

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 640 276**

51 Int. Cl.:

B29C 41/06	(2006.01)	B32B 27/32	(2006.01)
B29C 41/22	(2006.01)	B32B 5/20	(2006.01)
C08L 23/04	(2006.01)		
C08L 67/04	(2006.01)		
C08L 23/08	(2006.01)		
C08L 25/08	(2006.01)		
B32B 1/02	(2006.01)		
B32B 27/08	(2006.01)		
B32B 27/36	(2006.01)		
B32B 27/28	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.09.2012 PCT/EP2012/067527**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034701**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12761568 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.06.2017 EP 2750851**

54 Título: **Artículos rotomoldeados multicapa que comprenden una capa de poliéster**

30 Prioridad:

09.09.2011 EP 11180723
19.06.2012 EP 12172633

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.11.2017

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

ES 2 640 276 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Artículos rotomoldeados multicapa que comprenden una capa de poliéster

Campo de la invención

La invención pertenece a artículos rotomoldeados de multicapa que tienen una capa de poliéster.

5 Antecedentes de la invención

El procedimiento de moldeo rotacional, también denominado rotomoldeo, de plástico se conoce desde 1940 para la preparación de artículos de plástico huecos.

10 Este procedimiento consiste en añadir un polímero termoplástico a un molde, hacer rotar el molde de forma que todos los puntos de la superficie interna del molde estén en contacto con el polímero al tiempo que se calienta el molde, de forma que se deposite el polímero fundido anteriormente mencionado sobre la superficie interna del molde. A continuación, una etapa de enfriamiento permite la solidificación del artículo plástico, que posteriormente se retira del molde.

15 El moldeo rotacional resulta ventajoso porque evita la aplicación de tensión y presión al plástico, lo que generalmente ocurre en otras transformaciones, por ejemplo en el moldeo por inyección. De hecho, el plástico no experimenta malaxación o compactación como en el caso de un extrusor o moldeo por inyección. El moldeo rotacional es particularmente apropiado para la preparación de artículos de gran tamaño, tales como muebles, tanques, tambores, depósitos etc.

20 El polímero más comúnmente usado en el moldeo rotacional es polietileno, pero también se pueden usar otros polímeros tales como policloruros de vinilo (PVC), poliamidas, policarbonatos y polipropilenos. Sin embargo, solos, todos estos polímeros tienden a contraerse bastante y a deformarse dentro del molde, lo cual provoca una pérdida considerable en el molde y espesores de pared no uniformes. Además, estos polímeros, usados solos, se caracterizan ya sea por su lenta coalescencia o por su punto de fusión elevado, lo cual aumenta la duración del ciclo de producción. Los poliésteres, por otra parte, con frecuencia carecen de buenas propiedades térmicas y mecánicas. Por ende, los artículos rotomoldeados de monocapa de poliéster (por ejemplo, PLA) no son óptimos. Estos se pueden reforzar mediante la preparación de artículos de multicapa, que por ejemplo tienen una capa adicional en forma de espuma. Sin embargo, las composiciones de las capas adyacentes tienen que adherirse al poliéster.

25 Existe por tanto la necesidad de producir artículos mediante moldeo rotacional de multicapa con poliésteres, que experimentan coalescencia de forma rápida y que posibilitan la obtención de artículos con contracción y alabeo mínimos y con buena adherencia entre las capas.

30 El objetivo de la presente invención es, de este modo, proporcionar artículos moldeados rotacionalmente (rotomoldeados) que comprenden una poliolefina que tiene menos contracción y/o alabeo.

Otro objetivo de la presente invención es, de este modo, proporcionar artículos de multicapa moldeados rotacionalmente que tienen buena adherencia entre las capas.

35 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados que tienen un espesor de pared uniforme.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados que presentan un buen aspecto de superficies interna y externa, sin ninguna burbuja, ondulación u otros defectos.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados con buenas propiedades mecánicas, en particular resistencia frente a impactos.

40 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados con buenas propiedades mecánicas, en particular tenacidad.

Otro objetivo de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados con una superficie fácilmente apta para pintura.

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

45 El solicitante descubrió de forma sorprendente que mediante el uso de un poliéster, específicamente poli(ácido láctico), opcionalmente junto con una poliolefina, por ejemplo polietileno, se podían solucionar las desventajas mencionadas con anterioridad. El documento EP 1721739 divulga un artículo rotomoldeado que comprende una capa interna que comprende de un 50 a un 100 % en peso, preferentemente de un 80 a un 99 % en peso, de polietileno y de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente de un 1 a un 20 % en peso, de una poliolefina funcionalizada, así como también una capa externa preparada a partir de un poliéster saturado. Dicha poliolefina funcionalizada puede, por ejemplo, ser una polietileno injertado con anhídrido y/o un ionómero. Dicho poliéster

50

saturado es preferentemente un poli(tereftalato de etileno). El artículo rotomoldeado puede ser un tambor, un recipiente grande o un parachoques.

5 El documento EP 1721931 divulga un artículo rotomoldeado que comprende una capa individual de 50 a 99,9 % en peso de polietileno, de un 0,1 a un 50 % en peso de un poliéster saturado, y de un 0 a un 20 % en peso de una poliolefina funcionalizada. Dicha poliolefina funcionalizada puede, de nuevo, ser un polietileno injertado con anhídrido y/o un ionómero. Dicho poliéster saturado de nuevo es preferentemente un poli(tereftalato de alquilenos). El artículo rotomoldeado es nuevo en particular un tambor, un recipiente grande o un parachoques.

Sumario de la invención

La invención abarca un artículo rotomoldeado que comprende dos o más capas, en el que la capa A comprende:

- 10
- de un 50 a un 100 % en peso de poli(ácido láctico), preferentemente de un 90 a un 100 % en peso,
 - de un 0 a un 50 % en peso de una poliolefina, preferentemente de un 0,1 a un 25 % en peso,
 - de un 0 a un 20 % en peso de un co- o ter-polímero, preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, que comprende:
 - 15 a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, ácido carboxílico o epóxido, y
 - c) de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 30 % en peso, de un monómero de éster (met)acrílico, y una capa B comprende:
 - 20 • de un 50 a un 99,4 % en peso, preferentemente de un 60 a un 99 % en peso de una poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
 - de un 0,5 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, de poli(ácido láctico).
 - de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, de un co- o un ter-polímero, que puede ser diferente del co- o ter-polímero de la capa A, que comprende:
 - 25 a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, ácido carboxílico o epóxido, y
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.

30 El artículo que comprende las capas A y B es preferentemente un artículo rotomoldeado de dos o tres capas. Por lo general, la mayoría de los poliésteres alifáticos (por ejemplo, polihidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), copoliésteres, poliésteramidas etc.) se pueden obtener a partir de recursos renovables y/o son biodegradables, lo cual constituye una ventaja adicional cuando se añaden en combinación con poliolefinas, actualmente usadas solas. En la presente invención, específicamente se emplea poli(ácido láctico). La poliolefina preferentemente es polietileno o polipropileno.

35 Preferentemente, el monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico se selecciona entre anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo. Preferentemente, está presente de un 0,2 a un 30 % en peso del co- o ter-polímero.

40 El monómero de éster (met)acrílico se selecciona preferentemente entre (met)acrilato de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo o n-octilo. Preferentemente, está presente de un 0,5 a un 40 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, del terpolímero. La capa B es 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 en forma de espuma.

En una realización particular, el artículo comprende las dos capas A y B, y:

- la capa A es la capa externa,
- la capa B es la capa interna adyacente a la capa A.

45 En una realización particular, el artículo puede consistir en dos capas A y B, en el que:

- la capa A es la capa externa, y
- la capa B es la capa interna adyacente a la capa A.

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

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

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

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

- 5
- la capa A es la capa externa,
 - la capa B es la capa intermedia adyacente a la capa A y la capa C, y
 - la capa C es la capa interna, que preferentemente comprende polietileno de un 50 a un 100 % en peso.

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

- 10
- Dicho artículo puede ser una lata, un tanque, una parte de un coche, preferentemente la puerta de un coche o la carrocería de un coche.

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 engloba un artículo rotomoldeado relleno de poliuretano que comprende una o más capas en el que la capa A comprende

- 15
- de un 50 a un 100 % en peso de poli(ácido láctico), preferentemente de un 90 a un 100 % en peso,
 - de un 0 a un 50 % en peso de una poliolefina, preferentemente de un 0,1 a un 25 % en peso,
 - de un 0 a un 20 % en peso de un co- o ter-polímero, preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, que comprende:

- 20
- a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 30 % en peso, de un monómero de éster (met)acrílico, y una capa B comprende:

- 25
- de un 50 a un 99,4 % en peso, preferentemente de un 60 a un 99 % en peso de una poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
 - de un 0,5 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, de poli(ácido láctico),
 - de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, de un co- o un ter-polímero, que puede ser diferente del co- o ter-polímero de la capa A, que comprende:

- 30
- a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.

En realizaciones adicionales, dichos artículos comprenden las dos capas A y B, en el que:

- la capa A es la capa externa,
- la capa B es la capa interna adyacente a la capa A.

- 35
- Dicho artículo puede ser una lata, un tanque, una parte de un coche, preferentemente la puerta de un coche o la carrocería de un coche.

Breve Descripción de las Figuras

La Figura 1 muestra el ciclo de temperatura de un procedimiento de rotomoldeo para preparar un artículo de dos capas.

Descripción detallada de la invención

40 1. Capa A

El artículo rotomoldeado de la invención comprende dos o más capas, concretamente al menos las capas A y B, en el que la capa A comprende:

- 45
- de un 50 a un 100 % en peso de poli(ácido láctico),
 - de un 0 a un 50 % en peso de una poliolefina,
 - de un 0 a un 20 % en peso de un co- o ter-polímero que comprende:
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 30 % en peso, de un monómero de éster (met)acrílico, y una capa B comprende:

- de un 50 a un 99,4 % en peso de una poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
- de un 0,5 a un 50 % en peso de poli(ácido láctico),
- de un 0,1 a un 20 % en peso de un co- o ter-polímero, que puede ser diferente del co- o ter-polímero de la capa A, que comprende:

- 5
- a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.

Preferentemente, la capa B es adyacente a la capa A.

- 10 La poliolefina opcional de la capa A cuando se usa, puede estar presente de un 0,1 a un 25 % en peso de la capa A, más preferentemente de un 1 a un 20 % en peso de la capa A.

El co- o ter-polímero opcional cuando se usa, puede estar presente de un 0,1 a un 20 % en peso de la capa A, más preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso de la capa A.

1.1. Poli(ácido láctico)

- 15 El poli(ácido láctico) (PLA, también conocido como polilactida) es una resina termoplástica procedente de recursos renovables, más específicamente un poliéster alifático. El poli(ácido láctico) está preferentemente presente en un 50, 60, 65, 70, 75 o 80 hasta un 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99,4, 99,5 o 100 % en peso de la capa A. En realizaciones particulares, el poli(ácido láctico) está presente de un 70 a un 95 % en peso de la capa A, más preferentemente de un 75 a un 90 % en peso. En ciertas realizaciones, el poli(ácido láctico) está presente de un 70 a un 100 % en peso de la capa A.

- 20 El poli(ácido láctico) también incluye copolímeros de ácido láctico. Por ejemplo, los copolímeros de ácido láctico y carbonato de trimetileno de acuerdo con el número de solicitud EP 11167138 y los copolímeros de ácido láctico y uretanos de acuerdo con el documento WO 2008/037772 y el documento PCT número de solicitud PCT/EP2011/057988. La introducción de los comonómeros en PLA aumenta la ductilidad (es decir, disminuye la fragilidad) del PLA.

- 25 Preferentemente, el PLA usado 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 de repetición son monómeros de L-lactida y por PDLA, un polímero en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de D-lactida. Los estereocomplejos de PLLA y PDLA, tal y como se describen por ejemplo en el documento WO 2010/097463, también se pueden usar. Preferentemente, la polilactida usada es PLLA.

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

- 35 PLLA usado en la invención incluye, de este modo, un contenido de isómero D menor de un 8 % en peso, preferentemente menor de un 5 % en peso, más preferentemente menor o igual de un 1 % en peso de PLLA. Por analogía, PDLA incluye un contenido de isómero L menor de un 8 % en peso, preferentemente menor de un 5 % en peso, más preferentemente igual o menor de un 1 % en peso de PDLA.

- 40 PLA (PLLA o PDLA) preferentemente tiene un peso molecular medio expresado en número (Mn) que varía entre 30.000 y 350.000 g/mol, más preferentemente entre 50.000 y 175.000 g/mol, incluso más preferentemente entre 70.000 y 150.000 g/mol. El peso molecular medio expresado en número se mide por medio de cromatografía de permeabilidad de gel, en comparación con el poliestireno de patrón en cloroformo a 30 °C. La relación de peso molecular medio expresado en peso (Mw) con respecto a Mn está generalmente entre 1,2 y 5,0.

- 45 El procedimiento de preparación de PLA se conoce bien por parte de la persona experta en la técnica. Por ejemplo se puede obtener por medio del procedimiento descrito en los documentos WO 1998/002480, WO 2010/081887, FR2843390, US5053522, US 5053485 o US5117008.

En una realización, PLA se obtiene por medio polimerización de lactida, en presencia de un catalizador apropiado y preferentemente en presencia de un compuesto de fórmula (I), que actúa como co-iniciador y un agente de transferencia de la polimerización,

- 50 R¹-OH (I)

en la que R¹ se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C₁₋₂₀, arilo C₆₋₃₀ y aril C₆₋₃₀ alquilo C₁₋₂₀ opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes escogidos entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆. Preferentemente, R¹ se selecciona entre alquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₁₀ y aril C₆₋₁₀ alquilo C₃₋₁₂, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en

halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆; preferentemente, R¹ se selecciona entre alquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₁₀ y aril C₆₋₁₀ alquilo C₃₋₁₂, opcionalmente sustituido por uno o más sustituyentes, cada uno independientemente seleccionado del grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₄. El alcohol puede ser un poliol tal como un diol, triol o poli(alcohol hídrico) de funcionalidad superior. El alcohol puede proceder de biomasa tal como por ejemplo glicerol o propanodiol o cualquier otro alcohol basado en azúcar tal como por ejemplo eritritol. El alcohol se puede usar solo o en combinación con otro alcohol.

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

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

R-OH y R-COOH, en la que R es la cadena de PLA, que se puede obtener cuando se usa un monoalcohol como co-iniciador,

HO-R-OH y HOOC-R-COOH se pueden obtener cuando se usa un diol como co-iniciador,

o OH múltiple (por ejemplo 5), se puede obtener cuando se usa un triol o un poli(alcohol hídrico) de funcionalidad elevada como co-iniciador,

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

Preferentemente, PLA usado en la capa A de la invención tiene un índice de cristalinidad (CI), medido por medio de XRD, de al menos un 5 %. Preferentemente, el índice de cristalinidad de PLA es como máximo un 60 %.

Preferentemente, PLA usado en el procedimiento de la invención está en forma de partículas con un tamaño medio de partícula entre 20 µm y 2000 µm. No obstante, se prefiere entre 50 y 1000 µm e incluso se prefiere más el tamaño medio de partícula entre 100 y 800 µm. En la presente invención, por partículas se entiende "granos", que pueden ser de forma esférica y/o ovalada, o pueden adoptar cualquier otra forma. El tamaño corresponde a la dimensión más larga de estas partículas. En el caso de las partículas esféricas, el tamaño corresponde al diámetro de estas partículas. Las partículas de PLA se pueden obtener mediante extrusión del PLA que abandona el reactor de polimerización a través de una boquilla con separaciones de boquilla que tienen las dimensiones correspondientes.

PLA definido en la presente invención puede estar en forma de microgránulos o polvos. Las partículas de PLA también se pueden obtener por medio de trituración/molienda de microgránulos de PLA cuya dimensión es mayor de 2000 µm, por ejemplo microgránulos cuya dimensión se encuentra entre 4000 µm y 5000 µm. Dichos microgránulos de PLA se pueden obtener tras polimerización por extrusión al tiempo que se hace pasar PLA a través de aberturas de boquilla que tienen la dimensión correspondiente. En este caso, la trituración de los microgránulos de PLA se puede llevar a cabo por medio de diversos tipo de trituradoras, tales como por ejemplo una triturador con un disco, un molino o una triturador electromagnética, por ejemplo con un pistón. La trituración se puede realizar a temperatura ambiente o de forma criogénica, es decir, se puede llevar a cabo a una temperatura que varía entre -10 y -200 °C, preferentemente entre -20 y -100 °C. La trituración criogénica permite, en particular, evitar el amarilleo de los artículos obtenidos y permite obtener un flujo de polvo altamente triturado. La trituración criogénica también hace posible producir un polvo sin filamentos, adaptándose esto de forma particular a la aplicación de rotomoldeo. La trituración se puede llevar a cabo en una atmósfera inerte, es decir, en ausencia de oxígeno; por ejemplo bajo nitrógeno.

Tras la trituración, es posible medir y/o modificar la granulometría de PLA mediante el uso de tamices rotatorios. Para determinar la granulometría de PLA, se puede usar un procedimiento de tamizado, por ejemplo, mediante el uso de tamices de diferente tamaño de malla metálica, o con un láser, es decir, un Mastersizer Malvern.

En la presente invención, se define PLA cuyo tamaño medio de partícula se encuentra entre 20 µm y 2000 µm, que se obtuvo a partir de trituración de los microgránulos de PLA con dimensiones iniciales mayores de 2000 µm "polvo de PLA". PLA usado en el procedimiento de la invención puede estar bien en forma de polvo, o en forma de microgránulos, o en forma de una mezcla de polvo y microgránulos. El polvo o los microgránulos de PLA se pueden usar ya que no cuentan con la adición de otros compuestos o se pueden mezclar con diversos compuestos, cargas, agentes y/o aditivos.

Se pueden usar muchos procedimientos de mezcla de PLA con dichos aditivos en el procedimiento de la invención: mezcla de los aditivos con PLA en la masa fundida o adición de aditivos directamente al molde con el polvo de PLA o los microgránulos. También se pueden mezclar con el polvo tras trituración o con los microgránulos antes de la introducción en el molde rotatorio. También se pueden introducir en PLA todavía en el estado fundido obtenido directamente tras la polimerización. Algunos de estos aditivos se pueden incluso añadir durante la polimerización de PLA. Se puede considerar también la adición de estos aditivos a los microgránulos de PLA que tengan una

dimensión mayor de 2.000 µm antes de la trituración. El polvo y los microgránulos de PLA pueden, de este modo, incluir antioxidantes, y estabilizadores de luz y calor, así como también agentes anti-UV.

5 Por ejemplo, los antioxidantes apropiados incluyen compuestos que contienen grupos funcionales de fenol que presentan impedimento estérico en forma simple u oligomérica tal como Irganox® MD1024 de BASF. También se pueden usar antioxidantes denominados "secundarios" tales como compuestos que contienen grupos funcionales de fosfito tales como Ultranox® 626 de Chemtura.

Cuando está presente uno de estos aditivos, su concentración en PLA está entre un 0,05 % en peso y un 5 % en peso comparado.

También se pueden incluir, cargas, modificadores de resistencia frente a impacto y otros aditivos.

10 Las cargas se seleccionan preferentemente entre el grupo de composiciones fibrosas tales como fibras de vidrio, fibras metálicas, fibras de carbono, minerales tales como arcillas, caolín o nanopartículas tales como nanotubos de carbono y polvos tales como talco.

15 Otros aditivos que se pueden incluir incluyen, por ejemplo, retardadores de llama, lubricantes, plastificantes, agentes anti-estáticos, pigmentos, colorantes, tensioactivos. Entre los plastificantes, se pueden seleccionar en particular los de la familia de citratos, en particular ésteres de citrato tales como citrato de terbutileno (TBC) o ésteres de butirato tales como di 2-etil hexilbutirato de tri-etilen glicol o sus mezclas. Preferentemente, se usa TBC.

PLA posteriormente se mezcla bien en forma seca o bien en forma fundida con la poliolefina, para crear la composición necesaria para la capa A.

20 En otra realización de la capa A, se someten los microgránulos PLA, la poliolefina opcional y un co- o ter-polímero opcional a formación de compuestos, de acuerdo con cualquier procedimiento de formación de compuestos conocido en la técnica, por ejemplo un mezclador, tal como un mezclador de Banbury, o un extrusor, preferentemente un extrusor de husillo gemelar. Generalmente, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 230 °C.

1.2. Poliolefina opcional de la capa A (por ejemplo polietileno)

25 Opcionalmente, la poliolefina está presente preferentemente de 0,1, 0,5, 1,2, 5, 10, 15 o 20 hasta 25, 30, 35, 40, 45 o 50 % en peso de la capa A. En particular, preferentemente de un 0,1 a un 25 % en peso de la capa A, más preferentemente de un 1 a un 20 % en peso.

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

30 Preferentemente, la poliolefina es polietileno. Por polietileno, en la presente memoria, se entiende un polietileno que comprende al menos 50 % en peso de monómeros de etileno. El polietileno puede comprender hasta un 50 % en peso de comonómeros de alfa-olefina escogidos entre alfa-olefinas que tienen de 3 a 12 átomos de carbono. Preferentemente, el comonómero se selecciona entre propileno, n-buteno, iso-buteno, n-penteno, iso-penteno, n-buteno o iso-buteno.

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

40 Preferentemente, el polietileno se prepara con un catalizador de sitio único, en particular con un catalizador de metaloceno. Esto induce a una distribución de peso molecular estrecha, inserción de comonómero regular y distribución de comonómero uniforme. Esto significa que dicho polietileno preferentemente tiene una distribución de peso molecular estrecha de 1 a 5 (medido por medio de GPC) y un índice de distribución de comonómero estrecho (CDBI), es decir, al menos un 50 %, preferentemente al menos un 60 %, más preferentemente al menos un 75 %, medido por TREF (fraccionamiento de elusión con elevación de temperatura). Se puede usar cualquier metaloceno en la técnica para preparar el polietileno. En una realización, el metaloceno puede ser un metaloceno que no tiene puente, por ejemplo, escogido entre el grupo que comprende dicloruro de bis(iso-butilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de bis(indenil) circonio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(n-butilciclopentadienil) circonio y dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio; y preferentemente escogido entre el grupo que comprende dicloruro de bis(ciclopentadienil) circonio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil) circonio, dicloruro de bis(indenil) circonio y dicloruro de bis(1-metil-3-butyl-ciclopentadienil) circonio. En otra realización, el metaloceno puede ser un metaloceno con puente, por ejemplo, escogido entre el grupo que comprende dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, dicloruro de etilen bis(1-indenil) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-indenil-1-il) circonio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-1 H-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, en particular dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio.

Preferentemente, el polietileno tiene una densidad de al menos 0,900 g/cm³, más preferentemente al menos 0,910 g/cm³, incluso más preferentemente de al menos 0,920 g/cm³ y del modo más preferido de al menos 0,930 g/cm³. Es como máximo de 0,965 g/cm³, preferentemente como máximo 0,960 g/cm³. De manera más preferida, el polietileno tiene una densidad de 0,932 a 0,945 g/cm³. La densidad se mide siguiendo el procedimiento del ensayo normalizado ISO 1183 a 23 °C.

Preferentemente, el polietileno tiene un índice en masa fundida MI2 de al menos 1 dg/min, preferentemente al menos 1,5 dg/min, más preferentemente al menos 2 dg/min. Es preferentemente como máximo 25 dg/min, más preferentemente como máximo 20 dg/min. De manera más preferida, el polietileno tiene un MI2 de 1 dg/min a 10 dg/min. El índice de fluidez MI2 se mide siguiendo el procedimiento del ensayo normalizado ISO 1133 condición D a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

Del modo más preferido, el polietileno se prepara con un metaloceno de dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) circonio, en el que el polietileno tiene una densidad de 0,930 a 0,950 g/cm³, y un índice de fluidez MI2 de 1 a 10 dg/min.

La poliolefina de la capa A puede contener aditivos, en particular aditivos apropiados para el moldeo rotatorio, tales como, a modo de ejemplo, coadyuvantes de procesado, agentes de liberación de molde, agentes anti-deslizamiento, antioxidantes primarios y secundarios, estabilizadores de luz, agentes anti-UV, neutralizadores de ácido, retardadores de llama, cargas, nanomateriales compuestos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificación, agentes antibacterianos, plastificantes, colorantes/pigmentos/tintes y sus mezclas. Preferentemente, la poliolefina comprende un agente anti-UV. Los pigmentos ilustrativos o colorantes incluyen dióxido de titanio, negro de carbono, óxidos de aluminio y cobalto tales como azul cobalto y óxidos de cromo tales como verde de óxido de cromo. También son apropiados los pigmentos tales como azul ultramarino, azul de ftalocianina y rojo de óxido de hierro. Los ejemplos específicos de aditivos incluyen lubricantes y agentes de liberación de molde tales como estearato de calcio, estearato de cinc, SHT, antioxidantes tales como Irgafos 168™, Irganox 1010™ e Irganox 1076™, agentes anti-deslizamiento tales como erucamida, estabilizadores de luz 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.

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

En una realización preferida de la capa A, se someten los microgránulos PLA, poliolefina opcional y co- o ter-polímero opcional a formación de compuestos de acuerdo con cualquier procedimiento de formación de compuestos conocido en la técnica, por ejemplo un mezclador, tal como un mezclador de Banbury, o un extrusor, tal como un extrusor de husillo gemelar. Generalmente, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 230 °C.

1.3. Co- o Ter-polímero Opcional (agente de compatibilidad)

El co- o ter-polímero opcional comprende un monómero de etileno o estireno, un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico y opcionalmente un monómero de éster (met)acrílico. Cuando está presente, el co- o ter-polímero actúa como agente de compatibilidad entre el poliéster polar y cualquier poliolefina. También actúa como modificador de cadena.

Si está presente, el co- o ter-polímero está preferentemente presente de un 0,1 a un 20 % en peso, más preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, incluso más preferentemente de un 0,5 a un 10 % en peso, del modo más preferido de un 1 a un 5 % en peso de la capa A.

Preferentemente, el co- o ter-polímero opcional comprende:

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

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

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

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

En la realización del co-polímero, comprende preferentemente:

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

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

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

En la realización del ter-polímero, comprende preferentemente:

- a) de un 50 a un 99,8 % en peso de monómero de etileno o estireno,
- b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
- c) de un 0,1 a un 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico,

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

En todas las realizaciones del co- o ter-polímero, el monómero de etileno o estireno (a) está presente de un 50 a un 99,9 % en peso, preferentemente de un 50 a un 99,8 % en peso, más preferentemente de un 60 a un 99,5 % en peso, incluso más preferentemente de un 65 a un 99 % en peso, del modo más preferido de un 70 a un 98 % en peso. En una realización del copolímero, el monómero de etileno o estireno puede estar presente de un 90 a un 98 % en peso.

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

El monómero (c) de éster (met)acrílico, si está presente, se selecciona preferentemente entre aquellos 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 representa de un 0,1 a un 50 % en peso del terpolímero, preferentemente de un 0,5 a un 40 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, incluso más preferentemente de un 2 a un 25 % en peso y del modo más preferido de un 5 a un 25 % en peso del terpolímero.

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

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

Aún más preferentemente, el co- o ter-polímero 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 usar por ejemplo, copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo comercializado bajo el nombre comercial Lotader®AX 8840 de Arkema France, el terpolímero de etileno, acrilato de etilo y anhídrido maleico comercializado bajo la denominación Lotader®4700 de Arkema France, así como también el terpolímero de monómero de estireno, ésteres acrílicos y metacrilato de glicidilo comercializado bajo el nombre comercial Joncryl® de BASF.

En la realización más preferida, el co- o ter-polímero se selecciona entre un terpolímero de monómero de etileno o estireno, ésteres acrílicos y metacrilato de glicidilo. Preferentemente, el éster acrílico es metacrilato. Un ejemplo de dicho terpolímero es Lotader®AX8900 comercializado por Arkema France que comprende un 68 % en peso de un monómero de etileno, un 8 % en peso de metacrilato de glicidilo y un 24 % en peso de acrilato de metilo.

El co- o ter-polímero, se mezcla entonces ya sea en forma seca o en forma fundida con la poliolefina, en particular un polietileno, y PLA para crear la composición requerida para la capa A.

El co-polímero y el poliéster se pueden añadir uno a uno a la poliolefina y se pueden mezclar después de cada adición, o se pueden añadir juntos y mezclar de forma conjunta.

En una realización preferida de la capa A, se someten los microgránulos PLA, la poliolefina y el co- o ter-polímero opcional a formación de compuestos de acuerdo con cualquier procedimiento de formación de compuestos conocido en la técnica, por ejemplo un mezclador, tal como un mezclador de Banbury, o un extrusor, preferentemente un extrusor de husillo gemelar. Generalmente, la extrusión se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 230 °C.

La composición de la capa A puede estar en forma de polvo o microgránulo apropiado para moldeo rotatorio.

2. Capa B

La capa B comprende

- de un 50 a un 99,4 % en peso, preferentemente de un 60 a un 99 % en peso de una poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
- 5 • de un 0,5 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso, de modo más preferido de un 5 a un 30 % en peso, de un poliéster (preferentemente PLA), que puede ser diferente del poliéster de la capa A,
- de un 0,1 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, de un co- o un ter-polímero, que puede ser diferente del co- o ter-polímero de la capa A, que comprende:
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de etileno o un monómero de estireno,
 - 10 b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.

2.1. Poliolefina de la capa B

La Capa B es preferentemente en adyacente a la capa A.

- 15 La poliolefina está presente de un 50, 60 o 70 hasta un 100 % en peso de la capa B, o hasta un 99,8, 99, 97,5, 97 o 95 % en peso de la capa B.

La poliolefina puede ser igual o diferente de la poliolefina opcionalmente presente en la capa A.

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

- 20 Preferentemente, la poliolefina es polietileno. La descripción del polietileno presente en la capa A aplica *mutatis mutandis* al polietileno de la capa B, que puede ser igual o diferente de cualquier polietileno presente en la capa A.

La composición de la capa B puede estar en forma de polvo o microgránulo, apropiado para moldeo rotatorio. Cuando el agente de soplado químico opcional está presente y se usan microgránulos, la poliolefina y el agente de soplado químico se someten preferentemente a formación de compuestos en lugar de mezcla en seco.

2.2. El poli(ácido láctico) y el co- y ter-polímero de la capa B

- 25 La descripción de PLA(sección 1,1 anterior) y el co- o ter-polímero (sección 1,3 anterior) presente en la capa A aplica *mutatis mutandis* a la capa B. El co- o ter-polímero opcional puede ser igual o diferente de los presentes en la capa A. En realizaciones particulares, la capa B comprende de un 5 a un 30 % en peso de PLA. Por ende, la capa B puede ser igual o diferente de la capa A.

2.3. La capa B opcionalmente en forma de espuma - agentes químicos de soplado

- 30 Opcionalmente, la capa B es una capa de poliolefina en forma de espuma. Con el fin de formar la espuma de poliolefina se puede incluir un agente de soplado químico en la capa B, lo que provoca que la poliolefina forme una espuma en condiciones apropiadas en presencia de un gas de soplado en el molde durante el moldeo rotatorio. La etapa de soplado químico generalmente cumple diversos requisitos:

- 35 - el intervalo de temperatura de descomposición del agente de soplado es compatible con la temperatura de procesado de la poliolefina;
- la calibración del gas de soplado tiene lugar dentro de un intervalo definido de temperaturas de aproximadamente 10 °C y se puede controlar durante el procedimiento;
- la descomposición no está autocatalizada con el fin de evitar el sobrecalentamiento;
- 40 - el gas de soplado es químicamente inerte, tal como preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono y agua;
- el agente químico de soplado se incorpora de forma sencilla y homogénea y es compatible con el polietileno.

Durante el procedimiento de formación de espuma, a temperaturas elevadas, los agentes químicos de soplado experimentan reacciones químicas que liberan gas, típicamente N₂, CO, CO₂ y NH₃ y agua.

Los agentes químicos que se pueden usar en la presente invención pueden funcionar de acuerdo con tres procedimientos principales:

- 45 Reacción irreversible: AB --> C + gas. Se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en compuesto azo, derivados de hidrazina, semicarbazidas, tetrazoles y compuestos nitroso.
Reacciones de equilibrio: AB <---> C + gas. Se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en bicarbonatos y carbonatos.

La combinación de compuestos que liberan gases como resultado de sus interacciones químicas: $A + BG \rightarrow AB + \text{gas}$.

El agente químico de soplado puede ser:

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

5 endotérmico, tal como por ejemplo bicarbonato de sodio (SB).

Los agentes químicos de soplado apropiados incluyen:

Agentes de soplado químicos orgánicos:

10 Los compuestos azo tales como, por ejemplo, azodicarbonamida se descomponen en un intervalo de temperaturas de 160 a 215 °C y liberan aproximadamente 220 ml/g de gas, en su mayoría N_2 , CO, CO_2 , NH_3 y agua.

Las hidrazidas tales como por ejemplo o 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonilhidrazida) (por ejemplo de Genitron®OB de LANXESS). Descompone en un intervalo de temperatura de 140 a 160 °C y libera de 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 únicamente gases neutros.

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

Agentes de soplado químicos inorgánicos:

20 Los carbonatos tal como por ejemplo bicarbonato de sodio $NaHCO_3$. Descompone en un intervalo de temperatura de 150 a 230 °C y libera de 140 a 230 ml/g de gas, en su mayoría CO_2 y H_2O .

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

25 La cantidad de agente de soplado añadido a la poliolefina es de al menos 0,2 % en peso, basado en el peso total de la capa B, preferentemente de al menos 1 % en peso. Es como máximo de 5 % en peso, preferentemente como máximo 3 % en peso. La cantidad más preferida es de aproximadamente un 2,5 % en peso. El agente químico de soplado se descompone totalmente tras la formación de espuma.

2.4. Preparación de la capa B de poliolefina opcionalmente en forma de espuma

30 La capa de poliolefina en forma de espuma se prepara por medio de técnicas convencionales con uno o más agente(s) químico(s) de soplado. El agente químico de soplado se incorpora a la poliolefina para formar una mezcla. La mezcla se puede preparar por medio de extrusión de la poliolefina bien con una mezcla madre que comprende el agente químico de soplado, o bien directamente con el agente de soplado. En ambos casos, la temperatura de extrusión se debe mantener por encima de la temperatura de fusión de la poliolefina pero por debajo del intervalo de temperatura de descomposición del(de los) agente(s) químico(s) de soplado. Se hace pasar la masa fundida a través de una boquilla apropiada, tal como la usada con un dispositivo de formación de microgránulos, para obtener la resina en forma de microgránulos.

40 Alternativa y preferentemente, la poliolefina se mezcla en seco con el(los) agente(s) químico(s) de soplado y se introduce directamente en el molde durante el ciclo de rotomoldeo. La mezcla en seco se ve favorecida con respecto a la formación de compuestos del agente químico de soplado con la poliolefina, ya que la mezcla se tiene que llevar a cabo por debajo de la temperatura de descomposición del agente químico de soplado.

45 Aunque no es necesario, los aditivos que funcionan para controlar o modificar el tamaño de células de la espuma o la densidad de espuma o para modificar/controlar la temperatura del activador o la velocidad de descomposición del agente químico de soplado también se pueden incluir en la poliolefina. Los aditivos útiles de este tipo incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de cinc, talco, estearato de calcio, nanomateriales compuestos y similares. Cuando está presente, la cantidad de estos aditivos típicamente varía de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1 por ciento en peso, basado en el peso de la capa de poliolefina en forma de espuma.

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

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

50

3. Capa opcional C

3.1. Poliolefina

5 La capa C es preferentemente adyacente a la capa B. En una realización particular, la capa C es adyacente a la capa B, que es adyacente a la capa A. La capa A está preferentemente dispuesta como capa externa en este caso, la capa B es la capa intermedia y la capa C es la capa interna. La capa C puede ser igual o diferente de la capa A.

La capa C puede comprender una poliolefina. La poliolefina está presente preferentemente de un 50, 60 o 70 hasta un 100 % en peso de la capa C, o hasta un 99,8, 99, 97,5, 97 o 95 % en peso de la capa B.

La poliolefina puede ser igual o diferente de la poliolefina presente en la capa B.

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

10 Preferentemente, la poliolefina es polietileno. La descripción del polietileno opcionalmente presente en la capa A aplica *mutatis mutandis* al polietileno de la capa C, que puede ser igual o diferente de cualquier polietileno presente en la capa A.

La composición de la capa C puede estar en forma de polvo o microgránulos, apropiado para moldeo rotatorio.

3.2. Otros componentes opcionales

15 En otra realización, en particular cuando la capa C es la capa interna, la capa C puede también comprender otros componentes además de la poliolefina. Por ejemplo, puede comprender:

- de un 50 a un 99,5 % en peso, preferentemente de un 60 a un 99,4 % en peso, de la poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
- 20 • de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente de un 0,5 a un 50 % en peso, más preferentemente de un 0,5 a un 30 % en peso, de un poliéster, que puede preferentemente ser PLA, o que puede ser diferente del poliéster de la capa A,
- de un 0 a un 20 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 15 % en peso, de un co- o un ter-polímero, que puede ser diferente del co- o ter-polímero de la capa A, que comprende:
 - 25 a. de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o estireno,
 - b. de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c. de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.

La descripción de PLA (sección 1,1 anterior) y el co- o ter-polímero (sección 1,3 anterior) presentes en la capa A es aplicable *mutatis mutandis* a la capa C. El co- o ter-polímero opcional puede ser igual o diferente de los presentes en la capa A. La capa C puede ser igual o diferente de la capa B.

30 **4. El procedimiento de rotomoldeo**

El artículo rotomoldeado de acuerdo con la invención comprende una capa A y una capa B, preferentemente adyacente a la capa A. Además, una tercera capa, capa C, puede también estar presente, preferentemente adyacente a la capa B. El artículo puede ser un artículo rotomoldeado de dos capas o de tres capas. El moldeo rotatorio es un procedimiento bien conocido por la persona experta en la técnica. Los diversos procedimientos del moldeo rotatorio normalmente comprenden las siguientes etapas:

- a) carga del molde,
- b) rotación del molde,
- c) calentamiento del molde,
- d) enfriamiento y
- 40 e) liberación del molde.

El molde puede estar hecho de cualquier material conocido en la técnica para dicha finalidad. Por ejemplo, el molde puede ser un molde de aluminio o un molde de Teflón. Se prefieren los moldes de Teflón para evitar cualquier adhesión al molde debido a la menor contracción y alabeo de acuerdo con el artículo de la invención.

La rotación del molde generalmente se lleva a cabo alrededor de dos ejes perpendiculares.

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

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

- En una realización, la etapa de calentamiento se puede llevar a cabo en un horno o mediante elementos de calentamiento eléctrico. En otra realización preferida, el calentamiento se puede llevar a cabo con un molde calentado por una camisa de calentamiento rellena de aceite, como por ejemplo en, la máquina de rotomoldeo Leonardo® de Persico®. La temperatura de calentamiento del horno, los elementos de calentamiento eléctricos o el aceite pueden variar de 150 a 350 °C. Generalmente, se usa una temperatura de al menos 10 °C superior, preferentemente al menos 20 °C superior, más preferentemente al menos 30 °C superior en comparación con el punto de fusión de la capa que se desea moldear. Preferentemente, se usa una temperatura de calentamiento que varía de 180 a 270 °C. En otra realización, el calentamiento también se puede usar por medio de microondas.
- La duración del moldeo varía de acuerdo con las dimensiones y el espesor del artículo rotomoldeado, y puede ser de 5 a 600 minutos.
- La duración y el tiempo de la etapa de enfriamiento depende de la instalación, de las dimensiones del artículo a moldear y del tipo de artículo que se pretende obtener. Como se ha mencionado previamente, es posible enfriar el molde y/o el artículo presente 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 agua pulverizada (en forma de 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 espesor del artículo rotomoldeado y el procedimiento usado para el enfriamiento. Cuando el artículo tiene un espesor de más de 10 mm, preferentemente el molde debería enfriarse tanto desde el interior como desde el exterior, preferentemente usando aire o un gas inerte tal como nitrógeno o una pulverización de agua (niebla).
- De acuerdo con un modo de realización, el enfriamiento del molde y/o artículo obtenido se hacen justo en una etapa hasta obtener una temperatura que varía entre temperatura ambiente y una temperatura menor de 100 °C. De acuerdo con este modo de realización, el enfriamiento de este modo tiene como resultado un objeto rotomoldeado cristalino.
- A continuación, el artículo se libera del molde. La liberación del artículo del molde generalmente se lleva a cabo cuando el artículo tiene suficiente rigidez. La liberación del molde se lleva a cabo generalmente a una temperatura menor de 100 °C.
- De acuerdo con otro modo de realización, el enfriamiento del molde y/o artículo obtenido se hacen justo en una etapa hasta obtener una temperatura que varía entre temperatura ambiente y una temperatura menor de 100 °C.
- De acuerdo con otro modo de realización, el enfriamiento del molde y/o artículo comprende las siguientes etapas:
- i. enfriamiento hasta alcanzar una temperatura que varía entre 100 °C y 150 °C, preferentemente entre 100 °C y 130 °C,
 - ii. mantener esta temperatura durante 1 a 60 minutos,
 - iii. enfriar de nuevo hasta alcanzar una temperatura que varía entre temperatura ambiente y una temperatura menor de 100 °C.
- De acuerdo con este modo de realización, el enfriamiento de este modo tiene como resultado un objeto rotomoldeado cristalino que se caracteriza por un punto de fusión. El objeto obtenido mediante este procedimiento, de este modo, presenta propiedades de resistencia térmica mejorada en comparación con un procedimiento en el que el enfriamiento se lleva a cabo de forma rápida y se hace en únicamente una etapa.
- A continuación, el artículo se libera del molde. La liberación del artículo del molde generalmente se lleva a cabo cuando el artículo tiene suficiente rigidez.
- Si el objeto moldeado obtenido es amorfo, la liberación del molde se hace a una temperatura que varía entre la temperatura ambiente y 60 °C, preferentemente en la parte inferior de 60 °C, más preferentemente con 55 °C.
- Si el objeto moldeado obtenido es cristalino, la liberación del molde generalmente se lleva a cabo a una temperatura por debajo de 100 °C.
- El moldeo rotatorio se puede llevar a cabo bajo gas inerte en ausencia de oxígeno. Para ello, por ejemplo se puede añadir al molde un compuesto que libere dióxido de carbono, tal como hielo seco. Esto puede ser, por ejemplo, junto con el polvo o los microgránulos de los componentes diferentes. 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 tras cerrar el molde.
- Las paredes de los artículos pueden comprender diversas capas sucesivas que tienen una capa A y una capa B como se reivindica. De este modo, es posible fabricar artículos con paredes que comprenden, por ejemplo, dos o tres capas, por ejemplo, opcionalmente que tienen una capa C. En una realización, la capa B puede estar en forma de espuma.

En una realización particular, la capa A es la capa externa, la capa B es la capa intermedia y la capa C es la capa interna. En esta realización particular, la capa C además puede comprender un PLA y opcionalmente un co- 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.

- 5 En otra realización, la capa A es la capa intermedia adyacente a las capas B y C, en la que las capas B y C son bien capas externas o internas respectivamente. Las capas B y C pueden ser iguales o diferentes en la presente realización.

Existen diversos procedimientos conocidos para fabricar artículos rotomoldeados de multicapa: mediante introducción manual del material durante el ciclo de rotomoldeo, o mediante el uso de un cajón móvil o mediante un sistema de una etapa en el que cada capa tiene una temperatura de fusión diferente y se introducen en el molde juntos.

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

15 Típicamente un cajón móvil contiene el material para una capa particular y es un recipiente aislado que alberga el material hasta que se libera en el momento apropiado durante el ciclo. La señal de liberación del material normalmente se transmite en forma de pulso de presión por medio de una tubería de aire comprimido a través del brazo de la máquina. El aislamiento se mantiene frío para evitar que el material del interior de la caja se funda.

En cualquiera de estos procedimientos, existen dos factores a considerar, que, de hecho, se conocen por parte de la persona experta en las aplicaciones de rotomoldeo de multicapa:

- 20 i. la temperatura a la cual se añade la capa posterior para determinar el espesor de pared de la capa anterior formada y el modo en el que las dos capas se unen juntas;
ii. el tiempo transcurrido antes de la adición de la capa siguiente de material para evitar el combado.

Es posible controlar estas cuestiones rebajando el índice en masa fundida de la primera capa y/o reduciendo la temperatura de inyección de la capa siguiente, y/o enfriando el molde ligeramente antes de la inyección de la capa siguiente.

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

La presente invención también divulga un procedimiento de rotomoldeo de artículos de acuerdo con la invención que comprende las etapas (no en orden particular) de acuerdo con el procedimiento conocido por la persona experta:

- 30 a) alimentar la composición para la capa A) en un molde;
b) colocar el molde lleno en un horno pre-calentado;
c) rotar el molde lleno alrededor de dos ejes perpendiculares;
d) alimentar la composición para la capa B, opcionalmente con un agente químico de soplado y un gas de soplado para preparar una capa B en forma de espuma, seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);
35 e) opcionalmente alimentar la composición de la capa C), seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);
f) opcionalmente alimentar las capas adicionales deseadas, estando seguida cada adición de repetición de las etapas (b) y (c),
g) enfriar y recuperar el artículo rotomoldeado.

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

- 40 Como alternativa, el agente químico de soplado para crear una capa B en forma de espuma se puede introducir durante el ciclo de rotomoldeo mediante un tubo de Teflon.

El primer punto clave en el procedimiento es el momento en el que la temperatura del interior del molde alcanza la temperatura de fusión de la composición para la capa A. La composición de la capa B (si es adyacente a la capa A) que comprende la poliolefina (y opcionalmente un agente químico de soplado) se inyecta tan pronto como sea posible o justo antes de alcanzar la primera temperatura de fusión. La composición de la capa B se inyecta preferentemente a una temperatura de aire interno situada entre 125 y 160 °C.

El segundo punto clave en el procedimiento es el momento en el que la temperatura dentro del molde alcanza la temperatura de fusión de la composición de la capa B. La composición de la capa C se inyecta tan pronto como sea posible o justo antes de alcanzar la segunda temperatura de fusión. La composición de la capa C se inyecta a una temperatura interna entre 125 y 160 °C. La temperatura del aire interno debe ser compatible con la temperatura y es preferentemente como máximo de 170 °C durante todo el tiempo del ciclo.

Los artículos obtenidos por medio de moldeo rotacional generalmente son partes huecas sin ninguna línea de soldadura, tal como tanques, tambores, recipientes, cubas, garrafas, latas, cisternas, cajas, parachoques, muebles (bañeras), partes para coches como puertas, carrocerías de coche y asientos, equipamiento náutico y acuático,

boyas, flotadores, paneles, planchas y juntas. El artículo rotomoldeado se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende partes para coches. Entre las partes para coches, por ejemplo se puede citar la carrocería del coche y las puertas del coche así como los componentes interiores tales como panel de instrumentos y manivelas para las puertas.

- 5 Estos artículos puede tener una o más aberturas y/o insertos de plástico o metal y/o "tiradores" que son juntas de refuerzo o puentes entre dos superficies del artículo.

Los artículos obtenidos por medio del procedimiento de moldeo rotatorio de acuerdo con la invención no tienen un punto de fragilidad. Muestras características homogéneas, tales como por ejemplo un espesor uniforme de las paredes así como también buen aspecto superficial tanto interna como interna y externamente, sin deformación alguna, burbujas u otros defectos. Además, las composiciones para uso en el presente procedimiento no presentan ningún comportamiento de combado durante el procedimiento de rotomoldeo.

En particular, los artículos obtenidos tienen muy escasa contracción y alabeo. Además, la presencia del co- o ter-polímero (agente de compatibilidad) aumenta la resistencia frente a impactos del artículo.

15 En otra realización, cuando la capa A es la capa externa se puede pintar la superficie externa del artículo. Esto se hace de forma muy sencilla debido a la elevada tensión superficial.

5. Relleno con poliuretano

Los artículos obtenidos por medio de moldeo rotatorio generalmente son partes huecas sin ninguna línea de soldadura. Siendo huecos, los artículos rotomoldeados de acuerdo con la presente invención típicamente comprenden una o más cavidades. En una realización, se pueden obtener propiedades mejoradas de aislamiento o estructurales mediante el relleno de estas cavidades con un poliuretano (PU), tal como una espuma de poliuretano.

Sorprendentemente, los inventores han encontrado que para los artículos rotomoldeados de acuerdo con la presente invención la adherencia entre el artículo y la pared interna y una espuma de PU resulta excelente.

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

25 Las espumas de PU 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 las espumas de PU rígidas para mejorar las propiedades estructurales del artículo rotomoldeado. Las propiedades elásticas y de suavidad de las espumas de poliuretano dependen de la elección de los monómeros de poliol e isocianato, ya que los monómeros de poliol típicamente proporcionan dominios suaves, y los monómeros de isocianato forman dominios duros.

El tipo de polímero de PU comprendido por la espuma de PU no resulta crítico para la presente invención. El polímero de PU puede estar formado mediante la introducción en un artículo rotomoldeado de una composición formador de PU como se describe a continuación.

35 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, dicha composición de formación de PU comprende:

al menos un compuesto de isocianato, denominado también en lo sucesivo un "monómero de isocianato"; y

al menos un poliol, denominado en lo sucesivo también "monómero de poliol".

40 Los monómeros de isocianato apropiados incluyen poliisocianatos, tal como diisocianatos y/o triisocianatos. Los poliisocianatos pueden ser poliisocianatos alifáticos, aralifáticos y/o aromáticos, típicamente del tipo $R^2-(NCO)_x$ siendo x al menos 2 y siendo R^2 un grupo aromático, alifático o aromático/alifático combinado. Los ejemplos de R^2 son difenilmetano, tolueno, dicitlohexilmetano, hexametileno, o grupos que proporcionan un poliisocianato similar.

Los ejemplos no limitantes de los poliisocianatos apropiados son diisocianato de difenilmetano (MDI) - isocianatos tipo en forma de isómeros 2,4'-, 2,2'- y 4,4' y sus mezclas (también denominados MDI puro), la mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y sus oligómeros (conocidos en la técnica como MDI polimérico o "crudo") y productos de reacción de poliisocianatos (por ejemplo, poliisocianatos como se ha explicado anteriormente), con componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivo con isocianato que forman poliisocianatos poliméricos o los denominados prepolímeros. Otros ejemplos son diisocianato de tolueno (también conocido como diisocianato de tolueno, y denominado TDI), tal como 2,4 TDI y 2,6 TDI en cualquier mezcla isomérica apropiada, diisocianato de hexametileno (HMDI o HDI), diisocianato de isoforona (IPDI), diisocianato de butileno, diisocianato de trimetilhexametileno, di(isocianatociclohexil)metano, por ejemplo 4,4'-diisocianatodicitlohexilmetano (H12MDI),

diisocianato de isocianatometil-1,8-octano y diisocianato de tetrametilxileno (TMXDI), 1,5-naftalendiisocianato (NDI), p-fenilendiisocianato (PPDI), 1,4-ciclohexanodiisocianato (CDI), diisocianato de tolidina (TODI), cualquier mezcla apropiada de estos poliisocianatos, y cualquier mezcla apropiada de uno o más de estos poliisocianatos con poliisocianatos de tipo MDI.

- 5 Generalmente, el poliuretano se prepara haciendo reaccionar un monómero de isocianato con uno o más monómeros de poliol. Los monómeros de poliol apropiados incluyen poliéster con terminación de hidroxilo (poli(poliol de éster)), poliéter con terminación de hidroxilo (poli(poliol de éter)), un policarbonato con terminación de hidroxilo o una de sus mezclas. En realizaciones particulares, los monómeros de poliol comprenden uno o más monómeros escogidos entre el grupo que consiste en un poli(diol de éter), poli(triol de éter), poli(diol de éster) y un poli(triol de éster).

Los poli(poliol de éster) pueden ser generalmente un poliéster lineal, y pueden tener un peso molecular medio (Mn) de aproximadamente 500 a 10000. Se puede determinar el peso molecular sometiendo a ensayo los grupos funcionales terminales y se refiere al peso molecular medio expresado en número. Los polímeros se pueden producir por medio de (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos carboxílicos o anhídridos o (2) mediante reacción de esterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de ácidos dicarboxílicos. Generalmente, se prefieren las relaciones en moles en exceso de más de un mol de glicol con respecto a ácido para obtener cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos terminales hidroxilo. Los intermedios de poliéster apropiados también incluyen diversas lactonas tales como policaprolactona, típicamente formada a partir de caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos o sus combinaciones. Los ácidos dicarboxílicos apropiados que se pueden usar solos o en forma de mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: ácido succínico, glutárico, adípico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanoico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico, y similares. También se pueden usar los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico o, también se pueden usar. similares. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseado pueden ser alifáticos, aromáticos o sus combinaciones, 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, decametilenglicol, dodecametilenglicol y similares. Los poli(poliol de éter) pueden proceder de un diol o un poliol que tiene un total de 2 a 15 átomos de carbono, preferentemente un alquil diol o glicol que se hace reaccionar con un éter que comprende un óxido de alquileo que tiene de 2 a 6 átomos de carbono, típicamente un óxido de etileno o un óxido de propileno o sus mezclas. Por ejemplo, se puede producir un poliéter con funcionalidad de hidroxilo en primer lugar haciendo reaccionar un propilenglicol con óxido de propileno seguido de una reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios que resultan del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, de este modo, resultan preferidos. Los poli(poliol de éter) comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que se ha sometido a reacción con etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que se ha hecho reaccionar con propilenglicol, poli(tetrametilenglicol) (PTMG) que comprende agua que se ha hecho reaccionar con tetrahidrofurano (THF). Los poli(poliol de éter) además incluyen aductos de poliamida de un óxido de alquileo y pueden incluir, por ejemplo, un 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 poli(poliol de éter) similares de tipo poliamida. Los copoliésteres también se pueden utilizar en la presente invención. Los copoliésteres típicos incluyen el producto de reacción de glicerol y óxido de etileno o glicerol y óxido de propileno.

Los intermedios de policarbonato con terminación de hidroxilo se pueden preparar haciendo reaccionar un glicol con un carbonato. El documento US 4131731 se menciona, de este modo, para la divulgación de policarbonatos con terminación de hidroxilo y su preparación. Dichos policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reaccionantes esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles apropiados se seleccionan entre dioles alifáticos y cicloalifáticos que contienen de 4 a 40, y preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono, y a partir de polioalquilen glicoles que contienen 2 a 20 grupos alcoxi por molécula con cada grupo alcoxi que contiene de 2 a 4 átomos de carbono. Los dioles apropiados para su uso en la presente invención incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como butanodio-1,4, pentanodio-1,4, neopentilglicol, hexanodio-1,6, 2,2,4-trimetilhexanodio-1,6, decanodio-1,10, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como ciclohexanodio-1,3, dimetilolciclohexano-1,4, ciclohexanodio-1,4, dimetilolciclohexano-1,3, 1,4-endometileno-2-hidroxi-5-hidroximetil ciclohexano, y polialquilen glicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un diol individual o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas del producto terminado.

Los ejemplos no limitantes de carbonatos apropiados para su uso en la presente memoria 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 apropiados en la presente memoria dialquilcarbonatos, carbonatos cicloalifáticos y diarilcarbonatos. Los dialquilcarbonatos pueden contener de 2 a 5 átomos de carbono en cada grupo alquilo y sus ejemplos

específicos son dietilcarbonato y dipropilcarbonato. Los carbonatos cicloalifáticos, especialmente los carbonatos diciticloalifáticos, pueden contener de 4 a 7 átomos de carbono en cada estructura cíclica, y pueden ser una o dos de dichas estructuras. Cuando un grupo es cicloalifático, el otro puede ser bien alquilo o arilo. Por otra parte, si un grupo es arilo, el otro puede ser alquilo o cicloalifático. Los ejemplos preferidos de diarilcarbonatos, que pueden contener de 6 a 20 átomos de carbono en cada grupo arilo, son difenilcarbonato, ditolilcarbonato y dinaftilcarbonato.

La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferentemente un carbonato de alquileno dentro del 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 una presión dentro del intervalo de 0,1 a 300 mm de Hg en presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, al tiempo que se retiran los glicoles de bajo punto de ebullición por medio de destilación.

En realizaciones particulares, la composición de formación de PU puede comprender uno o más poli(dioles o trioles de éter). La elección del monómero de polioliol puede depender de las especificaciones requeridas del artículo relleno de PU y rotomoldeado. Por ejemplo, los poliéteres típicamente proporcionan una mejor resistencia fúngica y microbiana, son más fáciles de procesar (debido a la baja viscosidad) y tienen bajo coste, en comparación con los poliésteres. Por otra parte, los poliésteres pueden proporcionar una mejor resistencia al desgaste; propiedades portantes de carga; propiedades de envejecimiento térmico; reactividad; y oxígeno, ozono y estabilidad UV. Los poliésteres además se hinchan menos en aceites, grasa y disolventes.

La composición de formación de PU puede además comprender uno o más prolongadores de cadena, todos ellos bien conocidos por los expertos en la técnica. Los ejemplos no limitantes de los prolongadores de cadena apropiados son glicoles de cadena corta o alifáticos inferiores que tienen de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 átomos de carbono e incluyen, por ejemplo, etilenglicol, dietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanediol, 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 escogidos entre el grupo que consiste en una amina terciaria, tal como un bis-(2-dimetilaminoetil)éter, N-etilmorfolina, trietilendiamina, dimetilciclohexilamina o dimetiletanolamina; y un compuesto de organoestaño, tal como dilaurato de dibutilestaño, mercaptida de dioctilestaño u óxido de dibutilestaño.

En ciertas realizaciones, la composición de formación de PU puede comprender una o más cargas minerales tales como determinados óxidos, carbonatos, silicatos, boratos, estannatos, hidróxidos de óxidos mixtos, carbonatos de hidróxidos mixtos, silicatos de hidróxido o boratos de hidróxido o una mezcla de estas sustancias. A modo de ejemplo, se puede hacer 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 de formación de PU puede comprender uno o más estabilizadores de espuma. Los estabilizadores de espuma son sustancias que favorecen la formación de una estructura celular regular durante la formación de espuma. Los ejemplos no limitantes de estabilizadores de espuma son estabilizadores de espuma que comprenden silicona tales como copolímeros de oxialquileno-siloxano u otros organopolisiloxanos, productos de alcoxilación de alcoholes grasos, oxo alcoholes, aminas grasas, alquilfenoles, dialquil fenoles, alquilesroles, alquilresorcinol, naftol, alquilnaftol, naftilamina, anilina, alquilanilina, toluidina, bisfenol A, bisfenol A alquilado y poli(alcohol vinílico).

La composición de formación de PU puede además comprender uno o más disolventes, como se sabe por parte de la persona experta en la técnica.

El poliuretano generalmente se forma a partir del monómero de polioliol anteriormente mencionado, preferentemente poliéter, que se hace reaccionar de forma adicional con un monómero de isocianato, preferentemente un diisocianato, junto con uno o más aditivos escogidos entre un prolongador de cadena, un catalizador, un estabilizador de espuma, una carga, un colorante, un pigmento, un retardador de llama, un antioxidante, un fungicida y un biocida.

Las espumas se pueden preparar mediante el uso de agentes químicos de soplado inertes al tiempo que se llevan a cabo las reacciones anteriores, o mediante el uso de un gas con el fin de crear una espuma durante estas reacciones. Un agente químico de soplado particularmente apropiado es agua. El agua puede reaccionar con grupos funcionales de isocianato, liberando de este modo dióxido de carbono, que puede actuar como agente de soplado. Por consiguiente, en realizaciones particulares, la composición de formación de PU comprende agua.

La cantidad de agente de soplado presente en la mezcla de formación de PU afecta a la densidad de la espuma de PU formada mediante la composición de formación de PU.

6. Revestimiento del artículo rotomoldeado

Los inventores descubrieron que los artículos rotomoldeados de la invención son fáciles de revestir o pintar. Sorprendentemente, los inventores han descubierto que los artículos rotomoldeados se pueden revestir tan pronto como se produce el desmoldado de los mismos, sin ningún tratamiento superficial.

Los artículos rotomoldeados descritos en la presente memoria se pueden revestir con diversos fines, por ejemplo por cuestiones estéticas, para proporcionar propiedades retardadoras de llama, para proporcionar propiedades hidrófobas o hidrófilas, para proteger la superficie frente a la luz-UV, arañado, calor, etc.

5 En realizaciones particulares, el artículo rotomoldeado descrito en la presente memoria se pinta. Las pinturas apropiadas que proporcionan buenos resultados incluyen pinturas basadas en poliuretano, pinturas basadas en epoxi y pinturas basadas en nitrocelulosa, pinturas acrílicas y pinturas alquídicas. En realizaciones preferidas, la pintura se selecciona entre el grupo que consiste en pinturas basadas en poliuretano, pinturas basadas en epoxi y pinturas basadas en nitrocelulosa. La adherencia de la pintura se sometió a ensayo por medio de un ensayo de corte-cruzado de acuerdo con NF EN ISO 2409.

10 En realizaciones particulares, el artículo se pinta o reviste con una sustancia retardadora de llama, por ejemplo una pintura o barniz retardador de llama. En realizaciones particulares, los artículos pueden comprender un revestimiento de retardador de llama, en el que dicho revestimiento preferentemente comprende una o más sustancias intumescentes, es decir, sustancias que se hinchan como resultado de la exposición térmica, aumentando de este modo su volumen y disminuyendo su densidad, proporcionando de este modo una protección pasiva contra el fuego.

15 Los ejemplos de sustancias intumescentes incluyen silicatos de sodio y materiales que comprenden una cantidad significativa de hidratos.

20 En ciertas realizaciones, el artículo rotomoldeado se reviste con un revestimiento de protección. Los ejemplos no limitantes de materiales de revestimiento de protección incluyen una poli(resina de éster), una resina amino o un poliéster insaturado pre-acelerado isoftálico tal como Polycor iso PA F de CCP composite o sus combinaciones. Dichos artículos pueden ser partes de coches, partes de barcos o similares.

Los revestimientos descritos en la presente memoria se pueden aplicar por medio de cualquier técnica de revestimiento apropiada, incluyendo, pero sin limitarse a, revestimiento por pulverización y revestimiento por inmersión.

Ejemplos

25 Los siguientes ejemplos ilustran la invención, pero no pretenden limitar el ámbito de la misma.

Procedimientos analíticos

1. Determinación de la pureza óptica de PLA

30 En los ejemplos siguientes, la determinación de la pureza óptica o isomérica de PLA se hace por medio del procedimiento enzimático. El principio del procedimiento es el siguiente: Los iones lactato y D-lactato se oxidan en piruvato respectivamente por parte de las enzimas L-lactato deshidrogenasa y D-lactato deshidrogenasa, usando nicotinamida adenina dinucleótido (NAD) como coenzima. Para forzar la reacción en la dirección de la formación de piruvato, es necesario retener este compuesto por medio de reacción con hidrazina. El aumento de densidad óptica hasta 340 Nm es proporcionar a la cantidad de L-lactato o D-lactato presente en la muestra.

35 Las muestras de PLA se prepararon por medio de mezcla de 25 ml de hidróxido de sodio (1 mol/l) con 0,6 g de PLA. La solución se colocó a reflujo durante 8 horas y posteriormente se enfrió. La solución se neutralizó después hasta pH 7 usando una solución de ácido clorhídrico (1 mol/L), a continuación se añadió suficiente agua desionizada para obtener 200 ml de solución.

40 Las muestras se analizaron posteriormente en un analizador Vital Scientific Selectra Junior usado para la determinación del isómero L de la poli-L-lactida, se usó la caja que lleva por título "ácido L-láctico 5260" comercializado por la compañía Scil y para la determinación en isómero D de la poli-D-lactida, se usó la caja que lleva por título "ácido L-láctico 5240" comercializada por la compañía Scil. Durante el análisis, se usaron un blanco reactivo y una solución de calibración denominada "Scil 5460".

2. Determinación del peso molecular de PLA

45 En los ejemplos siguientes, se lleva a cabo la medición del peso molecular a 30 °C usando un cromatógrafo de líquidos WATERS 610. Se preparó una solución del polímero en cloroformo a una concentración de 1 mg/ml. Se inyectaron 100 µl de esta solución, a través de un filtro que tenía poros de 0,2 µm de diámetro, en la columna del cromatógrafo a 30 °C. El peso molecular se proporciona sobre la base del tiempo de retención en la columna. Una muestra se lleva a cabo como referencia usando muestras de poliestireno de patrón y una curva de calibración universal.

50 3. Determinación de la contracción/alabeo del objeto moldeado

La medición del artículo rotomoldeado comparado con el propio molde se hace por medio de análisis tri-dimensional de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional publicada WO 2008/151988.

La retirada media medida sobre el objeto se expresa en % en comparación con el volumen interno del molde.

4. Determinación del aspecto de las paredes del objeto moldeado

Se evaluaron visualmente los aspectos de las paredes interiores y exteriores, uniformidad, presencia de burbujas, rizaduras etc.

5. Determinación del espesor de regularidad de las paredes del objeto moldeado

- 5 El espesor de regularidad de las paredes viene determinado por medio de tomografía, técnica bien conocida por el hombre de la técnica.

Ejemplo 1

Resinas usadas en el ejemplo

Se usaron las resinas identificadas a continuación:

10 PLA

Resina 1 Como poliéster se usó PLA, concretamente una poli-L-lactida (PLA HIGH PURITY de Futerro®) en forma de polvo obtenido tras triturar los microgránulos de PLLA que tenían una pureza óptica de al menos 99 % en peso/peso, un contenido máximo de agua de 250 ppm, un contenido máximo libre de lactida de 0,1 % en peso/peso y un peso molecular medio expresado en número Mn de aproximadamente 100.000 (usando una referencia de poliestireno). El tamaño medio de las partículas del polvo tras trituración es de 300 µm.

Propiedades Físicas de PLA HIGH PURITY de Futerro®:

- Peso Especifico a 25°C de 1,24 medido de acuerdo con ISO 1183.
- Densidad en Masa Fundida a 230°C de 1,08-1,12.
- Índice en Masa Fundida medido a 190°C bajo carga de 2,16 kg de 10-30 g/10min medido de acuerdo con ISO 1133.
- Índice en Masa Fundida medido a 210°C bajo carga de 2,16 kg de 30-60 g/10min medido de acuerdo con ISO 1133.
- Turbidez a espesor de 2 mm menor de 5 %, medido de acuerdo con ISO 14782.
- Transmitancia a espesor de 2 mm mayor de 90 %, medida de acuerdo con ISO 14782/
- Temperatura de transición vítrea de 52-60°C medida de acuerdo con ISO 11357.
- Temperatura de fusión cristalina de 145-175°C también medida de acuerdo con ISO 11357.

El módulo de tracción está alrededor de 4000 MPa medido de acuerdo con ISO527.

Terpolímero

30 **Resina 2:** Se usó Lotader 8890® (comercializada por Arkema®) como terpolímero. LOTADER® AX8890 es un terpolímero aleatorio de etileno, éster acrílico y metacrilato de glicidilo, polimerizado a presión elevada en un procedimiento de autoclave.

Propiedades Físicas de Lotader 8890® tal y como se comercializa:

- Índice en Masa Fundida medido a 190°C bajo carga de 2,16 kg de 6 g/10min medido de acuerdo con ISO 1133
- Contenido de metacrilato de metilo de 24 % en peso medido por FTIR
- Contenido de metacrilato de glicidilo de 8 % en peso medido por FTIR
- Monómero de etileno de 68 % en peso medido por FTIR
- Densidad (a 23°C) de 0,94 g/cm³ medida de acuerdo con ISO 1183
- Punto de fusión a 65 °C medido de acuerdo con ISO 11357-3
- Módulo de Young de 8 MPa medido de acuerdo con ASTM D 638 Tipo IV

40 Los siguientes se proporcionan como propiedades físicas medidas sobre muestras moldeadas por compresión:

- Punto de reblandecimiento Vicat (1 kg) de 87 °C medido de acuerdo con ISO 306

ES 2 640 276 T3

- Módulo flexural menor de 30 MPa medido de acuerdo con ISO 178
 - Estiramiento hasta rotura de 1100 % medido de acuerdo con ASTM 638 Tipo IV
 - Resistencia de tracción hasta rotura de 4 MPa medida de acuerdo con ASTM D 638 tipo IV
 - Dureza de Shore D (a 1s) de 18 medida de acuerdo con ASTM D 2240
- 5
- Dureza de Shore A (a 1s) de 64 medida de acuerdo con ASTM D 2240

Resina 3: Se usó Lotader 8840® (comercializada por Arkema®) como agente de compatibilidad del copolímero. LOTADER® AX8840 es un copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo, polimerizado a presión elevada en un procedimiento de autoclave.

Propiedades físicas de Lotader® tal y como se comercializa:

- 10
- Índice en Masa Fundida medido a 190°C bajo carga de 2,16 kg de 5 g/10min medido de acuerdo con ISO 1133
 - Contenido de metacrilato de glicidilo de 8 % en peso medido por FTIR
 - Monómero de etileno de 92 % en peso medido por FTIR
 - Densidad (a 23°C) de 0,94 g/cm³ medida de acuerdo con ISO 1183
 - Punto de fusión a 106 °C medido de acuerdo con ISO 11357-3
- 15
- Los siguientes se proporcionan como propiedades físicas medidas sobre muestras moldeadas por compresión:
- Punto de reblandecimiento Vicat (a 10N) de 87 °C medido de acuerdo con ISO 306
 - Módulo de tracción de 104 MPa medido de acuerdo con ISO 527-2
 - Módulo flexural de 85 MPa medido de acuerdo con ISO 178
 - Estiramiento hasta rotura de 400 % medido de acuerdo con ISO 527-2
- 20
- Resistencia de tracción hasta rotura de 8 MPa medido de acuerdo con ISO 527-2
 - Dureza de Shore D (a 1s) (1) 50 - medida de acuerdo con ISO 868

Poliiolefina

Como poliolefina par la capa B, se usaron los siguientes poliuretanos.

Resina 4: M3581UV® de Total Petrochemicals

- 25
- Se obtuvieron los polvos de polietileno blandos tras trituración de los microgránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,935 g/cm³ (ISO 1183) y un índice MI2 en masa fundida de 6 g/10 min (ISO 1133 condición D bajo carga de 2,16 kg a 190°C). El tamaño medio de partícula del polvo tras trituración es de 300 µm. Se preparó el polietileno con catalizador de dicloruro de etilen bis(tetrahidroindenil) circonio. El módulo de tracción es de alrededor de 800 MPa de acuerdo con ISO527.

30 Composición 1a para la capa A

- **Resina 1:** PLA HIGH PURITY de Futerro® 77,5 % en peso
- Lote maestro rojo (pigmento rojo): 4 % en peso
- CaCO₃ : 10% en peso
- MB Transmar® : 0,4 % en peso

- 35
- Irganox 1076 ® (de Ciba): 0,1 % en peso

- **Resina 2:** Lotader AX 8900® (de Arkema) : 8% en peso

Composición 1b para la capa A

- **Resina 1:** PLA HIGH PURITY de Futerro® 85,9 % en peso
- Lote maestro rojo (pigmento rojo): 4 % en peso

- CaCO_3 : 10% en peso
- MB Transmar® : 0,4 % en peso
- Irganox 1076 ®(de Ciba) : 0,1 % en peso

Composición 2 para preparar la Capa B

5 Se obtuvo la composición sometiendo a formación de compuestos y conformación de microgránulos de 300 μm de tamaño medio de partícula los siguientes:

- **Resina 4:** 86 % en peso
- **Resina 1:** PLA high Purity Futerro® = 10 % en peso
- Color de lote maestro verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso

10 - Resina 3: Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

Configuración de Máquina y Molde

Se usó una máquina de horno de carrusel, en la que estuvo presente el procedimiento con las siguientes condiciones:

- Temperatura de ajuste del horno para todos los ensayos 270°C
- 15 • Moldes de aluminio
- Únicamente enfriamiento por aire externo. Se usó aire a temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C)
- Se usó una caja móvil para que todas las capas formaran los artículos de multicapa

Fabricación de botellas de 2 capas por medio de moldeo rotatorio

Estas se fabricaron de acuerdo con la tecnología TP-SEAL®.

20 Las dos capas consistieron en una capa "superficial" externa (capa A de acuerdo con la invención) preparada con la **Composición 1a o 1b** y una capa de polietileno interna en forma de espuma (capa B de acuerdo con la invención) preparada con la **Composición 2**.

Se fabricó una botella por medio de moldeo rotatorio. Los parámetros del ciclo son los siguientes:

- Calentamiento del horno a una temperatura de 270°C
- 25 - PIAT 1 (temperatura pico de aire interno): 140°C
- PIAT 2: 180°C (excepto para la botella 4 a 165°C)
- relación rotacional: 4/1
- Enfriamiento del molde desde el exterior desde 180 °C a una tasa de 3 °C/minuto usando aire a temperatura ambiente
- 30 - Retirada del horno a 160°C

Se sometieron a rotomoldeo las botellas de diferentes composiciones, concretamente:

Botella 1: de acuerdo con la invención

■ Capa Externa A: 350 g de **Composición 1a** (usada directamente en la bolsa sin secado)

35 ■ Capa B interna en forma de espuma: 600 g de **Composición 2** mezclados en seco con 3 % en peso de agente químico de soplado Genitron OB® (18 g) en un mezclador superior durante 5 minutos (introducido en el interior del molde durante el ciclo a 180°C)

Botella 2: de acuerdo con la invención

■ Capa Externa A: 350 g de **Composición 1a** (secada primero a 50°C durante 19 h en un horno asistido con un ventilador)

40 ■ Capa B interna en forma de espuma: 600 g de **Composición 2** mezclados en seco con un 3 % en peso de agente químico de soplado Genitron OB® (18 g) en un mezclador superior durante 5 minutos (introducido en

el interior del molde durante el ciclo a 180°C)

Botella 3: de acuerdo con la invención

- Capa Externa A: 350 g de **Composición 1b** (secada primero a 50°C durante 19 h en un horno asistido con ventilador)
- 5 ■ Capa B interna en forma de espuma: 600 g de **Composición 2** mezclados en seco con un 3 % en peso de agente químico de soplado Genitron OB® (18 g) en un mezclador superior durante 5 minutos (introducido en el interior del molde durante el ciclo a 180°C)

Botella 4: de acuerdo con la invención

- 10 ■ Capa Externa A: 350 g de **Composición 1b** (secada primero a 50°C durante 19 h en un horno asistido por ventilador, posteriormente retirado del horno 6 h antes del molde)
- Capa B interna en forma de espuma: 600 g de **Composición 2** mezclada en seco con un 2 % en peso de agente químico de soplado Genitron OB® (12 g) en un mezclador superior durante 5 minutos (introducido en el interior del molde durante un ciclo a 165°C)

Botella 5: de acuerdo con la invención

- 15 ■ Capa Externa A: 350 g de **Composición 1a** (usada directamente en la bolsa sin secado)
- Capa B interna en forma de espuma: 600 g de **Composición 2** mezclada en seco con un 2 % en peso de agente químico de soplado Genitron OB® (12 g) en un mezclador superior durante 5 minutos (introducido en el interior del molde durante un ciclo a 180°C)

20 Se examinaron los aspectos superficiales internos y externos de las paredes. La superficie de las botellas de acuerdo con la invención fue más brillante y más suave que la botella de la técnica anterior.

Todas las botellas mostraron buena adherencia de la capa en forma de espuma a la capa externa de PLA. Además, la capa externa de PLA resulta apta para pintura de forma sencilla.

Ejemplo 2

Fabricación de una parte para coche de 2 capas por medio de moldeo rotatorio:

25 Capa A: Poliéster: la capa externa estaba formada por resina 6.

Resina 6: Polímero NatureWorks® PLA 6201 D

Como poliéster se usó PLA, concretamente una poli-L-lactida (polímero NatureWorks® PLA 6201 D) en forma de polvo obtenido tras trituración de los microgránulos de PLLA.

Propiedades Físicas de PLA:

- 30 • Peso específico a 25°C de 1,24 medido de acuerdo con D792.
- Densidad en masa fundida a 230°C de 1,08.
- Índice en masa fundida medido a 210°C bajo carga de 2,16 kg de 15-30 g/10min medido de acuerdo con D1238.
- Temperatura de transición vítrea de 55-60°C medido de acuerdo con D3417.
- Temperatura de fusión cristalina de 160-170°C también medida de acuerdo con D3418.

35 Capa B: composición 2 de capa interior como se describe en el ejemplo 1:

Se obtuvo la composición 2 como se describe en el ejemplo 1 sometiendo a formación y compuestos y conformación hasta obtener microgránulos de 300 µm de tamaño medio de partícula los siguientes:

- **Resina 4 del ejemplo 1:** 86 % en peso
- **Resina 1 del ejemplo 1:** PLA high Purity Futerro® = 10 % en peso
- 40 - Color de lote maestro verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
- **Resina 3 del ejemplo 1:** Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

Configuración de Máquina y Molde

Se usó una máquina de horno con carrusel. Se usaron las siguientes condiciones y etapas:

- Adición de resina 6 al molde
- Calentamiento del horno a una temperatura de 270°C
- 5 - Calentamiento de PLA hasta 180°C (PIAT 1):
 - Introducción de la composición 2 en el molde
 - Calentamiento de la composición 2 hasta 200°C
 - Enfriamiento del molde hasta 120°C ($\pm 10^\circ\text{C}$)
 - Mantenimiento 20 minutos a 120 °C (cristalización "meseta")
- 10 - Enfriamiento a 100-100 °C, y
 - Desmoldado de la parte a 100-110°C.

La Figura 1 muestra el ciclo de temperatura del procedimiento de rotomoldeo.

Se examinaron los aspectos superficiales internos y externos de las paredes.

- 15 Se analizó el alabeo de los artículos con respecto al molde (véase el documento WO 2008/151988). La parte de coche sometida a rotomoldeo y el molde se sometieron a exploración. No se apreció alabeo. Se apreció elevada tenacidad de la parte. Hubo muy buena unión entre las dos capas y resultó fácil el desmoldado de la parte. Se cristalizó la capa de PLA.

El artículo se pintó de forma sencilla en la parte exterior, y la pintura mostró buena adherencia.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo rotomoldeado que comprende al menos dos capas A y B, en el que la capa A comprende:
 - de un 50 a un 100 % en peso de poli(ácido láctico),
 - de un 0 a un 50 % en peso de una poliolefina,
 - de un 0 a un 20 % en peso de un co- o ter-polímero que comprende
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de monómero de etileno o estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico,
- 5 y la capa B comprende:
 - de un 50 a un 99,4 % en peso de una poliolefina, que puede ser diferente de la poliolefina de la capa A,
 - de un 0,5 a un 50 % en peso de poli(ácido láctico),
 - de un 0,1 a un 20 % en peso de co- o ter-polímero, que puede ser diferente del co- o ter-polímero de la capa A, que comprende:
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o un monómero de estireno,
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico,
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de monómero de éster (met)acrílico.
- 10 2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicha capa A comprende de un 75 a un 100 % en peso de poli(ácido láctico).
- 15 3. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la capa B es adyacente a la capa A.
- 20 4. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que la poliolefina de dicha capa B es un polietileno.
- 25 5. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que dicha capa B está espumada.
- 30 6. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la poliolefina de dicha capa A es un polietileno.
- 35 7. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico de la capa A y/o B se selecciona entre anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo.
- 40 8. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el monómero de éster (met)acrílico del terpolímero de la capa A y/o B está presente de un 0,1 a un 50 % en peso, basado en cada capa y se selecciona entre (met)acrilato de metilo, etilo, n-butilo, iso-butilo, 2-etilhexilo o n-octilo.
- 45 9. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el artículo comprende una capa C que comprende de un 50 a un 100 % en peso de una poliolefina.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la capa C es adyacente a la capa B.
11. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9 o 10, en el que la poliolefina de la capa C es un polietileno.
12. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que consiste en las capas A, B y C, en el que:
 - la capa A es la capa externa,
 - la capa B es la capa intermedia adyacente a la capa A y la capa C,
 - la capa C es la capa interna.
13. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en el que dicho artículo comprende al menos una cavidad provista de un poliuretano.
14. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que la superficie externa está pintada.

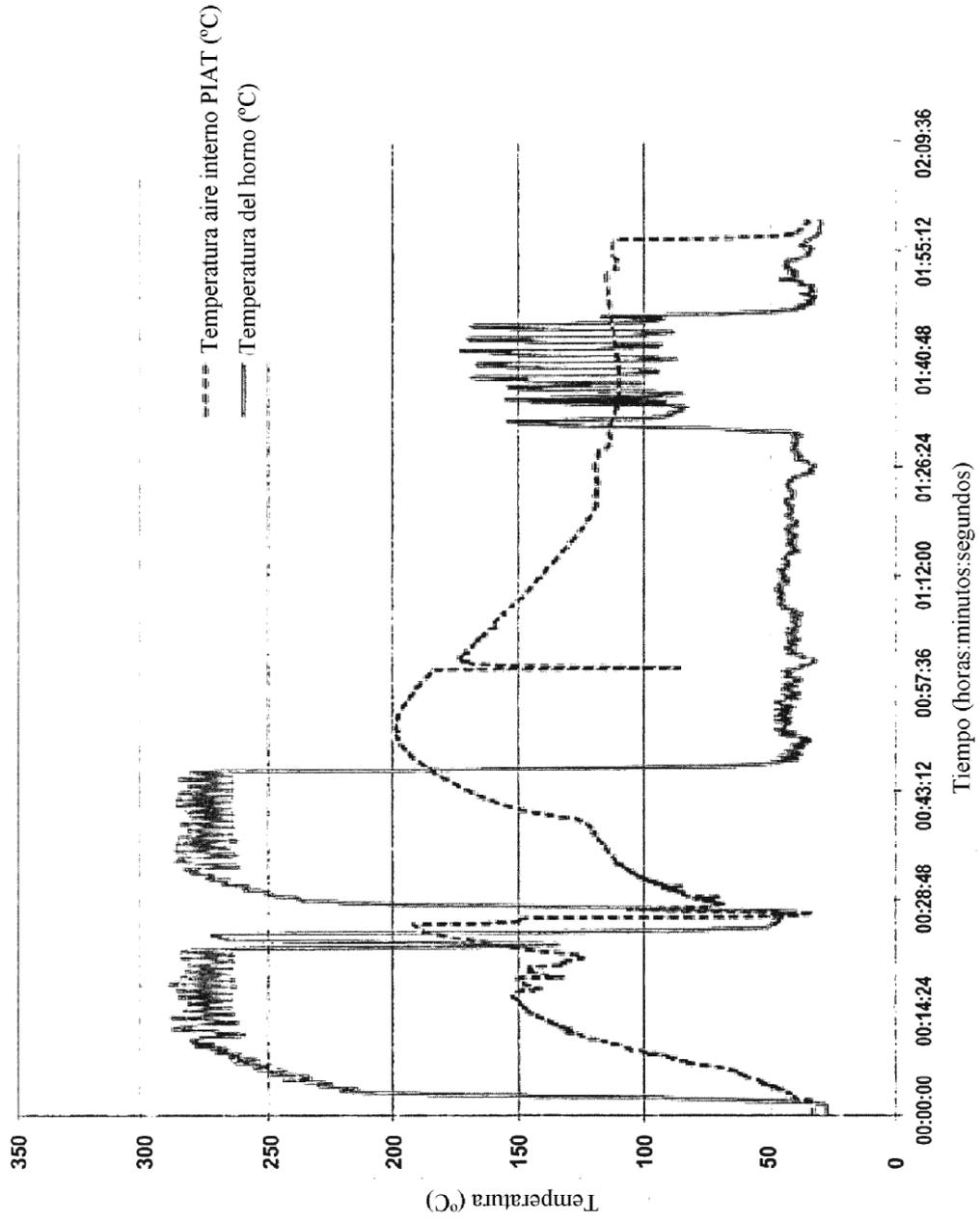


FIG. 1