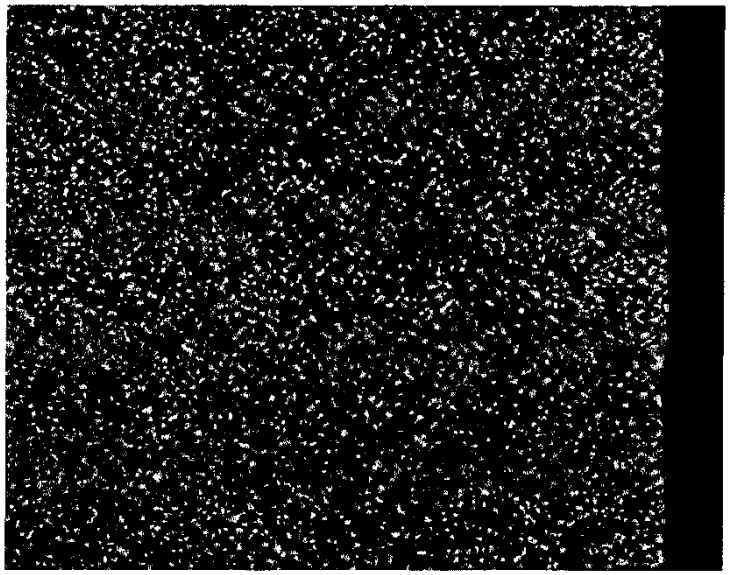

FIG. 16

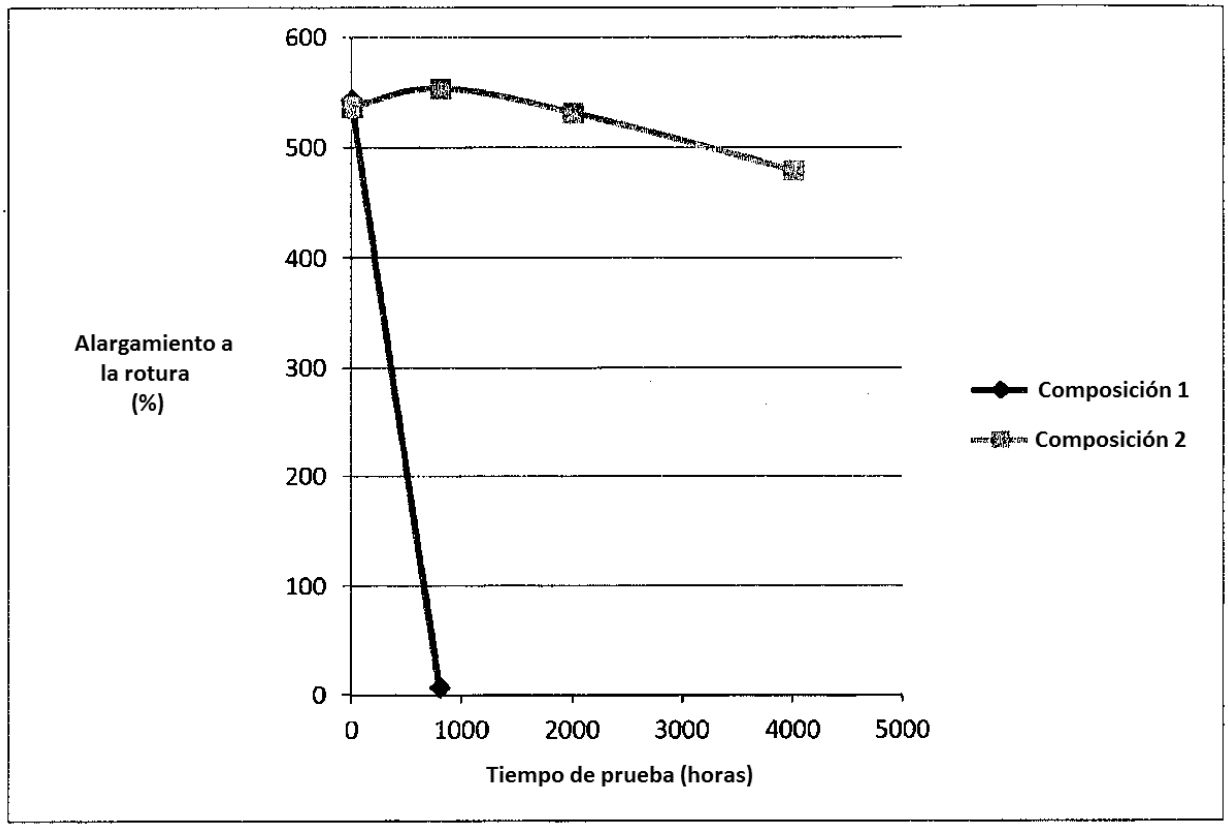
600
500
400
300
200
100
0
Alargamiento a la rotura (%)
0
1000
2000
3000
4000
5000
Tiempo de prueba (horas)
Composición 1
Composición 2

FIG.17