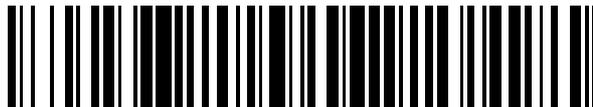


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 684 438**

51 Int. Cl.:

B32B 27/32 (2006.01)

B29C 41/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.04.2009 PCT/EP2009/054761**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.10.2009 WO09130228**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.04.2009 E 09734383 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 2274169**

54 Título: **Artículos de recreo y automóviles preparados mediante moldeo por rotación de múltiples capas**

30 Prioridad:

21.04.2008 EP 08154874

21.05.2008 EP 08156617

21.04.2009 EP 09158405

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

02.10.2018

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 2 684 438 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 de recreo y automóviles preparados mediante moldeo por rotación de múltiples capas

La presente invención se refiere al campo de los artículos moldeados por rotación de múltiples capas que tienen propiedades estructurales reforzadas.

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

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

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

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

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

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

Por lo tanto, se desea producir artículos preparados con dos o más capas de material similar o diferente con el fin de mejorar las propiedades finales del producto terminado. Sin embargo, generalmente es necesario añadir una capa de unión o reticulación para asegurar la integridad estructural.

30 Por lo tanto, existe la necesidad de producir artículos moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, que no adolezcan de estos inconvenientes.

35 Un objetivo de la presente invención es preparar artículos de recreo moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, o coches que tengan buena adherencia entre las capas de materiales diferentes.

Otro objetivo de la presente invención es preparar artículos moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, en los que una de las capas es de polietileno espumado.

40 Es otro objetivo de la presente invención preparar artículos moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, que puedan procesarse de manera fácil y rápida.

45 Es un objetivo adicional de la presente invención preparar artículos grandes moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, que tengan buena rigidez y dureza.

Es otro objetivo de la presente invención preparar artículos grandes moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, que tengan un espesor de pared controlado.

50 También es un objetivo de la presente invención preparar artículos grandes moldeados por rotación de múltiples capas, tales como embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, automóviles, en particular carrocerías de automóviles, piezas estructurales, piezas de diseño o tanques, que tengan un espesor de espuma controlado.

Cualquiera de estos objetivos se cumple al menos parcialmente por medio de la presente invención.

Por consiguiente, la presente invención divulga artículos moldeados por rotación de múltiples capas que comprenden:

a) una capa de piel externa a) que es una mezcla, preferentemente una mezcla seca o una mezcla compuesta por:

- 5 i) 20 a 99,9 % en peso, basado en el peso de la composición de capa de piel externa a), de una primera composición de polietileno que comprende de 40 a 99,9 % en peso, basado en el peso de la composición i), de un primer homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno, de 0,1 a 60 % en peso de ionómero y poliolefina injertada y de 0 a 60 % en peso de una poliolefina funcionalizada (FPO), o poliolefina (PO) injertada en una no poliolefina (NPO) en forma de copolímero en bloque (PO)g-NPO), o una mezcla de los mismos;
- 10 ii) 0 a 79,9 % en peso, basado en el peso de la composición de capa de piel externa a) de un segundo homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno que tiene densidad y/o índice de fusión diferentes a los del primer homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno;

b) una capa intermedia de polietileno espumado b) preparada a partir de:

- 15 i) 95 a 99,8 % en peso basado en el peso de la capa espumada b) de una composición de polietileno, igual o diferente a la de la capa de piel externa a), comprendiendo dicha composición una mezcla de ionómero y poliolefina injertada, y
- ii) 0,2 a 5 % en peso de agente de soplado químico,

20 y en el que la mezcla de ionómero y agente de soplado de poliolefina injertada y resina de polietileno preparada con metaloceno tiene un efecto sinérgico;

c) una capa de piel interna que es una capa a base de polietileno preparada a partir de una composición que consiste en

- 25 – 40 a 100 % en peso de un homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno o una mezcla de los mismos, basado en el peso de la composición de la capa de piel b) siendo dicho polietileno o mezcla igual o diferente al de la capa de piel externa a);
- 0 a 60 % en peso de una poliolefina funcionalizada (FPO) o de un ionómero o de una poliolefina (PO) injertada en una no poliolefina (NPO) en forma de un copolímero en bloque (PO)g-NPO), o de una mezcla de los mismos;

d) capas opcionales.

30 siendo, además, artículos moldeados por rotación embarcaciones.

Se pueden añadir capas adicionales para obtener propiedades deseadas tales como, por ejemplo, propiedades de barrera o buen impacto a baja temperatura. Estas capas adicionales se preparan preferentemente a partir de poliamida, copolímeros de poliamida y/o polímeros de etileno/alcohol vinílico (EVOH).

35 Preferentemente, las capas de piel externa y/o interna son mezclas, es decir composiciones, preferentemente mezclas secas o mezclas compuestas, de homopolímeros o copolímeros de etileno producidos con metaloceno.

En la presente descripción, el término polvo se define como granos de forma irregular y que tienen unas dimensiones de como máximo 600 µm, como se muestra en la Figura 1. El término microgránulo se define como un grano de forma esférica y con unas dimensiones de al menos 500 µm, como se muestra en la Figura 2.

40 La capa de piel externa a) preferentemente comprende homopolímero(s) o copolímero(s) de etileno y una poliolefina injertada/polietileno funcionalizado y/o ionómero. En la presente descripción, los copolímeros se preparan a partir de un monómero y uno o más comonómeros.

La resina de polietileno puede sustituirse ventajosamente por una mezcla, preferentemente una mezcla seca o una mezcla compuesta de resinas de polietileno preparadas con metaloceno i) e ii) que tienen propiedades diferentes para adaptar las propiedades de la capa de piel externa.

45 En la capa de piel externa a), preferentemente, la segunda resina de polietileno ii) tiene una densidad superior a la de la primera resina de polietileno usada en la composición i). Los artículos moldeados por rotación preparados de acuerdo con la presente invención se caracterizan porque tienen un bajo alabeo, un bajo combado, una buena resistencia a la fusión y una baja deformación. También tienen el beneficio de una mayor rigidez y dureza. La resina de alta densidad proporciona un alto módulo de Young superior a 1000 MPa, mientras que la resina de baja densidad, que incluye ionómeros y poliolefinas injertadas, es responsable de la baja deformación y del bajo combado. Cuando aumenta el tamaño del artículo moldeado por rotación, es preferible aumentar la cantidad de composición de resina i) en la capa de piel a) para minimizar el combado y la deformación. Por ejemplo, para artículos del orden de 2 m, la primera composición i) es opcional, mientras que, para estructuras del orden de 5 m, se recomienda usar alrededor del 40 % en peso, basado en el peso de la capa de piel externa a), de composición i).

50

Esto es particularmente aplicable a embarcaciones y más concretamente a embarcaciones de recreo.

5 También es ventajoso usar en la capa de piel externa a) una mezcla, preferentemente una mezcla seca o una mezcla compuesta, de la composición de resina i) en forma de polvo y de resina ii) en forma de microgránulos a fin de lograr una liberación controlada de la parte moldeada por rotación del molde durante el procedimiento de moldeo por rotación, reduciendo así la deformación del artículo terminado, en particular cuando la resina ii) tiene una densidad más alta que la resina i). De hecho, el polvo se funde más rápido que los microgránulos y, por lo tanto, migrará a la parte externa de la capa de piel, proporcionando una mejor y más controlada liberación del molde gracias al ionómero y el polietileno injertado incluidos en dicha resina.

10 En una realización preferida de acuerdo con la presente invención, la composición de la capa de piel externa a) comprende de 70 a 99,9 % en peso, preferentemente de 70 a 99 % en peso, basado en el peso de la composición de la capa de piel a) de la mezcla de primera y segunda resinas de polietileno, más preferentemente de 80 a 99 % en peso, incluso más preferentemente de 80 a 98 % en peso y lo más preferentemente de 85 a 98 % en peso y preferentemente de 0,1 a 30 % en peso, más preferentemente de 1 a 30 % en peso, incluso más preferentemente de 1 a 20 % en peso, y lo más preferentemente de 2 a 15 % en peso de ionómero o poliolefina funcionalizada, en particular poliolefina injertada, o una combinación de los mismos.

15 La composición de capa de piel externa a) comprende preferentemente una mezcla, preferentemente una mezcla seca o una mezcla compuesta, de 20 a 80 % en peso de un primer polietileno producido con metaloceno i) y de 20 a 80 % en peso de un segundo polietileno producido con metaloceno ii), basado en el peso total de los polietilenos i) e ii). Más preferentemente, comprende de 40 a 60 % en peso del primer polietileno producido con metaloceno i) y de 40 a 60 % en peso del segundo polietileno producido con metaloceno ii).

Preferentemente, la composición de la capa interna b) comprende de 90 a 100 % en peso, basado en el peso de la composición de la capa externa b) y más preferentemente alrededor de 100 % en peso de polietileno, y preferentemente de 0 a 10 % en peso y más preferentemente 0 % en peso de polietileno funcionalizado o ionómero.

25 Las poliolefinas funcionalizadas, si están presentes, son poliolefinas injertadas con un material que proporciona polaridad y/o reactividad y, por lo tanto, dependen de la naturaleza de las capas adyacentes. Preferentemente en la presente invención, las poliolefinas se injertan con anhídrido y preferentemente, la poliolefina es polietileno o polipropileno, más preferentemente es polietileno. Alternativamente, la poliolefina funcionalizada es un ionómero. El polietileno injertado proporciona excelentes propiedades de adhesión entre las capas y una liberación controlada del molde, mientras que los ionómeros mejoran las propiedades mecánicas. En una realización más preferida de acuerdo con la presente invención, la poliolefina funcionalizada es una mezcla de ionómero y polietileno injertado.

30 Un ionómero es un polielectrolito que comprende copolímeros que contienen unidades repetitivas eléctricamente neutras y una fracción de unidades ionizadas, que normalmente representan como máximo el 15 por ciento del polímero. Se unen de tal manera que, aunque sean rígidos a temperatura ambiente, los enlaces pueden romperse térmicamente y los nuevos enlaces harán que el material actúe como si fuera un material termoplástico. Las atracciones iónicas que resultan influyen fuertemente en las propiedades del polímero, especialmente en sus propiedades mecánicas.

35 En un ionómero, las cadenas no polares se agrupan juntas y los grupos iónicos polares se atraen entre sí. Esto permite que los ionómeros termoplásticos actúen de manera similar a la de los polímeros reticulados o copolímeros en bloque, pero de hecho se denominan reticulantes reversibles. Cuando se calientan, los grupos iónicos pierden sus atracciones entre sí y las cadenas se vuelven móviles. El movimiento de las cadenas aumenta con el aumento de la temperatura y los grupos ya no pueden permanecer en sus grupos. Esto produce un polímero que tiene las propiedades de un elastómero y la procesabilidad de un termoplástico.

Los ionómeros adecuados se pueden seleccionar, por ejemplo, de poli (etileno-co-ácido metacrílico). Este polímero es una sal de sodio o zinc de copolímeros derivados de etileno y ácido metacrílico.

45 El polietileno injertado proporciona excelentes propiedades de adhesión entre las capas y una liberación controlada del molde, mientras que los ionómeros mejoran las propiedades mecánicas. Por lo tanto, cuanto más grande es el artículo, más importante es la presencia del ionómero.

50 El polietileno preferido en a) i) y/o a) ii) y/o c) i) y/o c) ii) de acuerdo con la presente invención es un homopolímero o copolímero de etileno producido con un catalizador que comprende un metaloceno en un soporte de sílice/aluminoxano. El polietileno puede ser igual o diferente en cada una de las capas. Más preferentemente, el componente de metaloceno es dicloruro de etileno-bis-tetrahidroindenil zirconio o dicloruro de dimetilsilileno-bis(2-metil-4-fenil-indenil) zirconio. El componente de metaloceno más preferido es el dicloruro de etileno-bis-tetrahidroindenil zirconio.

55 El índice de fusión de la resina de polietileno en a) i) preferentemente usado en la presente invención es normalmente al menos igual a 0,5 dg/min, preferentemente de al menos 1 dg/min. Preferentemente es como máximo igual a 25 dg/min, preferentemente de como máximo 20 dg/min. El índice de flujo en estado fundido MI2 se mide siguiendo el procedimiento de los ensayos estándar ASTM D 1283 a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16

kg.

El índice de fusión de la segunda resina de polietileno a) ii) preferentemente usado en la presente invención es de al menos 1 dg/min, preferentemente de al menos 5 dg/min. Es preferentemente de un máximo de 30 dg/min, más preferentemente de un máximo de 25 dg/min.

- 5 Los homopolímeros y copolímeros de etileno en a) i) que pueden usarse en la presente invención tienen preferentemente una densidad de al menos 0,920 g/cc, preferentemente de al menos 0,930 g/cc. Es de un máximo de 0,965 g/cc, preferentemente de un máximo de 0,960 g/cc. La densidad se mide siguiendo el procedimiento de los ensayos estándar ASTM D 1505 a 23 °C.

- 10 La densidad de la segunda resina de polietileno a) ii) preferentemente utilizada en la presente invención es de al menos 0,930 g/cc, preferentemente de al menos 0,935 g/cc. Es preferentemente de un máximo de 0,968 g/cc, más preferentemente de un máximo de 0,965 g/cc.

El polietileno o polietilenos de la capa de piel interna c) pueden tener densidades e índices de fusión según lo dispuesto para los de la capa de piel externa a) i).

- 15 El polietileno de la presente invención también puede tener una distribución de peso molecular bimodal o multimodal, es decir, puede ser una mezcla de dos o más polietilenos con diferentes distribuciones de peso molecular, que pueden mezclarse física o químicamente, es decir, producirse secuencialmente en dos o más reactores. Si las mezclas son mezclas físicas, también se pueden combinar en una extrusora.

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

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

- 30 La capa de polietileno espumado se prepara mediante técnicas estándar con agentes de soplado químicos. En una realización preferida, incluye uno o más ionómeros. En una realización más preferida, incluye tanto uno como más ionómeros y una o más poliolefinas injertadas, preferentemente un polietileno injertado. Se ha observado sorprendentemente que el uso combinado de polietileno producido con metaloceno que incluye un ionómero y el polietileno injertado con el agente de soplado produce una espuma muy homogénea y regular.

- La composición se puede preparar extruyendo la poliolefina con una mezcla maestra que comprende el agente espumante o directamente con el agente espumante. Alternativamente, y preferentemente, las partículas de polietileno se mezclan en seco con el agente de soplado químico y se introducen directamente en el molde durante el ciclo de moldeo por rotación.

- 35 Para espumar polietileno, un agente de soplado debe cumplir varios requisitos:

- la temperatura de descomposición del agente de soplado debe ser compatible con la temperatura de procesamiento del polímero;
- la liberación del gas de soplado se debe producir dentro de un intervalo de temperatura definido de aproximadamente 10 °C y debe poder controlarse durante el procedimiento;
- 40 - la descomposición no se debe autocatalizar para evitar el sobrecalentamiento;
- el gas de soplado debe ser uno químicamente inerte, tal como preferentemente nitrógeno, dióxido de carbono y agua;
- el agente de soplado químico se debe incorporar homogénea y fácilmente y ser compatible con el polietileno.

- 45 Durante el procedimiento de formación de espuma, a temperaturas elevadas, los agentes de soplado químicos experimentan reacciones químicas, principalmente descomposición, que liberan el gas de soplado, normalmente N_2 , CO , CO_2 , NH_3 y agua.

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

- 50 a) Reacción irreversible: $AB \rightarrow C + \text{gas}$. Se pueden seleccionar del grupo que consiste en compuestos azoicos, derivados de hidracina, semicarbazidas, tetrazoles y compuestos nitrosos.
 b) Reacciones de equilibrio: $AB \rightleftharpoons C + \text{gas}$. Se pueden seleccionar del grupo que consiste en bicarbonatos y carbonatos.
 c) Combinación de compuestos que liberan gases como resultado de sus interacciones químicas: $A + BG \rightarrow AB + \text{gas}$.

Los agentes de soplado pueden ser:

- exotérmicos tal como, por ejemplo, azodicarbonamida (AZ) o 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonilhidrazida) (OB); o
- endotérmicos tal como, por ejemplo, bicarbonato de sodio (BS).

5 Los compuestos azo como, por ejemplo, azodicarbonamida se descomponen a una temperatura de 160 a 215 °C y liberan aproximadamente 220 ml/g de gas, principalmente N₂, CO, CO₂, NH₃ y agua.

Las hidrazidas tales como, por ejemplo, 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonilhidrazida). Se descompone a una temperatura de 140 a 160 °C y libera de 120 a 140 ml/g de gas, principalmente N₂ y H₂O. Este tipo de agente es particularmente preferido ya que es exotérmico y libera solo gases neutros.

10 Los carbonatos como, por ejemplo, NaHCO₃ en combinación con ácido cítrico. Se descompone a una temperatura de 150 a 230 °C y libera de 140 a 230 ml/g de gas, principalmente CO₂ y H₂O.

La cantidad de agente de soplado es de al menos 0,2 % en peso basado en el peso total de la composición de polietileno espumado de la capa intermedia, preferentemente de al menos 1 % en peso. Es de un máximo de 5 % en peso, preferentemente de un máximo de 3 % en peso. La cantidad más preferida es de aproximadamente 2,5 % en peso.

15 Los agentes exotérmicos tienen una velocidad de descomposición mucho más alta que los agentes endotérmicos.

El objeto de capas múltiples puede prepararse ya sea mediante la introducción manual de material durante el ciclo de moldeo, o mediante el uso de una caja de goteo, o mediante un sistema de una sola toma.

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

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

25 En cualquiera de los procedimientos, existen dos factores críticos:

- la temperatura a la cual se añade la capa posterior: es crítica para determinar el espesor de la pared de la capa previa formada y para que ambas capas se unan entre sí de forma satisfactoria;
- el tiempo transcurrido antes de la adición de la capa de material posterior: si el molde se deja en reposo durante demasiado tiempo, el material que ya se ha adherido a la pared puede combarse.

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

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

35 La presente invención también divulga un procedimiento para preparar artículos de múltiples capas que comprende las etapas de:

- a) suministrar la composición de la capa de piel externa a) como una mezcla seca en un molde;
- b) colocar el molde lleno en el horno precalentado;
- c) girar el molde lleno alrededor de dos ejes perpendiculares;
- 40 d) suministrar la composición de la capa intermedia espumada como una mezcla seca de la composición de polietileno y el agente de soplado químico;
- e) repetir las etapas b) y c);
- f) suministrar la composición de la capa de piel interna c);
- g) repetir las etapas b) y c);
- 45 h) suministrar opcionalmente las capas adicionales deseadas

Alternativamente, el agente de soplado químico se puede introducir durante el ciclo de moldeo por rotación mediante un tubo de teflón.

50 El primer punto clave en el procedimiento es el momento en el que la temperatura dentro del molde alcanza la temperatura de fusión de la capa de piel externa de polietileno. La capa intermedia que comprende polietileno y agente espumante se inyecta tan pronto como se alcanza la primera temperatura de fusión o justo antes.

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 del polietileno/agente espumante. La capa interna de piel de polietileno se inyecta tan pronto como se alcanza la primera temperatura de fusión o justo antes.

5 Preferentemente, la capa intermedia que comprende el polietileno y el agente espumante se inyecta entre 4 y 7 minutos antes de que se alcance la primera temperatura de fusión.

Preferentemente, la capa de piel interna de polietileno se inyecta entre 10 y 20 minutos antes de que se alcance la segunda temperatura de fusión.

Normalmente, la temperatura del horno es de 280 a 300 °C. La temperatura dentro del molde debe ser compatible con la temperatura de formación de espuma y es preferentemente del orden de 160 °C.

10 El molde normalmente se enfría con aire frío.

La invención consiste en embarcaciones que demandan paredes rígidas y duras, en particular embarcaciones de recreo y kayaks, de 2 a 24 m, preferentemente de 4 a 15 m de longitud, más preferentemente de 4 a 10 m. La capa intermedia preparada con polietileno espumado permite la preparación de artículos ligeros y de paredes gruesas. Los artículos terminados se caracterizan por una alta resistencia al impacto y un buen aislamiento térmico y acústico. Además, mantienen suficiente elasticidad para resistir fracturas por choque, contrariamente a los artículos equivalentes preparados con poliestireno o poliéster. También se caracterizan por un bajo combado, un bajo alabeo y una baja deformación. Este último punto es muy importante para las embarcaciones de recreo porque su velocidad máxima se ve afectada adversamente por la deformación.

20 El espesor de cada capa está determinado por el tamaño del producto final, por las propiedades deseadas y por el coste: puede variar de 0,5 mm hasta varios cm. En la presente invención dirigida principalmente a embarcaciones de recreo, kayaks y carrocerías de automóviles, piezas técnicas y estructurales y piezas de diseño, la capa de piel externa tiene un espesor de 1 mm a 50 mm, preferentemente de hasta 30 mm, más preferentemente de hasta 20 mm, la capa de espuma intermedia tiene un espesor de 3 a 200 mm, preferentemente de hasta 150 mm, más preferentemente de hasta 100 mm, más preferentemente de hasta 50, y la capa de piel interna tiene un espesor de 0,5 a 2,5 mm. Cuanto más gruesa sea la espuma deseada, más agente de soplado se requiere.

Los artículos resultantes se caracterizan por una excelente rigidez y dureza.

En particular, se prefiere lo siguiente para embarcaciones:

30 - Una embarcación de menos de 2 m de longitud preferentemente comprende un primer polietileno producido con metaloceno como capa externa de piel, en la que la capa intermedia de espuma comprende un segundo polietileno producido con metaloceno espumado que tiene un índice de fusión menor que el primero, que comprende además un agente de soplado químico, un ionómero y/o una poliolefina injertada. Cuanto más gruesa sea la capa de espuma deseada, más agente de soplado químico se debe añadir. La capa de revestimiento interna puede ser la misma o diferente de la capa externa.

35 - Una embarcación de 2 a 5 m de longitud preferentemente comprende como capa superficial externa un primer polietileno producido con metaloceno, o más preferentemente una mezcla de un primer polietileno producido con metaloceno, que preferentemente tiene una densidad mayor que la segunda, y preferentemente con forma de microgránulos, y un segundo polietileno producido con metaloceno. El segundo polietileno producido con metaloceno es preferentemente el mismo que el polietileno de la capa de espuma intermedia y preferentemente con forma de polvo. La capa de piel interna puede ser igual o diferente. La capa de espuma intermedia comprende preferentemente un polietileno de metaloceno expandido que tiene un índice de fusión más bajo que el primer polietileno de la capa externa, que comprende además un agente de soplado químico, un ionómero y/o una poliolefina injertada, preferentemente tanto un ionómero como una poliolefina injertada. Cuanto más gruesa sea la capa de espuma deseada, más agente de soplado químico se debe añadir.

45 - Una embarcación de más de 5 m de longitud preferentemente comprende como capa superficial externa una mezcla de un primer polietileno producido con metaloceno, que preferentemente tiene una densidad mayor que la segunda, y preferentemente con forma de microgránulos, y un segundo polietileno producido con metaloceno. El segundo polietileno producido con metaloceno es preferentemente el mismo que el polietileno de la capa de espuma intermedia y preferentemente con forma de polvo. La capa de piel interna puede ser igual o diferente de la capa externa. La capa espumada intermedia comprende preferentemente un polietileno expandido producido con metaloceno que tiene un índice de fusión más bajo que el primer polietileno de la capa de piel externa, que comprende además un agente de soplado químico, un ionómero y/o una poliolefina injertada, preferentemente tanto un ionómero como una poliolefina injertada. Cuanto más gruesa sea la capa de espuma deseada, más agente de soplado químico se debe añadir.

55 Los artículos de la presente invención también son completamente reciclables: se pueden rectificar y usar en otras aplicaciones.

Ejemplos de referencia.**Ejemplo 1**

Se preparó un artículo moldeado por rotación de tres capas de la siguiente manera.

- 5 - la capa de piel interna se preparó con un polietileno producido con metaloceno comercializado por Total Petrochemicals con el nombre M3583 UV®. Tiene una densidad de 0,934 g/cc y un índice de fusión MI2 de 8 dg/min.
- la capa intermedia de polietileno espumado se preparó a partir de una composición de 97,5 % en peso de una resina de polietileno preparada con metaloceno, que comprende poliolefina e ionómero funcionalizado, comercializada por Total Petrochemicals con el nombre M3670® y 2,5 % en peso de un agente de soplado químico comercializado por Lanxess Distribution GmbH con el nombre Genitron OB®.
- 10 - la capa de piel externa se preparó a partir de una composición del 50 % en peso de M3583 UV® y el 50 % en peso de M3670®.

El artículo moldeado por rotación terminado tiene una capa de piel interna de 1 a 2 mm, una capa intermedia de espuma de 10 a 12 mm y una capa de piel externa de 2 a 4 mm.

- 15 Debe observarse que M3670® es una composición en polvo que incluye 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont y 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro también comercializado por Dupont que tiene una densidad de 0,939 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 3,5 g/10min.

Ejemplo 2: estabilidad dimensional incrementada

- 20 Durante la etapa de enfriamiento del moldeo por rotación, debido a la menor densidad de polietileno en la masa fundida (aproximadamente 0,720 g/cm³) que en el estado sólido semicristalino, el artículo de moldeo por rotación se encoge. Este efecto también ayuda a la liberación del artículo del molde. Sin embargo, debe producirse un encogimiento regular y uniforme en toda la estructura con el fin de respetar la forma del artículo moldeado, es decir, la resina debe mostrar una alta estabilidad dimensional y un pequeño combado. A continuación, se muestra el efecto de la capa de espuma intermedia (b) de acuerdo con la invención que tiene estabilidad dimensional mejorada sobre las capas de espuma de acuerdo con el estado de la técnica.
- 25

- El recipiente A que tiene una única capa espumada se moldeó por rotación usando una resina de polietileno de metaloceno M4043UV® que tiene una densidad de 0,940 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 4 g/10 min, 3 % en peso de un agente de soplado químico (Genitron OB®) y un agente de liberación Freekote®, de acuerdo con el estado de la técnica. El ciclo de moldeo se puede ver en la Figura 3a con un PIAT de 175,6 °C. El recipiente resultante se puede ver en la Figura 3b. Tiene un espesor de pared de aproximadamente 20-25 mm y una estructura muy irregular, que adolece de una estabilidad dimensional y una gran cantidad de alabeos.
- 30

- El recipiente B se preparó de acuerdo con la capa espumada (b) de la invención. El recipiente de una sola capa de espuma se preparó usando una mezcla de polietileno producido con metaloceno, concretamente 50 % en peso de M4043UV® y 50 % en peso de M3670® (este último comprendía 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro), 3 % en peso de agente de soplado químico (Genitron OB®). No se utilizó ningún agente de liberación. El ciclo de moldeo se puede ver en la Figura 4a con un PIAT de 124 °C. El recipiente resultante se puede ver en la Figura 4b. Tiene un espesor de aproximadamente 40 mm y una estructura regular, que muestra una mayor estabilidad dimensional, sin el uso de ningún agente de liberación.
- 35

- Esto muestra que los artículos que exhiben una menor deformación y una mejor estabilidad dimensional se pueden obtener con la capa de espuma de acuerdo con la invención. Además, se logra un mejor control de la liberación del molde. Como resultado, se pueden obtener artículos con capas de espuma más gruesas.
- 40

La estabilidad dimensional es particularmente importante para las embarcaciones, ya que las deformaciones de forma y el alabeo reducen la velocidad máxima a la que puede viajar la embarcación.

Ejemplo 3: reducción del combado

- 45 El combado se produce durante el procedimiento de moldeo por rotación de artículos de múltiples capas. Después de la inyección y la rotación de la resina de polietileno para obtener la primera capa, se detiene la rotación para enfriar e inyectar el polietileno espumado de la segunda capa. Sin embargo, especialmente en la fabricación de artículos grandes, como embarcaciones, particularmente embarcaciones de recreo de hasta 24 m de eslora, y en carrocerías de automóviles, las grandes cantidades de polietileno fundido que se utilizan en la primera capa no tienen tiempo para enfriarse por completo y el polietileno fundido comenzará a combarse, causando deformaciones antiestéticas de la superficie interna.
- 50

Los siguientes recipientes C, D y E se prepararon en un horno ajustado a 260 °C. La segunda toma para la segunda capa se realizó cuando el molde alcanzó 119 °C. El molde se retiró al refrigerador a 123 °C.

El recipiente C (Figuras 5a y 5b) fabricado en un molde de 300 mm x 300 mm x 300 mm de tamaño se moldeó por rotación con dos capas, de acuerdo con el estado de la técnica:

- una primera capa externa que comprende 900 g de una mezcla que comprende 50 % en peso de M3673® (que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel®) y 50 % en peso de M4043UV®.
- una segunda capa de polietileno espumado que comprende 1,8 kg de ICO 1-3560 (comercializado por Borealis con el nombre RM8343®, un polietileno producido con metaloceno de primera generación, que tiene un índice de fusión MI2 de 6g/10min y una densidad de 0,934g/cm³) y 3 % en peso de un agente de soplado químico Genitron OB®.

El recipiente D fabricado en un molde de 300 mm x 300 mm x 300 mm de tamaño se moldeó por rotación con dos capas, de acuerdo con la invención:

- una primera capa externa que comprende 900 g de M4043UV®.
- una segunda capa de polietileno espumada que comprende 1,8 kg de M3673® (que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel®) y 3 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB®.

El recipiente E (Figura 6) fabricado en un molde de 300 mm x 300 mm x 300 mm de tamaño se moldeó por rotación con dos capas, de acuerdo con la invención:

- una primera capa externa que comprende 900 g de una mezcla que comprende 50 % en peso de M3673® (que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel®) y 50 % en peso de M4043UV®.
- una segunda capa de polietileno espumada que comprende 1,8 kg de M3673® (que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel®) y 3 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB®.

La superficie interna se midió a lo largo de la altura del recipiente en 4 posiciones (Figura 7a: Posición 1 a 36,53 mm, Posición 2 a 116,15 mm, Posición 3 a 185,54 mm y Posición 4 a 241,99 desde la matriz) y a lo largo el ancho del recipiente en 2 posiciones (Figura 7b: Posición 5 a 79,62 mm desde el lado perpendicular a la matriz y Posición 6 a 254,2 mm desde el lado perpendicular a la matriz) en un análisis tomográfico para determinar la cantidad de combado. La Tabla 1 muestra los resultados

Tabla 1

Posición de la medición de superficie	Recipiente C	Recipiente D	Recipiente E
Posición 1 / mm ³	18400	21287	27711
Posición 2 / mm ³	12314	24131	28485
Posición 3 / mm ³	11575	25833	30287
Posición 4 / mm ³	36304	30420	35327
Posición 5 / mm ³	29093	27662	33665
Posición 6 / mm ³	30257	27181	32345
Media/mm³	22991	26086	31303
Desviación estándar	9422	2869	2730

Por lo tanto, se puede ver que el Recipiente C de acuerdo con el estado de la técnica, presenta el inconveniente del combado. La gran desviación estándar en las mediciones de superficie indica que la superficie no es plana. Esto también se corrobora con las cifras. Además, el espesor medio de la pared también es mucho más pequeño.

Por otro lado, los recipientes D y E muestran espesores de pared más uniformes y gruesos y, por lo tanto, menos combados.

Debido a la reducción del combado, la invención es particularmente adecuada para producir artículos muy grandes. La capacidad de aumentar el espesor de la pared también permite la producción de artículos más grandes. Por lo tanto, la invención puede usarse para producir artículos, tales como carrocerías de automóviles y embarcaciones, en particular embarcaciones de recreo, de hasta 24 m de longitud.

Ejemplo 4: Mayor estabilidad y mayor adhesión entre las capas

La Figura 8 muestra dos Muestras A y B de 2 capas.

5 La Muestra A tiene una capa de espuma blanca hecha de M3583UV® producida con metaloceno que tiene un índice de fusión MI2 de 8 g/10 min y una densidad de 0,934 g/cm³ y 2,5 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB® y una capa externa negra hecha de 50 % en peso de M3670® (que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro) y 50 % en peso de M4043UV®. La ausencia de ionómero y/o poliolefina injertada en la capa de espuma provoca una adhesión reducida a la capa externa. La capa de espuma está deformada y es inestable.

10 La Muestra B tiene una capa de espuma negra hecha de M3670UV® producida con metaloceno (que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro) y 2,5 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB®, y una capa externa negra idéntica a la de la Muestra A. La presencia de ionómero y poliolefina injertada aumenta la adhesión entre las capas y también aumenta la estabilidad de la capa de espuma.

Ejemplo 5: Propiedades mecánicas mejoradas: rigidez y dureza

15 El módulo del artículo de 3 capas se puede determinar combinando las propiedades viscoelásticas no lineales de cada capa individual. De esta forma, la ley de comportamiento de cada capa se tiene en cuenta a la hora de determinar los módulos de tracción, flexión y compresión. En particular, el módulo de tracción de la capa de espuma se midió cortando las capas externa e interna como se muestra en la Figura 9, exponiendo de ese modo la capa de espuma intermedia, de acuerdo con el tipo de muestra de ASTM D1822 (modificada). Las mediciones se llevaron a cabo con el sistema VideoTraction® desarrollado por la empresa APOLLOR. El sistema VideoTraction® rastrea en tiempo real los baricentros de los marcadores depositados en la superficie de la muestra y pilota la máquina de prueba de acuerdo con el comportamiento del material. El sistema utiliza una cámara de vídeo, análisis de imágenes y adquisición de datos, todo unido en un PC.

20

25 Se llevaron a cabo ensayos de tracción a una velocidad de deformación local constante (entre marcadores) de 10⁻³ s⁻¹ a 5 temperaturas (23, 40, 50, 60, 80 °C). Las pruebas de fluencia se llevaron a cabo bajo tensión a una tensión real constante local mediante la medición de 2 a 4 tensiones reales por temperatura a 5 temperaturas (23, 40, 50, 60, 80 °C) durante 48 horas. Se midieron las deformaciones longitudinales y transversales. La tensión real se calculó de acuerdo con la hipótesis de la isotropía transversal.

Se midieron las siguientes muestras:

30 Muestra C de 3 capas:

- capa externa a) de 12 % en peso y 1,5 mm de espesor de 50 % en peso de M3583® que tiene una densidad de 0,934 g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 8 g/10 min y 50 % en peso de M3670® que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro
- 35 - capa espumada b) de 80 % en peso y 10 mm de espesor de M3670UV® que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro y 3 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB®
- capa interna c) de 8 % en peso y 1,0 mm de espesor de M3583®

Muestra D de 3 capas:

- 40 - capa externa a) de 13,8 % en peso y 4 mm de espesor de 50 % en peso de M4043® que tiene una densidad de 0,940g/cm³ y un índice de fusión MI2 de 4g/10min y 50 % en peso de M3670® que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro
- capa espumada b) de 79,3% en peso y 23 mm de espesor de M3670UV® que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro y 3 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB®
- 45 - capa interna c) de 6,9 % en peso y 2,0 mm de espesor de M4043®

Muestra E de 2 capas:

- capa externa a) de 1,5 mm de espesor de M3670UV® que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro
- 50 - capa espumada b) de 24 mm de espesor de M3670UV® que comprende 1 % en peso de ionómero Surlyn® de Dupont, 5 % en peso de polietileno injertado Bynel® y pigmento negro y 3 % en peso de agente de soplado químico Genitron OB®

Para el módulo de tracción (Young) de la capa de espuma única, la velocidad de prueba impuesta fue de 10⁻³ s⁻¹ en una muestra de acuerdo con la Figura 9.

Para el módulo de compresión de la capa de espuma única, la velocidad de prueba impuesta fue de 1,2 mm/min. Se probó un cubo de muestra de tamaño 15x15x15 mm del material utilizado en las capas espumadas b) de la Muestra C.

5 El módulo de tracción (Young) de las muestras de 3 capas se midió en una muestra rectangular de tamaño 100x20x10 mm de acuerdo con ISO178. Las velocidades de prueba impuestas fueron 10^{-3} s^{-1} y 10^{-2} s^{-1} . La temperatura se mantuvo entre 20 y 24 °C. Se realizaron 5 mediciones por velocidad y se tomó la media.

El módulo de compresión de las muestras de 3 capas en dirección paralela de las 3 capas se midió en un cubo de muestra de tamaño 15x15x10 mm. La velocidad de prueba impuesta fue de 1,2 mm/min.

10 El módulo de flexión de la Muestra C de 3 capas se midió en una muestra rectangular de las 3 capas de tamaño 100x20x10 mm de acuerdo con ISO178. La velocidad de prueba impuesta fue de 1 mm/min. El resultado se muestra en la Figura 10.

La capa de espuma de la Muestra C dio un módulo de tracción de 80 MPa con un coeficiente de Poisson de 0,3.

La capa espumada de la Muestra C dio un módulo de compresión de 43 MPa con un coeficiente de Poisson de 0,4.

15 El módulo de compresión de la Muestra C paralelo a las capas fue de 257 MPa y perpendicular a las capas fue de 16 MPa con un coeficiente de Poisson de 0,4.

Otros resultados se presentan en la Tabla 2.

Tabla 2

	Densidad o densidad equivalente (g/cm^3)	Módulo de tensión (Young) (MPa) (<i>módulo lineal verdadero</i>)	Módulo de compresión (<i>módulo lineal verdadero - perpendicular a las capas</i>)	Módulo de flexión
Muestra C	347	264 at 10^{-3} s^{-1} 293 a 10^{-3} s^{-2}	16	Véase Fig. 10
Muestra C - capa espumada sola	200	80 at 10^{-3} s^{-1}	43	n.a.
Muestra D	352	255 a 10^{-3} s^{-1} 302 a 10^{-3} s^{-2}	31	n.a.
Muestra E	n.a	90 at 10^{-3} s^{-1} 102 a 10^{-3} s^{-2}	27	n.a.
PE (muy baja densidad)	900	262 (valor lit.)	n.a	n.a.
PE (baja densidad)	910	345 (valor lit.)	n.a	n.a.
PE (alta densidad)	940	645 (valor lit.)	n.a	n.a.

(valor lit. tomado de "Handbook of polyethylene" by Andrew J. Peacock)

20 Por lo tanto, se puede ver que las Muestras C y D de acuerdo con la invención, que tienen una densidad media global de 347 g/cm^3 y 352 g/cm^3 respectivamente, tienen un módulo de tracción comparable a un polietileno de baja a muy baja densidad de densidades entre 900-910 g/cm^3 .

En consecuencia, esto significa que incluso a densidades medias muy bajas, las estructuras de 3 capas de acuerdo con la invención muestran alta rigidez y dureza. Por lo tanto, la invención es particularmente adecuada para fabricar embarcaciones, particularmente embarcaciones de recreo y automóviles, en particular carrocerías de automóviles.

25 Se observa que, debido a la mayor rigidez y dureza, las embarcaciones pueden alcanzar mayores velocidades máximas.

Ejemplo 6: aumento de la temperatura de deflexión de calor (HDT)

Se determinó la fluencia midiendo la HDT de acuerdo con el Procedimiento B de la norma ISO 75. M3670® tenía una HDT más alta que un polietileno producido con metaloceno que no comprende ionómero y poliolefina injertada, es decir, M4041®.

30

HDT:

M4041® de 61 °C a 0,455 MPa (0,66 psi).

M3670® de 65,2 °C a 0,455 MPa (0.66 psi).

- 5 El polietileno lineal de baja densidad generalmente tiene una HDT de 40-80 °C, y el ionómero de polietileno una HDT inferior de 45-52 °C (véase "*Handbook of polyethylene*" de Andrew J. Peacock). Por lo tanto, es aún más sorprendente que una mezcla de polietileno, ionómero y poliolefina injertada con metaloceno tenga una HDT superior. Esto es representativo del efecto sinérgico causado por la presencia simultánea de polietileno, ionómero y poliolefina injertada y producida con metaloceno, que conduce a una mayor rigidez y dureza. Esto es particularmente adecuado para artículos, tales como embarcaciones, de más de 3 m de tamaño.

10

REIVINDICACIONES

1. Artículos moldeados por rotación de múltiples capas que comprenden:

a) una capa de piel externa a) que es una mezcla, preferentemente una mezcla seca o una mezcla compuesta por:

5 i) 20 a 99,9 % en peso, basado en el peso de la composición de la capa de piel externa a), de una primera composición de polietileno que comprende de 40 a 99,9 % en peso, basado en el peso de la composición i), de un primer homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno, de 0,1 a 60 % en peso de ionómero y poliolefina injertada y de 0 a 60 % en peso de poliolefina funcionalizada (FPO), o poliolefina (PO) injertada en una no poliolefina (NPO) en forma de copolímero en bloque (PO)g-NPO), o una mezcla de los mismos;

10 ii) de 0 a 79,9 % en peso, basado en el peso de la composición de la capa de piel externa

a) de un segundo homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno que tiene densidad y/o índice de fusión diferentes a los del primer homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno;

15 b) una capa intermedia de polietileno espumado b) preparada a partir de:

i) 95 a 99,8 % en peso basado en el peso de la capa espumada b) de una composición de polietileno, igual o diferente a la de la capa de piel externa a), comprendiendo dicha composición una mezcla de ionómero y poliolefina injertada, y

ii) 0,2 a 5 % en peso de agente químico de soplado,

20 y en el que la mezcla de ionómero y poliolefina injertada, agente de soplado y resina de polietileno preparada con metaloceno tiene un efecto sinérgico;

c) una capa de piel interna c), que es una capa a base de polietileno, preparada a partir de una composición que consiste en

25 - 40 a 100 % en peso, basado en el peso de la capa de piel c), de un homopolímero o copolímero de etileno preparado con metaloceno o una mezcla de los mismos, basado en el peso de la composición de la capa de piel b), siendo dicho polietileno igual o diferente al de la capa de piel externa a);

- 0 a 60 % en peso de una poliolefina funcionalizada (FPO) o de un ionómero o de una poliolefina (PO) injertada en una no poliolefina (NPO) en forma de un copolímero en bloque (PO)g-(NPO), o de una mezcla de los mismos;

30 d) capas opcionales
siendo, además, artículos moldeados por rotación embarcaciones.

2. El artículo moldeado por rotación de múltiples capas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la poliolefina funcionalizada es polietileno injertado.

35 3. El artículo moldeado por rotación de múltiples capas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de capa de piel externa a) comprende de 70 a 99,9 % en peso basado en el peso de la capa de piel externa a) de la mezcla de primera y segunda resinas de polietileno y de 0,1 a 30 % en peso de poliolefina injertada, o ionómero o una mezcla de los mismos.

4. El artículo moldeado por rotación de múltiples capas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa de piel interna c) contiene 100 % en peso de polietileno.

40 5. El artículo moldeado por rotación de múltiples capas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el agente de soplado químico se selecciona de agentes exotérmicos seleccionados de azodicarbonamida (AZ) o 4,4'-oxi-bis(bencenosulfonilhidrazida) (OB) o de agentes endotérmicos seleccionados de bicarbonato de sodio (BS).

45 6. El artículo moldeado por rotación de múltiples capas de una cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el polietileno producido con metaloceno se prepara con dicloruro de etileno-bis-tetrahidroindenil zirconio o dicloruro de dimetilsililén-bis(2-metil-4-fenil-indenil) zirconio como componente de metaloceno, preferentemente el componente de metaloceno es dicloruro de etileno-bis-tetrahidroindenil zirconio.

50 7. Los artículos moldeados por rotación de múltiples capas de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en los que la composición de capa de piel externa a) comprende una mezcla seca de 20 a 80 % en peso, basado en el peso total de las resinas de polietileno en dicha capa, de un primer polietileno producido con metaloceno y de 20 al 80 % en peso de un segundo polietileno producido con metaloceno, preferentemente comprende de 40 al 60 % en peso, basado en el peso total de las resinas de polietileno en dicha capa, del primer polietileno producido con metaloceno y de 40 al 60 % en peso del segundo polietileno producido con metaloceno.

8. Los artículos moldeados por rotación de múltiples capas de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizados porque** las embarcaciones son embarcaciones de recreo.

Fig. 1

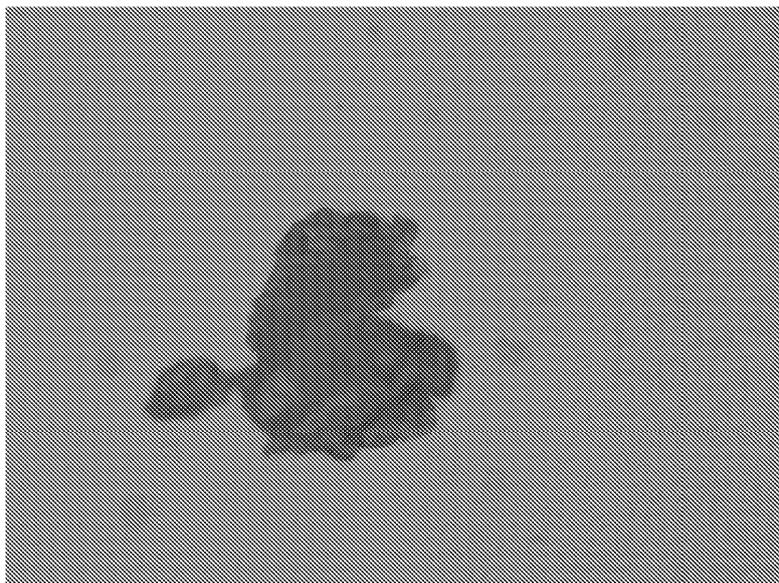


Fig. 2

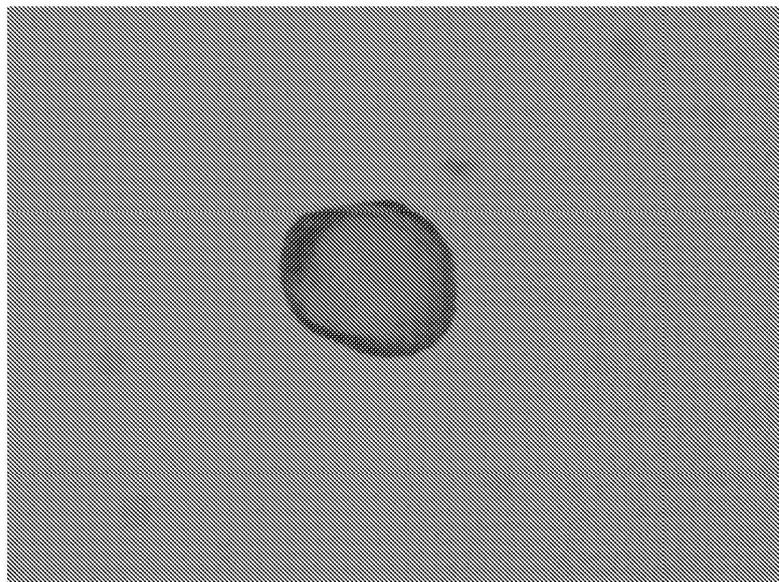


Fig. 3a

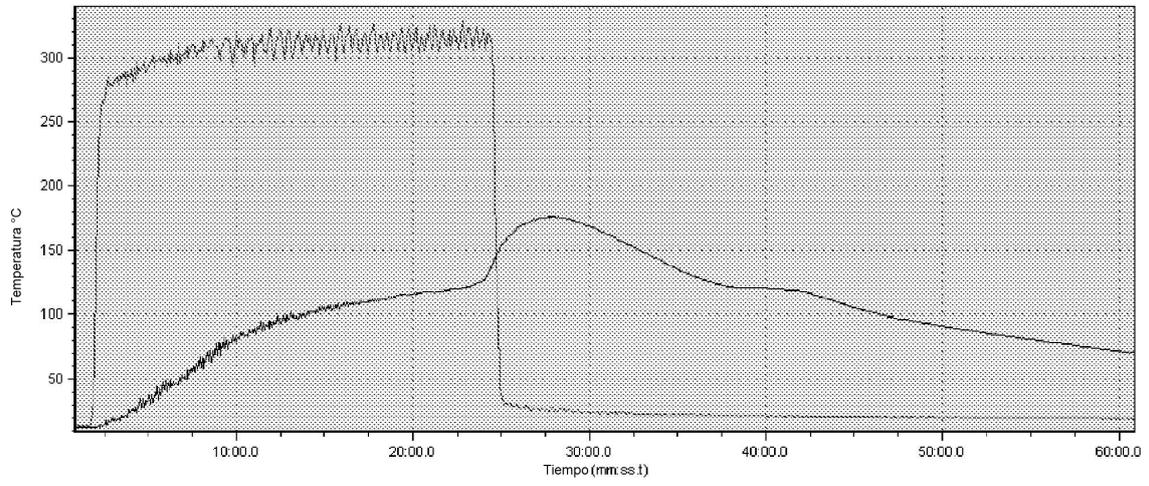


Fig. 3b

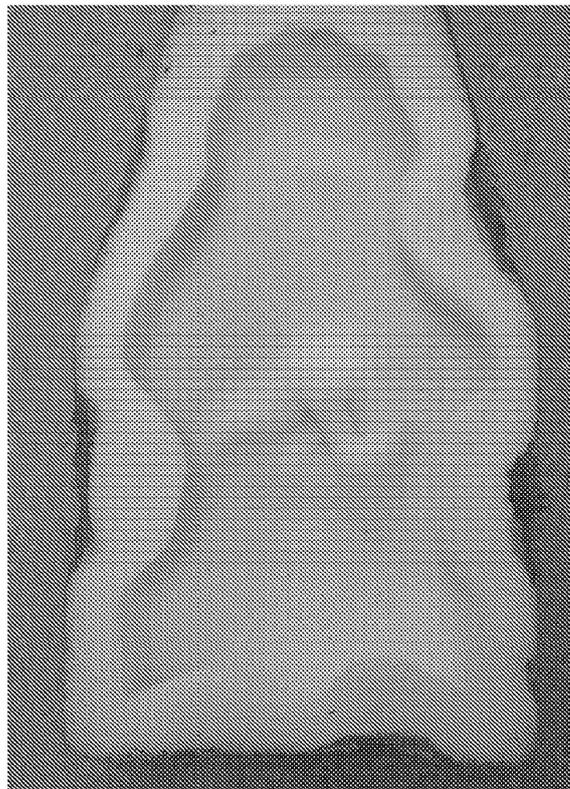


Fig. 4a

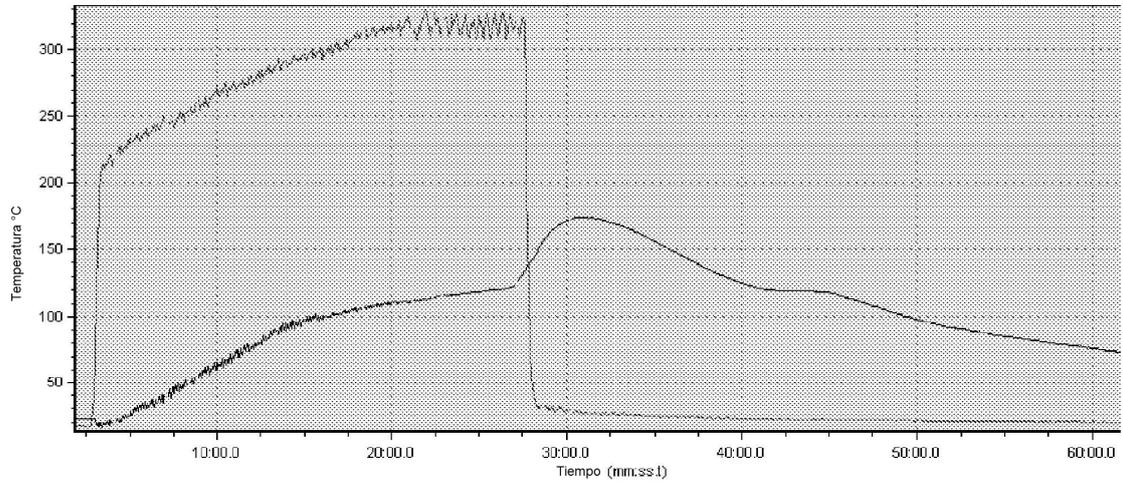


Fig. 4b

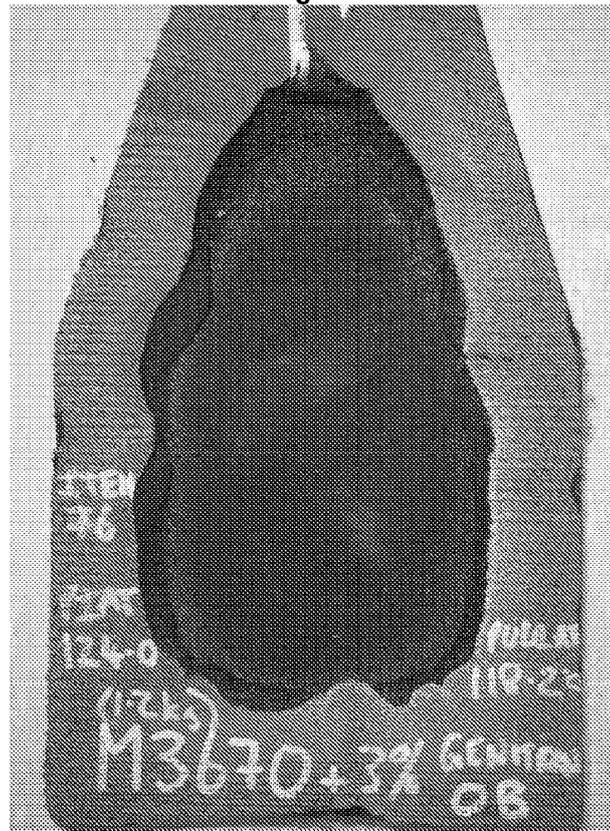


Fig. 5a

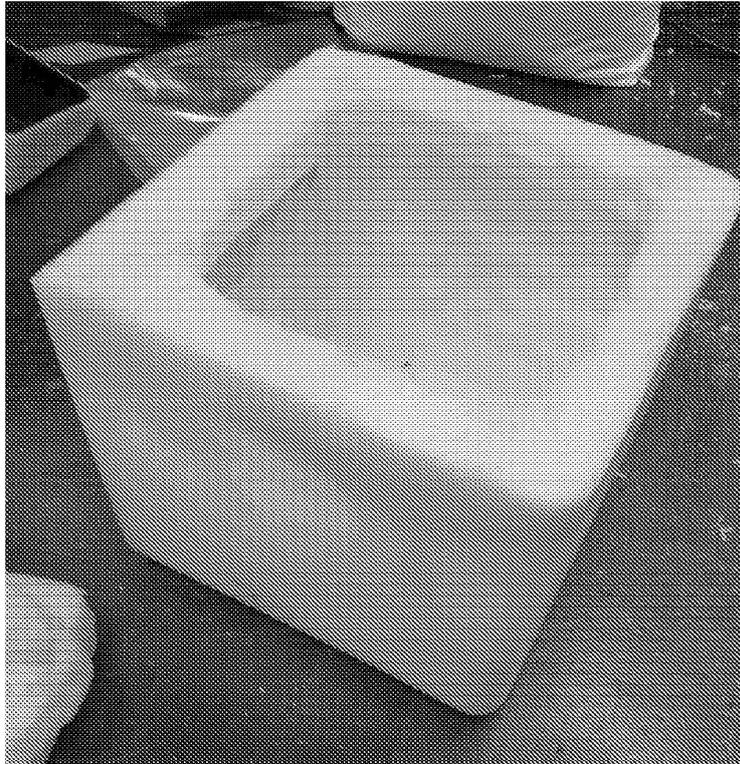


Fig. 5b

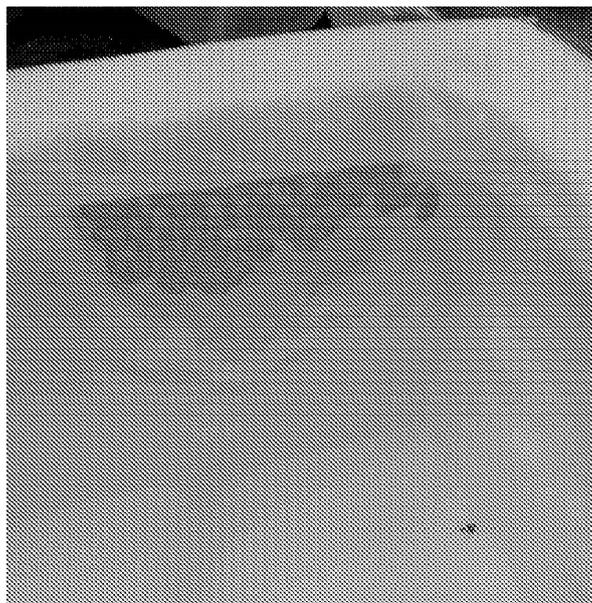


Fig. 6

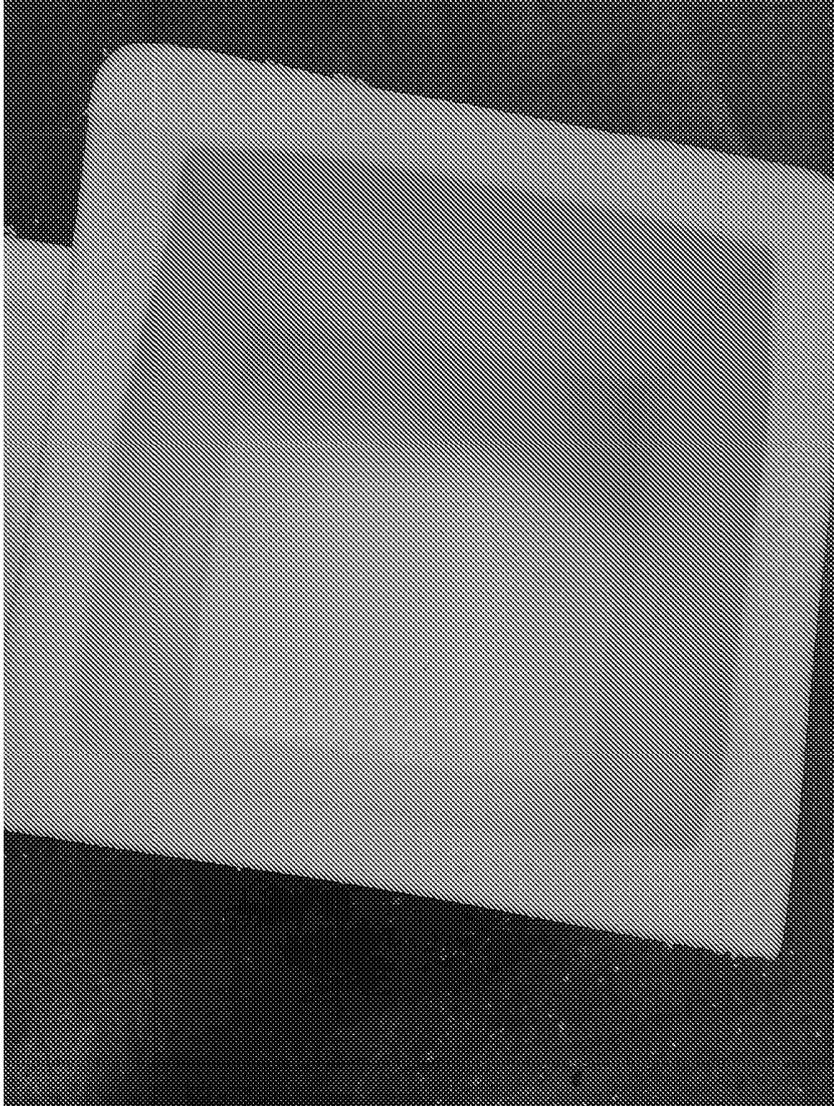


Fig. 7a

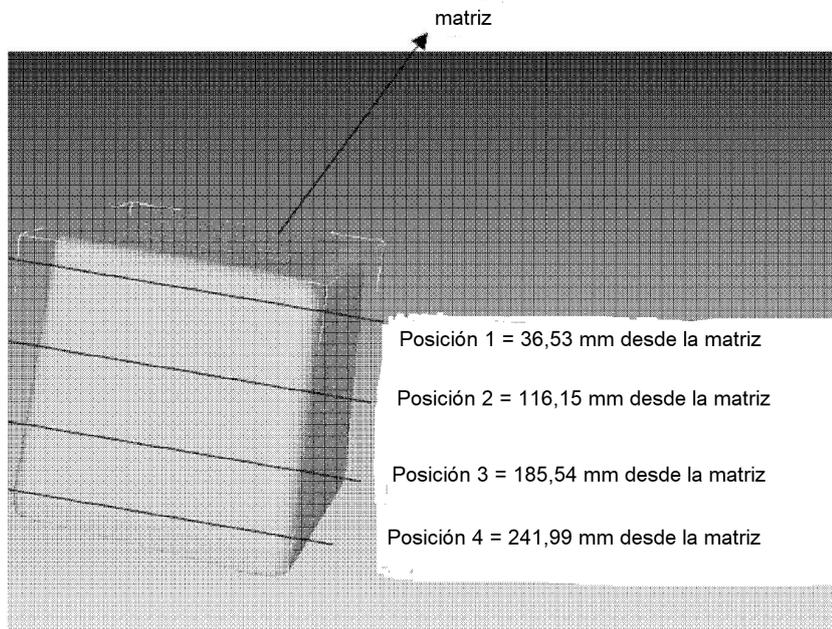


Fig. 7b

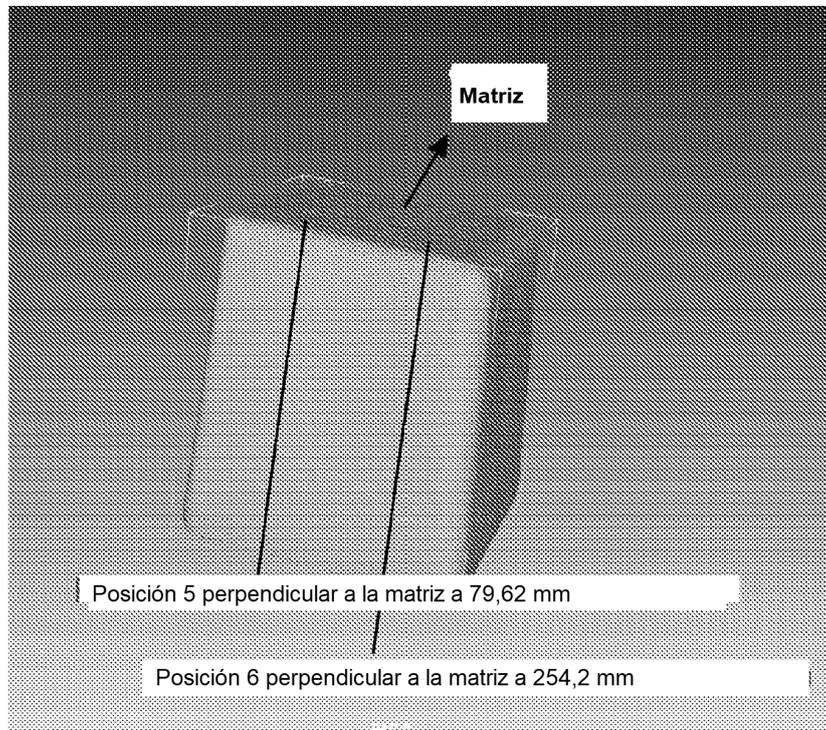


Fig. 8



Fig. 9

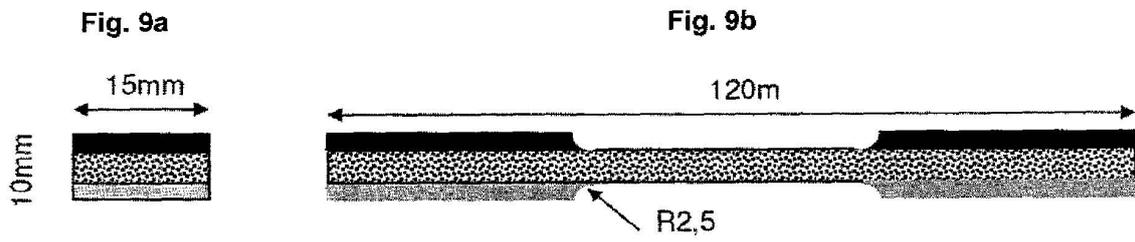


Fig. 9c

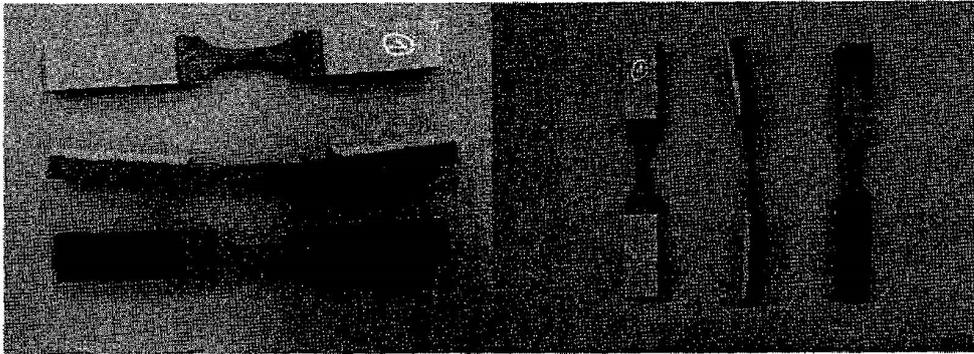


Fig. 10

