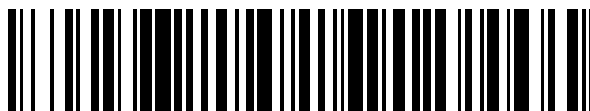


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 688 291**

51 Int. Cl.:

B29C 41/06	(2006.01) B32B 27/32	(2006.01)
B29C 41/22	(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/EP2012/067529**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2013 WO13034702**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.09.2012 E 12754029 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018 EP 2747974**

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

30 Prioridad:

09.09.2011 EP 11180726
19.06.2012 EP 12172631

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
31.10.2018

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 2 688 291 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 que comprenden una capa de poliolefina y poliéster

Campo de la invención

La invención pertenece al campo de los artículos rotomoldeados que comprenden poliolefina y poliéster.

5 **Antecedentes de la invención**

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

10 El procedimiento consiste en añadir un polímero termoplástico a un molde, hacer rotar el molde de modo que todos los puntos de la superficie interna del molde estén en contacto con el polímero mientras se calienta el molde, de modo que se deposite el polímero mencionado anteriormente sobre la superficie interna del molde. Tras esto, una etapa de enfriamiento permite la solidificación del artículo de plástico, que se extrae después del molde.

15 El moldeo rotacional es ventajoso ya que evita la aplicación de tensiones y presiones al plástico, lo que ocurre generalmente en otras transformaciones, por ejemplo, en el moldeo por inyección. De hecho, el plástico no se somete a malaxación o compactación como sucede en una extrusora o en el moldeo por inyección. El moldeo rotacional es particularmente adecuado para preparar artículos de gran tamaño, tales como muebles, contenedores, toneles, depósitos, etc.

20 El polímero más comúnmente usado en el moldeo rotacional es el polietileno, aunque se pueden usar también otros polímeros tales como poli(cloruros de vinilo) (PVC), poliamidas, policarbonatos y polipropilenos. Sin embargo, por separado, todos estos polímeros tienden a contraerse en cierto grado y a deformarse dentro del molde, lo que causa un retraimiento considerable del molde y un espesor de pared no uniforme. Además, estos polímeros, usados por separado, se caracterizan por una lenta coalescencia o por un elevado punto de fusión, lo que aumenta la duración del ciclo de producción. Los poliésteres, por otro lado, carecen con frecuencia de buenas propiedades térmicas y mecánicas. Los artículos rotomoldeados correspondientes se desvelan, por ejemplo, en el documento EP 1721931 A1, en el documento EP 2110406 A1, y en el documento EP 2055737 A1. Existe, por tanto, la necesidad de producir artículos mediante moldeo rotacional con composiciones de polímeros que presenten una colaescencia más rápida y que hagan posible obtener artículos con mínima contracción y alabeo.

25 El objeto de la presente invención, por tanto, es proporcionar artículos moldeados rotacionalmente (rotomoldeados) que comprenden poliolefinas que tengan menos contracción y/o alabeo.

30 Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados que tengan un espesor de pared uniforme.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados que presenten un buen aspecto de las superficies interna y externa, sin ninguna burbuja, ondulación u otro defecto. Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos rotomoldeados con buenas propiedades mecánicas, en particular una resistencia al impacto mejorada.

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

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

El solicitante ha descubierto de modo sorprendente que usando un poliéster, por ejemplo poli(ácido láctico), junto con una poliolefina, por ejemplo, polietileno, se pueden superar las desventajas mencionadas anteriormente.

40 **Sumario de la invención**

La invención se refiere a un artículo rotomoldeado de dos o tres capas tal como se define en la reivindicación 1. La presente divulgación incluye más en general un artículo rotomoldeado que comprende una o más capas en el que la capa A comprende:

- 45 • de un 50 a un 99,5 % en peso de una poliolefina, preferentemente de un 60 a un 99,4 % en peso;
- de un 0,5 a un 50 % en peso de un poliéster, preferentemente de un 1 a un 30 % en peso;
- de un 0 a un 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, que comprende
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno;
 - 50 b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico; y
 - c) de un 0 a un 50 % en peso, preferentemente de un 0,1 a un 30 % en peso, de monómero de éster

(met)acrílico.

Preferentemente, la presente divulgación incluye un artículo rotomoldeado que comprende una o más capas en el que la capa A comprende:

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

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

El artículo que comprende la capa A es preferentemente un artículo rotomoldeado de una, dos o tres capas.

La poliolefina es preferentemente polietileno o polipropileno.

El poliéster es preferentemente un poliéster alifático. La mayor parte de los poliésteres alifáticos (por ejemplo, polihidroxialcanoato (PHA), poli(ácido láctico) (PLA), policaprolactona (PCL), copoliésteres, poliesteramidas, etc. que se pueden obtener a partir de fuentes renovables y/o que son biodegradables constituye una ventaja adicional cuando se añaden en combinación con poliolefinas, las cuales se usan actualmente solas. Preferentemente, el poliéster alifático es un poli(ácido láctico).

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

El monómero de éster (met)acrílico se selecciona preferentemente entre metacrilato de metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo o n-octilo. Está presente preferentemente en una cantidad que varía de un 0,5 a un 40 % en peso, más preferentemente de un 1 a un 30 % en peso del ter-polímero.

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

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

El artículo puede comprender una capa adicional B que comprende de un 50 a un 100 % en peso de una poliolefina, que 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 es preferentemente espumada.

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

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

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

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

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

En realizaciones particulares, el artículo comprende al menos una cavidad que se proporciona con un poliuretano (PU); preferentemente una espuma de poliuretano. La presente divulgación incluye también un artículo rotomoldeado relleno de poliuretano que comprende una o más capas, en el que la capa A comprende:

- de un 50 a un 99,5 % en peso de una poliolefina, preferentemente de un 50 a un 99,4 % en peso;
- de un 0,5 a un 50 % en peso de un poliéster, preferentemente de un 1 a un 30 % en peso;
- de un 0 a un 20 % en peso de un copolímero o terpolímero, preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso, que comprende

- 5
- de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno;
 - hasta un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico;
 - 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.

- 10
- Tal artículo puede ser un bidón, un contenedor, una pieza de automóvil, preferentemente una puerta de automóvil o una carrocería de automóvil.

Breve descripción de las figuras

- La Figura 1 representa una botella rotomoldeada.
- La Figura 2 muestra el ciclo de temperatura de un procedimiento de rotomoldeo para preparar un artículo de una sola capa.
- La Figura 3 muestra una fotografía de una pieza de automóvil.
- Las Figuras 4a y 4b muestran una imagen esquemática de una pieza de automóvil desde arriba y desde un lateral.
- La Figura 5 muestra el ciclo de temperatura de un procedimiento de rotomoldeo para preparar un artículo de múltiples capas.
- La Figura 6 representa un gráfico que representa el módulo como una función de la temperatura para la resina 1 y la composición 14.
- La Figura 7 representa la contracción volumétrica 3D expresada en % con respecto al volumen del molde para las resinas 1 y 2 y las composiciones 7, 8, 9, 13, 14 y 15.
- La Figura 8 representa el comportamiento de pandeo expresado en % para las resinas 1 y 2 y las composiciones 8 y 9.
- La Figura 9 representa una fotografía de un artículo comparativo de dos capas que tiene una capa externa hecha con la resina 2, y una capa interna espumada.
- La Figura 10 muestra un gráfico que representa la ESCR de Bell expresada en horas para la resina 1 y las composiciones 13 y 14.
- La Figura 11 representa una fotografía de la sección transversal de un artículo de una sola capa hecho con la composición 14 y relleno con una espuma de PU.
- La Figura 12 representa una fotografía de la sección transversal de un artículo de una sola capa hecho con la composición 14 y relleno con una espuma de PU, y la sección transversal de un artículo de una sola capa hecho con la resina 2 y relleno con una espuma de PU.

Breve descripción de la invención

1 Capa A

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

- 40
- de un 50 a un 99,5 % en peso de una poliolefina; preferentemente de un 50 a un 99,4 % en peso de una poliolefina;
 - de un 0,5 a un 50 % en peso de un poliéster, preferentemente en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado entre poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas; más preferentemente en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado entre poli(ácido láctico), polihidroxialcanoato, policaprolactona y poliesteramidas; más preferentemente en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado entre poli(ácido láctico), policaprolactona y poliesteramidas;
 - de un 0 a un 20 % en peso de un copolímero o terpolímero; preferentemente de un 0,1 a un 20 % en peso de un copolímero o terpolímero que comprende:
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o 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.
- 50

El copolímero o terpolímero 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. La poliolefina (por ejemplo polietileno)

La poliolefina está presente preferentemente de un 50, 60, 65, 70, 75 o un 80 a un 90, 95, 96, 97, 98, 99, 99,4, 99,5 % en peso de la capa A. En particular, la poliolefina puede estar presente en cantidades que varían

preferentemente de un 70 a un 95 % en peso de la capa A, más preferentemente de un 75 a un 90 % en peso.

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

Preferentemente la poliolefina es polietileno. El término "polietileno" en el presente documento significa un polietileno que comprende al menos un 50 % en peso de monómeros de etileno. El polietileno puede comprender hasta un 50 % en peso de comonómeros de alfa-olefina seleccionados 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.

El polietileno se puede preparar usando 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.

Preferentemente, el polietileno se prepara usando un catalizador de sitio único, en particular con un catalizador de metaloceno. Esto induce una distribución de pesos moleculares estrecha, una inserción regular de comonómeros y una distribución uniforme de comonómeros. Esto significa que tal polietileno tiene preferentemente una distribución de pesos moleculares estrecha de 1 a 5 (medida mediante CPG) y un índice de distribución de comonómeros (CDBI) estrecho, es decir, de al menos un 50 %, preferentemente de al menos un 60 %, más preferentemente de al menos un 75 %, medido mediante TREF (fraccionamiento por elución con aumento de la temperatura). Se puede usar cualquier metaloceno conocido en la técnica para preparar el polietileno. En una realización, el metaloceno puede ser un metaloceno sin puente, por ejemplo seleccionado entre el grupo que comprende dicloruro de bis(isobutylciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis(pentametilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) zirconio, dicloruro de bis(1,3-dimetilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis(metilciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis(n-butylciclopentadienil) zirconio, y dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio; y preferentemente seleccionado entre el grupo que comprende dicloruro de bis(ciclopentadienil) zirconio, dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de bis(indenil) zirconio y dicloruro de bis(1-metil-3-butylciclopentadienil) zirconio. En otra realización el metaloceno puede ser un metaloceno con puente, por ejemplo, seleccionado entre el grupo que comprende dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, dicloruro de etilen bis(1-indenil) zirconio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-4-fenil-inden-1-il) zirconio, dicloruro de dimetilsililen bis(2-metil-1H-ciclopenta[a]naftalen-3-il) zirconio, dicloruro de ciclohexilmetilsililen bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-metil-inden-1-il] zirconio, dicloruro de dimetilsililen bis[4-(4-terc-butilfenil)-2-(ciclohexilmetil)inden-1-il] zirconio. Son preferentes los metalocenos con puente bis(tetrahidroindenilo), en particular el dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio.

El polietileno preferentemente tiene una densidad de al menos 0,900 g/cm³, más preferentemente de al menos 0,910 g/cm³, incluso más preferentemente de al menos 0,920 g/cm³, y siendo lo más preferente de al menos 0,930 g/cm³. Es como máximo de 0,965 g/cm³, preferentemente como máximo de 0,960 g/cm³. Lo más preferente es que el polietileno tenga una densidad de 0,932 a 0,945 g/cm³. La densidad se mide siguiendo el procedimiento del ensayo convencional ISO 1183 a 23 °C.

El polietileno tiene preferentemente un índice de fluidez MI2 de al menos 1 dg/min, preferentemente de al menos 1,5 dg/min, más preferentemente de al menos 2 dg/min. Es preferentemente como máximo de 25 dg/min, más preferentemente como máximo de 20 dg/min. Lo más preferente es que el polietileno tenga un MI2 de 1 dg/min a 10 dg/min. El índice de fluidez MI2 se mide siguiendo el procedimiento del ensayo convencional ISO 1133, condición D, a una temperatura de 190 °C y una carga de 2,16 kg.

Lo más preferente es que el polietileno se prepare con un metaloceno de dicloruro de etilen bis(4,5,6,7-tetrahidro-1-indenil) zirconio, teniendo el polietileno 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 adecuados para el moldeo rotacional tales como, por ejemplo, adyuvantes de procesamiento, agentes desmoldantes, agentes antideslizamiento, antioxidantes primarios y secundarios, estabilizadores a la luz, agentes anti-UV, neutralizantes de ácidos, retardantes de llama, cargas, nanocompuestos, lubricantes, aditivos antiestáticos, agentes de nucleación/clarificación, agentes antibacterianos, plastificantes, colorantes/pigmentos/tintes y mezclas de los mismos. Preferentemente la poliolefina comprende un agente anti-UV. Pigmentos o colorantes ilustrativos incluyen dióxido de titanio, negro de carbono, óxidos de aluminio y cobalto tales como el azul de cobalto y óxidos de cromo tales como el verde de óxido de cromo. También son adecuados pigmentos tales como el azul ultramarino, el azul de ftalocianina y el rojo de óxido de hierro. Ejemplos específicos de aditivos incluyen lubricantes y agentes desmoldantes tales como estearato de calcio, estearato de zinc, SHT, antioxidantes tales como Irgafos168®, Irganox1010®, e Irganox1076®, agentes antideslizamiento tales como erucamida, estabilizadores a la 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.

Una revisión de los aditivos que se pueden usar en los artículos moldeados por inyección de la presente divulgación se puede encontrar en *Plastics Additives Handbook*, ed. H. Zweifel, 5ª edición, 2001, Hanser Publishers.

En una realización preferente de la capa A, se combinan conjuntamente los gránulos de PLA, la poliolefina y, opcionalmente, el copolímero o terpolímero, de acuerdo con cualquier procedimiento de combinación conocido en la

técnica, por ejemplo, una mezcladora tal como una mezcladora Banbury, o una extrusora tal como una extrusora de doble tornillo. La extrusión se lleva a cabo generalmente a una temperatura inferior a 230 °C.

1.2. Poliéster (por ejemplo PLA)

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

10 El poliéster está presente preferentemente de un 1 a un 30 % en peso de la capa A, más preferentemente de un 2 a un 25 % en peso, incluso más preferentemente de un 3 a un 20 %, incluso aún más preferentemente de un 4 a un 15 % en peso, siendo lo más preferente de un 5 a un 10 % en peso de la capa A.

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

Lo más preferente, y de acuerdo con la invención, es que el poliéster sea un poli(ácido láctico) (PLA). En realizaciones particulares, la capa

15 A comprende de un 5 a un 30 % en peso de PLA. Los artículos en los que la capa externa comprende entre un 5 y un 35 % en peso de PLA son particularmente fáciles de desmoldar y muestran muy poca deformación, a la vez que proporcionan excelentes propiedades térmicas y mecánicas.

El poli(ácido láctico) (conocido también como polilactida) es una resina termoplástica procedente de fuentes renovables.

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

25 Preferentemente, el PLA usado en el artículo rotomoldeado de la presente divulgación puede ser una poli-L-lactida (PLLA), una poli-D-lactida (PDLA) y/o una mezcla de PLLA y PDLA. El término "PLLA" significa un polímero en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de L-lactida y "PDLA" un polímero en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de D-lactida. También se pueden usar los estereocomplejos de PLLA y de PDLA, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2010/097463. Preferentemente, la polilactida usada es la PLLA.

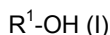
30 Preferentemente, la PLLA o la PDLA tienen una pureza óptica (denominada pureza isomérica) del isómero L o D, respectivamente, que es superior al 92 % en peso del PLA, preferentemente superior al 95 % en peso. Es más preferente una pureza óptica de al menos un 99 % en peso.

35 La PLLA usada en la presente divulgación incluye, por tanto, un contenido de isómero D inferior al 8 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior o igual al 1 % en peso de la PLLA. Por analogía, el PDLA incluye un contenido de isómero L inferior al 8 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior o igual al 1 % en peso de la PDLA.

40 El PLA (PLLA o PDLA) tiene preferentemente un peso molecular promedio 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 promedio en número se mide mediante cromatografía de permeación en gel en comparación con un poliestireno convencional en cloroformo a 30 °C. La relación entre el peso molecular promedio en peso (Mw) y el Mn es generalmente de entre 1,2 y 5,0.

El procedimiento para preparar el PLA es bien conocido por el experto en la técnica. Se puede obtener, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en los documentos WO1998/002480, WO 2010/081887, FR2843390, US5053522, US 5053485 o US5117008.

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



50 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, estando cada grupo sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆. Preferentemente, R¹ es un grupo seleccionado entre alquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, y aril(C₆₋₁₀)- alquilo C₃₋₁₂, estando cada grupo sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₆; preferentemente, R¹ es un

grupo seleccionado entre alquilo C₃₋₁₂, arilo C₆₋₁₀, y aril(C₆₋₁₀)-alquilo C₃₋₁₂, estando cada grupo sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados independientemente entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C₁₋₄. El alcohol puede ser un poliol tal como un diol, un triol o un alcohol polihídrico con una funcionalidad superior. El alcohol puede proceder de una 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, ejemplos no limitantes de iniciadores incluyen 1-octanol, isopropanol, propanodiol, trimetilolpropano, 2-butanol, 3-buten-2-ol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-heptanodiol, alcohol bencílico, 4-bromofenol, 1,4-bencenodimetanol, y alcohol (4-trifluorometil)bencílico; preferentemente, dicho compuesto de fórmula (I) se selecciona entre 1-octanol, isopropanol y 1,4-butanodiol.

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

R-OH y R-COOH, siendo R la cadena de PLA, obtenible cuando se usa un monoalcohol como co-iniciador.

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

o múltiples OH (por ejemplo 5), obtenible cuando se usa un triol o un alcohol polihídrico con una funcionalidad superior como co-iniciador.

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

Preferentemente, el PLA usado en la capa A de la presente divulgación tiene un índice de cristalinidad (IC), medido mediante DRX, de al menos un 5 %. Preferentemente, el índice de cristalinidad del PLA es como máximo del 60 %.

Preferentemente, el PLA usado en el procedimiento de la presente divulgación está en forma de partículas con un tamaño de partícula promedio de entre 20 µm y 2000 µm. Sin embargo, es preferente entre 50 y 1000 µm e, incluso, más preferente es un tamaño de partícula promedio de entre 100 y 800 µm. En la presente divulgación, por "partículas" se entienden "granos", los cuales pueden tener forma esférica y/u ovoide, o cualquier otra forma o configuración. El tamaño se corresponde con la dimensión mayor de estas partículas. En el caso de partículas esféricas, el tamaño se corresponde con el diámetro de estas partículas. Las partículas de PLA se pueden obtener mediante extrusión del PLA que sale del reactor de extrusión a través de una boquilla con ranuras de boquilla que tienen las dimensiones correspondientes.

El PLA definido en la presente divulgación puede estar en forma de microgránulos o polvos. Las partículas de PLA se pueden obtener también mediante trituración/molienda de gránulos de PLA cuyas dimensiones son superiores a 2000 µm, por ejemplo gránulos cuyas dimensiones están entre 4000 µm y 5000 µm. Tales gránulos de PLA se pueden obtener tras la polimerización mediante extrusión mientras se hace pasar el PLA a través de una boquilla cuyas aberturas tienen las dimensiones correspondientes. En este caso, la trituración de los gránulos de PLA se puede llevar a cabo mediante diversos tipos de trituradoras tales como, por ejemplo, una trituradora de discos, un molino, o una trituradora electromagnética, por ejemplo con un pistón. La trituración se puede efectuar a temperatura ambiente o criogénicamente, 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 amarilleamiento de los artículos obtenidos y obtener un flujo de polvo altamente triturado. La trituración criogénica también hace posible producir un polvo sin filamentos, siendo este particularmente adecuado para la aplicación de rotomoldeo. La trituración se puede llevar a cabo en atmósfera inerte, es decir, en ausencia de oxígeno; por ejemplo en atmósfera de nitrógeno.

Tras la trituración es posible medir y/o modificar la granulometría del PLA usando tamices rotatorios. Para determinar la granulometría del PLA se puede usar un procedimiento de tamizado, por ejemplo, usando tamices con diferentes tamaños de malla, o con un láser, es decir, un dispositivo Mastersizer de Malvern.

En la presente divulgación, el PLA cuyo tamaño de partícula promedio está entre 20 µm y 2000 µm, obtenido mediante trituración de gránulos de PLA con dimensiones iniciales superiores a 2000 µm, se define como "polvo de PLA". El PLA usado en el procedimiento de la presente divulgación puede estar en forma de polvo o bien en forma de microgránulos o bien en forma de una mezcla de polvo y microgránulos. El polvo o los microgránulos de PLA se pueden usar como tal sin adición de otros componentes o bien se pueden mezclar con diversos componentes, cargas, agentes y/o aditivos.

Se pueden usar muchos procedimientos de mezcla del PLA con tales aditivos en el procedimiento de la presente divulgación: mezclar los aditivos con el PLA en la masa fundida o añadir los aditivos directamente al molde con el polvo o los microgránulos de PLA. También se puede mezclar con el polvo tras la trituración o con los microgránulos antes de su introducción en el molde rotacional. También se pueden introducir en el PLA todavía en estado fundido obtenido directamente tras la polimerización. Algunos de estos aditivos se pueden añadir incluso durante la polimerización del PLA. Se puede considerar también la adición de estos aditivos a los gránulos de PLA que tienen dimensiones superiores a 2000 µm antes de la trituración. El polvo y los microgránulos de PLA pueden incluir, por tanto, antioxidantes, estabilizadores a la luz y al calor, así como agentes anti-UV.

Por ejemplo, antioxidantes adecuados incluyen compuestos que contienen grupos funcionales fenol con impedimento estérico en forma simple u oligomérica tal como Irganox® MD1024 de BASF. Se pueden usar antioxidantes denominados "secundarios", conteniendo tales compuestos grupos fosfito funcionales tales como Ultrinox® 626 de Chemtura. Cuando uno de estos aditivos está presente, su concentración en el PLA está entre un 0,05 % en peso y un 5 % en peso.

Se pueden incluir también cargas, modificadores de la resistencia al impacto y otros aditivos.

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

Otros aditivos que se pueden usar incluyen, por ejemplo, retardantes de llama, lubricantes, plastificantes, agentes antiestáticos, pigmentos, tintes, tensioactivos. Entre los plastificantes, se puede seleccionar en particular aquellos de la familia de los citratos, en particular, ésteres citrato como citrato de terbutileno (TBC) o ésteres butirato como el butirato de trietilenglicol-bis-(2-etilhexilo) o mezclas de los mismos. Preferentemente se usa TBC.

El poliéster, en particular el PLA, se combina después en forma seca o de masa fundida con la poliolefina a fin de producir la composición requerida para la capa A.

Sin embargo, en una realización preferente de la capa A, se combinan conjuntamente los gránulos de PLA, la poliolefina y, opcionalmente, el copolímero o terpolímero, de acuerdo con cualquier procedimiento de combinación conocido en la técnica, por ejemplo, una mezcladora tal como una mezcladora Banbury, o una extrusora, preferentemente una extrusora de doble tornillo. La extrusión se lleva a cabo generalmente a una temperatura inferior a 230 °C.

1.3. Copolímero o terpolímero opcional (agente compatibilizante)

El copolímero o terpolímero opcional comprende un monómero de etileno o de estireno, un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico y, opcionalmente, un monómero de éster (met)acrílico. Si está presente, el copolímero o terpolímero actúa como compatibilizante entre el poliéster polar y la poliolefina. Si está presente, el copolímero o terpolímero preferentemente está presente en una cantidad 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, siendo lo más preferente de un 1 a un 5 % en peso de la capa A. De acuerdo con la invención, el copolímero o terpolímero está presente en una cantidad de un 0,1 a un 20 % en peso de la capa A. Preferentemente, el copolímero o terpolímero comprende:

- a) de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de 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 componentes el 100 % en peso.

En la realización del copolímero, este comprende preferentemente:

- a) de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de 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 componentes el 100 % en peso.

En la realización del terpolímero, este comprende preferentemente:

- a) de un 50 a un 99,8 % en peso de un monómero de etileno o 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 0,1 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico,

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

En todas las realizaciones del copolímero o terpolímero, el monómero de etileno o de estireno (a) está presente en una cantidad de un 50 a un 99,9 % en peso, más 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, siendo lo más preferente de un 70 a un 98 % en peso. En la realización del copolímero, el monómero de etileno o de estireno puede estar presente en una cantidad de un 90 a un 98 % en peso.

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

El monómero de éster (met)acrílico (c), si está presente, se selecciona preferentemente entre aquellos acrilatos que tienen de 1 a 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, este constituye 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 siendo lo más preferente de un 5 a un 25 % en peso del terpolímero.

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

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

Aún más preferentemente, el copolímero o terpolímero se selecciona entre copolímeros de etileno y metacrilato de glicidilo y terpolímeros de etileno o estireno, monómeros de éster acrílico y metacrilato de glicidilo o anhídrido maleico. Entre estos se pueden usar, por ejemplo, el copolímero de etileno y metacrilato de glicidilo comercializado con la marca comercial Lotader®AX 8840 por Arkema France, el terpolímero de etileno, acrilato de etilo y anhídrido maleico comercializado con la marca comercial Lotader®4700 por Arkema France, así como el terpolímero de un monómero de estireno, ésteres acrílicos y metacrilato de glicidilo comercializado con la marca comercial Joncryl® por BASF.

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

El copolímero o terpolímero se combina después en forma seca o de masa fundida con la poliolefina, en particular un polietileno, y el poliéster, en particular PLA, a fin de producir la composición requerida para la capa A.

El copolímero o terpolímero y el poliéster se pueden añadir uno a uno a la poliolefina y mezclarlos después de cada adición o bien se pueden añadir conjuntamente y mezclarlos juntos de una vez.

En una realización preferente de la capa A, se combinan conjuntamente los gránulos de PLA, la poliolefina y, opcionalmente, el copolímero o terpolímero, de acuerdo con cualquier procedimiento de combinación conocido en la técnica, por ejemplo, una mezcladora tal como una mezcladora Banbury, o una extrusora, preferentemente una extrusora de doble tornillo. La extrusión se lleva a cabo generalmente a una temperatura inferior a 230 °C.

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

2 Capa B1

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

El poliéster presente en la capa B1 puede ser igual o diferente al poliéster presente en la capa A. La descripción del poliéster presente en la capa A se aplica, cambiando lo que haya que cambiar, al poliéster de la capa B1, que puede ser igual o diferente a cualquier poliéster presente en la capa A.

Lo más preferente es que el poliéster de la capa B1 sea un poli(ácido láctico) (PLA).

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

- 10 Preferentemente, el PLA usado en la capa B1 puede ser una poli-L-lactida (PLLA), una poli-D-lactida (PDLA) y/o una mezcla de PLLA y PDLA. El término "PLLA" significa un polímero en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de L-lactida y "PDLA" un polímero en el que la mayoría de las unidades de repetición son monómeros de D-lactida. También se pueden usar los estereocomplejos de PLLA y de PDLA, tal como se describe, por ejemplo, en el documento WO 2010/097463. Preferentemente, la polilactida usada es la PLLA.

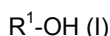
- 15 Preferentemente, la PLLA o la PDLA tienen una pureza óptica (denominada pureza isomérica) del isómero L o D, respectivamente, que es superior al 92 % en peso del PLA, preferentemente superior al 95 % en peso. Es más preferente una pureza óptica de al menos un 99 % en peso.

- 20 La PLLA usada en la capa B1 incluye, por tanto, un contenido de isómero D inferior al 8 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso de la PLLA. Por analogía, el PDLA incluye un contenido de isómero L inferior al 8 % en peso, preferentemente inferior al 5 % en peso, más preferentemente inferior al 1 % en peso de la PDLA.

- 25 El PLA (PLLA o PDLA) tiene preferentemente un peso molecular promedio en número (M_n) 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 promedio en número se mide mediante cromatografía de permeación en gel en comparación con un poliestireno convencional en cloroformo a 30 °C. La relación entre el peso molecular promedio en peso (M_w) y el M_n es generalmente de entre 1,2 y 5,0.

El procedimiento para preparar el PLA es bien conocido por el experto en la técnica. Se puede obtener, por ejemplo, mediante el procedimiento descrito en los documentos WO1998/002480, WO 2010/081887, FR2843390, US5053522, US 5053485 o US5117008.

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



- 35 en la que R^1 se selecciona entre el grupo que consiste en alquilo C_{1-20} , arilo C_{6-30} , y aril(C_{6-30})-alquilo C_{1-20} , estando cada grupo sustituido opcionalmente con uno o más sustituyentes seleccionados entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C_{1-6} . Preferentemente, R^1 se selecciona entre alquilo C_{3-12} , arilo C_{6-10} , y aril(C_{6-10})-alquilo C_{3-12} , opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes, seleccionados cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C_{1-6} ; preferentemente, R^1 se selecciona entre alquilo C_{3-12} , arilo C_{6-10} , y aril(C_{6-10})-alquilo C_{3-12} , opcionalmente sustituidos con uno o más sustituyentes, seleccionados cada uno entre el grupo que consiste en halógeno, hidroxilo y alquilo C_{1-4} . El alcohol puede ser un poliol tal como un diol, un triol o un alcohol polihídrico con una funcionalidad superior. El alcohol puede proceder de una 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.

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

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

R-OH y R-COOH, siendo R la cadena de PLA, obtenible cuando se usa un monoalcohol como co-iniciador.

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

- 50 múltiples OH (por ejemplo 5), obtenible cuando se usa un triol o un alcohol polihídrico con una funcionalidad superior como co-iniciador.

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

Preferentemente, el PLA usado en la capa B1 de la presente divulgación tiene un índice de cristalinidad (IC), medido mediante DRX, de al menos un 5 %. Preferentemente, el índice de cristalinidad del PLA es como máximo del 60 %.

Preferentemente, el PLA usado en la capa B1 está en forma de partículas con un tamaño de partícula promedio de entre 20 µm y 2000 µm. Sin embargo, es preferente entre 50 y 1000 µm e, incluso, más preferente es un tamaño de partícula promedio de entre 100 y 800 µm. En la presente divulgación, por "partículas" se entienden "granos", los cuales pueden tener forma esférica y/u ovoide, o puede ser de cualquier otra forma o configuración. El tamaño se corresponde con la dimensión mayor de estas partículas. En el caso de partículas esféricas, el tamaño se corresponde con el diámetro de estas partículas. Las partículas de PLA se pueden obtener mediante extrusión del PLA que sale del reactor de extrusión a través de una boquilla con ranuras de boquilla que tienen las dimensiones correspondientes.

El PLA usado en la capa B1 puede estar en forma de microgránulos o polvos. Las partículas de PLA se pueden obtener también mediante pulverización/molienda de gránulos de PLA cuyas dimensiones son superiores a 2000 µm, por ejemplo gránulos cuyas dimensiones están entre 4000 µm y 5000 µm. Tales gránulos de PLA se pueden obtener tras la polimerización mediante extrusión mientras se hace pasar el PLA a través de una boquilla cuyas aberturas tienen las dimensiones correspondientes. En este caso, la trituración de los gránulos de PLA se puede llevar a cabo mediante diversos tipos de trituradoras tales como, por ejemplo, una trituradora de discos, un molino, o una trituradora electromagnética, por ejemplo con un pistón. La trituración se puede efectuar a temperatura ambiente o criogénicamente, 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 amarilleamiento de los artículos obtenidos y obtener un flujo de polvo altamente triturado. La trituración criogénica también hace posible producir un polvo sin filamentos, siendo este particularmente adecuado para la aplicación de rotomoldeo. La trituración se puede llevar a cabo en atmósfera inerte, es decir, en ausencia de oxígeno; por ejemplo en atmósfera de nitrógeno.

Tras la trituración es posible medir y/o modificar la granulometría del PLA usando tamices rotatorios. Para determinar la granulometría del PLA se puede usar un procedimiento de tamizado, por ejemplo, usando tamices con diferentes tamaños de malla, o con un láser, es decir, un dispositivo Mastersizer de Malvern.

En la presente divulgación, el PLA cuyo tamaño de partícula promedio está entre 20 µm y 2000 µm, obtenido mediante trituración de gránulos de PLA con dimensiones iniciales superiores a 2000 µm, se define como "polvo de PLA". El PLA usado en la capa B1 puede estar en forma de polvo o bien en forma de microgránulos o bien en forma de una mezcla de polvo y microgránulos. El polvo o los microgránulos de PLA se pueden usar como tal sin adición de otros componentes o bien se pueden mezclar con diversos componentes, cargas, agentes y/o aditivos, tal como se ha descrito para el PLA de la capa A.

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

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

El copolímero o terpolímero puede ser igual o diferente al copolímero o terpolímero presente en la capa A. La descripción del copolímero o terpolímero presente en la capa A se aplica, cambiando lo que haya que cambiar, al copolímero o terpolímero de la capa B1, que puede ser igual o diferente a cualquier copolímero o terpolímero presente en la capa A.

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

La capa B1 es preferentemente adyacente a la capa A. Las composiciones de polímeros de las capas A y B1 exhiben normalmente una adherencia excelente entre las dos capas rotomoldeadas.

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

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

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

En determinadas realizaciones, la capa B1 es la capa interna. Esto es particularmente ventajoso cuando se prevé rellenar el artículo rotomoldeado con un poliuretano. Aunque los inventores han descubierto que el poliuretano se adhiere particularmente bien sobre la capa A, el mayor contenido de poliéster de la capa B1 permite una adherencia a la espuma mejorada. Así pues, en tales realizaciones, la capa A proporciona la resistencia y protección requeridas

frente a la deformación del artículo, mientras que la capa B1 proporciona una adherencia mejorada a un poliuretano, tal como una espuma de poliuretano.

3 Capa B

3.1 Poliolefina

5 La capa B es preferentemente adyacente a la capa A.

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

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

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

10 Preferentemente la poliolefina es polietileno. La descripción del polietileno presente en la capa A se aplica, cambiando lo que haya que cambiar, al polietileno de la capa B, que puede ser igual o diferente a cualquier polietileno presente en la capa A.

15 La composición para la capa B puede estar en forma de polvo o microgránulos adecuada para moldeo rotacional. Cuando está presente un agente de expansión química opcional y se usan microgránulos, la poliolefina y el agente de expansión química preferentemente se combinan conjuntamente en lugar de combinarlos en forma seca.

3.2. La poliolefina opcionalmente espumada - agentes de expansión química

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

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

30 Durante el procedimiento de espumado, a temperaturas elevadas, los agentes de expansión química participan en reacciones químicas que liberan gas, normalmente N₂, CO, CO₂ y NH₃ y agua.

Los agentes químicos que se pueden usar en la presente divulgación pueden actuar de acuerdo a tres procedimientos principales:

- 35 Reacción irreversible: $AB \rightarrow C + \text{gas}$. Se pueden seleccionar entre el grupo que consiste en compuestos azo, derivados de hidrazina, semicarbazidas, tetrazoles y compuestos nitroso.
- Reacciones de equilibrio: $AB \rightleftharpoons C + \text{gas}$. 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: $A + BG \rightarrow AB + \text{gas}$.

Los agentes de expansión química pueden ser:

- 40 Exotérmicos tales como, por ejemplo, azodicarbonamida (AZ) o 4,4'-oxi-bis(bencenesulfonilhidrazida) (OB); o
- Endotérmicos tales como, por ejemplo, bicarbonato de sodio (SB).

Agentes de expansión química adecuados incluyen:

Agentes de expansión química orgánicos

- 45 Los compuestos azo tales como, por ejemplo, la azodicarbonamida se descomponen en un intervalo de temperaturas de 160 a 215 °C y liberan aproximadamente 220 ml/g de gas, principalmente N₂, CO, CO₂, NH₃ y agua.

Hidrazidas tales como, por ejemplo, la 4,4'-oxi-bis(bencenesulfonilhidrazida) (por ejemplo Genitron®OB de LANXESS). Se descompone en un intervalo de temperaturas 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 preferente ya que es exotérmico y libera solamente gases neutros.

- 5 Otros ejemplos incluyen azodicarbonamida modificada, por ejemplo, azodicarbonamida modificada, con óxido de zinc, carbonato de calcio o similares para reducir la temperatura de descomposición, 5-feniltetrazol, dinitrosopentametileno tetramina, azobisisobutironitrilo, diazoaminobenceno, oxibis(bencenesulfonilhidrazida) y similares.

Agentes de expansión química inorgánicos

- 10 Carbonatos tales como, por ejemplo, bicarbonato de sodio NaHCO₃. Se descompone en un intervalo de temperaturas de 150 a 230 °C y libera de 140 a 230 ml/g de gas, principalmente CO₂ y H₂O.

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

- 15 La cantidad de agente de expansión añadido a la poliolefina es de al menos un 0,2 % en peso basado en el peso total de la capa B, preferentemente de al menos un 1 % en peso. Es como máximo de un 5 % en peso, preferentemente como máximo de un 3 % en peso. La cantidad más preferente es de aproximadamente un 2,5 % en peso. El agente de expansión química se descompone totalmente tras la espumación.

3.3 Preparación de la capa B de poliolefina opcionalmente espumada

- 20 La capa de poliolefina espumada se prepara mediante técnicas convencionales con uno o más agentes de expansión química. El agente de expansión química se incorpora a la poliolefina para formar una mezcla. La mezcla se puede preparar mediante extrusión de la poliolefina con una mezcla madre que comprende el agente de expansión química o directamente con el agente de expansión. 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 temperaturas de descomposición del agente o agentes de expansión química. La mezcla fundida se hace pasar a través de una boquilla adecuada tal como la usada con un granulador para obtener la resina granulada.

De forma alternativa y preferentemente, la poliolefina se mezcla en forma seca con el agente o agentes de expansión química y se introduce directamente en el molde durante el ciclo de rotomoldeado. El mezclado en seco se prefiere con respecto a la combinación del agente de expansión química con la poliolefina, ya que el mezclado se ha de llevar a cabo por debajo de la temperatura de descomposición del agente de expansión química.

- 30 Aunque no es necesario, en la poliolefina también se pueden incluir aditivos que actúan para controlar y modificar el tamaño de la celda de espuma o la densidad de la espuma o para modificar/controlar la temperatura del activador o la velocidad de descomposición del agente de expansión química. Aditivos útiles de este tipo incluyen carbonato de calcio, dióxido de titanio, óxido de zinc, talco, estearato de calcio, nanocompuestos y similares. Cuando están presentes, la cantidad de estos aditivos varía normalmente de aproximadamente un 0,01 a aproximadamente un 1 por ciento en peso, basado en el peso de la capa de poliolefina espumada.

La densidad preferente de la capa espumada es de entre 100 y 200 kg/m³.

El espesor preferente de la capa espumada es de 10 a 500 mm, preferentemente de 100 a 200 mm, de acuerdo con el uso deseado del artículo rotomoldeado.

3.4 Componentes adicionales opcionales

- 40 En otra realización, la capa B puede comprender también 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 a la poliolefina de la capa A,
- 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 (preferentemente PLA), que puede ser diferente al 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 copolímero o terpolímero, que puede ser diferente al copolímero o terpolímero de la capa A, que comprende:

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

La descripción del poliéster (sección 1.2 anterior) y el copolímero o terpolímero (sección 1.3 anterior) presente en la capa A se aplica, cambiando lo que haya que cambiar, a la capa B. El poliéster opcional (preferentemente PLA) y el copolímero o terpolímero opcional pueden ser iguales o diferentes a los presentes en la capa A.

5 Así pues, la capa B puede ser igual o diferente a la capa A.

4 Capa C

4.1. Poliolefina

10 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 es preferentemente la capa externa en este caso, la capa B la capa intermedia y la capa C la capa interna. La capa C puede ser igual o diferente a la capa A.

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

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

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

15 Preferentemente la poliolefina es polietileno. La descripción del polietileno presente en la capa A se aplica, cambiando lo que haya que cambiar, al polietileno de la capa C, que puede ser igual o diferente a cualquier polietileno presente en la capa A.

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

4.2 Componentes adicionales opcionales

20 En otra realización, particularmente cuando la capa C es la capa interna, la capa C puede comprender también 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 a la poliolefina de la capa A,
- 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 (preferentemente PLA), que puede ser diferente al 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 copolímero o terpolímero, que puede ser diferente al copolímero o terpolímero de la capa A, que comprende:

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

35 La descripción del poliéster (sección 1.2 anterior) y el copolímero o terpolímero (sección 1.3 anterior) presente en la capa A se aplica, cambiando lo que haya que cambiar, a la capa C. El poliéster opcional (preferentemente PLA) y el copolímero o terpolímero opcional pueden ser iguales o diferentes a los presentes en la capa A. Así pues, la capa C puede ser igual o diferente a la capa A.

5 Procedimiento de rotomoldeo

40 El artículo rotomoldeado de acuerdo con la presente divulgación comprende al menos una capa, concretamente la capa A. El artículo puede ser un artículo de una sola capa que tiene solamente la capa A, o puede ser un artículo rotomoldeado de dos capas o de tres capas. De acuerdo con la invención, el artículo es un artículo rotomoldeado de dos capas o de tres capas. El artículo puede comprender una capa B1 y/o B, preferentemente adyacente a la capa A. Además, puede estar presente una tercera capa, la capa C, preferentemente adyacente a la capa B.

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

- a) cargado del molde,
- b) rotación del molde,
- c) calentamiento del molde,
- d) enfriamiento y
- e) extracción del molde.

50 El molde puede estar hecho de cualquier material conocido en la técnica para tal fin. Por ejemplo, el molde puede ser un molde de aluminio o un molde de teflón. Los moldes de teflón son preferentes para evitar cualquier adhesión

al molde debida a una contracción y alabeo menores de acuerdo con el artículo de la presente divulgación. La rotación del molde se lleva a cabo generalmente alrededor de dos ejes perpendiculares.

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

- 5 La etapa de calentamiento (c) del molde se produce simultáneamente a la rotación del molde de 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 preferente, el calentamiento se puede llevar a cabo usando un molde calentado mediante una camisa de calentamiento llena de aceite tal como, por ejemplo, la máquina de rotomoldeado Leonardo® de Persico®. La temperatura de calentamiento del horno, los elementos de calentamiento eléctrico o el aceite puede variar de 150 a 350 °C. Generalmente se usa una temperatura de al menos 10 °C más, preferentemente de al menos 20 °C más, más preferentemente de al menos 30 °C más, en comparación con el punto de fusión de la capa que se desea moldear. Se usa preferentemente una temperatura de calentamiento que varía de 180 a 270 °C. En otra realización, el calentamiento también se puede llevar a cabo mediante microondas.

- 10 La duración del moldeo varía de acuerdo con las dimensiones y el espesor del artículo rotomoldeado, y puede variar de 5 a 600 minutos.

La duración y el tiempo de la etapa de enfriamiento dependen de la instalación, de las dimensiones del artículo que se está moldeando y del tipo de artículo que se desea obtener. Tal como se ha mencionado previamente, es posible enfriar el molde y/o el artículo contenido en el molde. Para enfriar el molde desde el exterior, se puede usar aire a temperatura ambiente, agua a una temperatura de entre 5 y 25 °C o aceite a una temperatura de entre 5 y 80 °C. Para enfriar el artículo desde el interior del molde, se puede inyectar aire y/o un gas inerte tal como nitrógeno y/o pulverizar agua (en forma de nebulización) en el interior del molde, por ejemplo a una temperatura de 25 °C. El tiempo de enfriamiento varía generalmente entre 5 y 500 minutos dependiendo del espesor del artículo rotomoldeado y del procedimiento usado para el enfriamiento. Cuando el artículo tiene un espesor de más de 10 mm, el molde se debe enfriar preferentemente tanto desde el interior del molde como desde el exterior, preferentemente usando aire o un gas inerte tal como nitrógeno o una pulverización de agua (nebulización).

De acuerdo con un modo de realización, el enfriamiento del molde y/o el artículo obtenido se efectúa en solo una etapa hasta obtener una temperatura que varía entre temperatura ambiente y una temperatura inferior a 100 °C. De acuerdo con este modo de realización, el enfriamiento de esta manera da como resultado un objeto rotomoldeado cristalino.

- 30 A continuación, el artículo se puede extraer del molde. La extracción del artículo del molde se lleva a cabo generalmente cuando el artículo tiene suficiente rigidez. La extracción del molde se efectúa generalmente a una temperatura inferior a 100 °C.

El moldeo rotacional se puede llevar a cabo en una atmósfera de gas inerte en ausencia de oxígeno. Para conseguirlo, se puede añadir al molde, por ejemplo, un compuesto que libera dióxido de carbono, tal como hielo seco. Esto puede ser, por ejemplo, junto con el polvo o los microgránulos de los diferentes componentes. El hielo seco genera dióxido de carbono durante las etapas de calentamiento y rotación del procedimiento de moldeo. También se puede purgar el molde con un gas inerte, tal como nitrógeno, inyectando nitrógeno después de cerrar el molde.

- 35 Las paredes de los artículos pueden comprender una o más capas sucesivas, que tienen al menos la capa A tal como se ha reivindicado. De ese modo, es posible fabricar artículos con paredes que comprenden, por ejemplo, dos o tres capas, por ejemplo, que tienen opcionalmente una capa B1 y/o una capa B y/o una capa C. En una realización, la capa B se puede espumar.

En una realización particular, la capa A es la capa externa, la capa B1 es la capa interna.

- 40 En una realización particular, la capa A es la capa externa, la capa B es la capa intermedia y la capa B1 es la capa interna.

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 puede comprender un poliéster y, opcionalmente, un copolímero o terpolímero de acuerdo con las mismas definiciones que en la capa A. La capa C puede ser igual o diferente a la capa A.

- 45 En otra realización particular, la capa A es la capa intermedia adyacente a las capas B y C, en la que las capas B y C son las capas externa o interna, respectivamente. Las capas B y C pueden ser iguales o diferentes en esta realización.

Existen varios procedimientos conocidos para fabricar artículos rotomoldeados de múltiples capas: mediante introducción manual de material durante el ciclo de rotomoldeo, o mediante el uso de una caja superpuesta, o

mediante un sistema de un solo paso en el que cada capa tiene una temperatura de fusión diferente y se introducen en el molde conjuntamente.

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

- 5 Una caja superpuesta contiene normalmente el material para una capa particular y está en un recipiente aislado que alberga el material hasta que este es liberado en el momento apropiado durante el ciclo. La señal para la liberación del material se transmite habitualmente como un pulso de presión mediante un conducto de aire a través del brazo de la máquina. El aislamiento se mantiene frío para evitar que se funda el material dentro de la caja.

- 10 En cualquiera de estos dos procedimientos, hay dos factores a tener en cuenta que, de hecho, son conocidos por el experto en la técnica de las aplicaciones de rotomoldeo de múltiples capas.

- i. la temperatura a la que se añade la capa siguiente para determinar el espesor de pared de la película previa formada y lo bien que se pueden unir las dos capas entre sí;
- ii. el tiempo transcurrido antes de la adición de la capa siguiente de material para evitar pandeos.

- 15 Estos se pueden controlar reduciendo el índice de fluidez 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.

La duración del ciclo necesaria para producir artículos rotomoldeados de múltiples capas depende del número de capas y de la masa inyectada para cada capa.

- 20 La presente divulgación incluye también un procedimiento para rotomoldear los artículos de acuerdo con la presente divulgación para una o más capas que comprende las etapas de (en ningún orden particular) de acuerdo con el procedimiento conocido por el experto en la materia:

- a) alimentar la composición para la capa A) en un molde;
- b) colocar el molde lleno en un horno precalentado;
- c) hacer girar el molde lleno alrededor de dos ejes perpendiculares;
- d) opcionalmente alimentar la composición para la capa B1, seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);
- 25 e) opcionalmente alimentar la composición para la capa B, opcionalmente con un agente de expansión química y un gas de expansión para preparar una capa B espumada, seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);
- f) opcionalmente alimentar la composición para la capa C, seguido de la repetición de las etapas (b) y (c);
- g) opcionalmente alimentar las capas adicionales deseadas, cada adición seguida de la repetición de las etapas (b) y (c),
- 30 h) enfriar y recuperar el artículo rotomoldeado.

Preferentemente, el procedimiento se realiza en el orden descrito.

Como alternativa, el agente de expansión química opcional para crear una capa B espumada se puede introducir durante el ciclo de rotomoldeo mediante un tubo de teflón.

- 35 El primer punto clave en el procedimiento es el tiempo en el que la temperatura dentro del molde alcanza la temperatura de fusión de la composición para la capa A.

La composición para la capa B1 (si es adyacente a la capa A) que comprende poliéster se puede inyectar en cuanto se alcanza esta primera temperatura de fusión o justo antes de alcanzarla.

- 40 La composición para la capa B (si es adyacente a la capa A) que comprende poliolefina (y opcionalmente un agente de expansión química) se puede inyectar en cuanto se alcanza esta primera temperatura de fusión o justo antes de alcanzarla. La composición para la capa B se inyecta preferentemente a una temperatura del aire del interior situada entre 125 y 160 °C.

- 45 El segundo punto clave en el procedimiento es el tiempo en el que la temperatura dentro del molde alcanza la temperatura de fusión de la composición para la capa B. La composición para la capa C se inyecta en cuanto se alcanza esta segunda temperatura de fusión o justo antes de alcanzarla. La composición para la capa C se inyecta a una temperatura del aire del interior situada entre 125 y 160 °C. La temperatura del aire del interior debe ser compatible con la temperatura y es preferentemente como máximo de 170 °C durante la duración completa del ciclo.

- 50 Los artículos obtenidos mediante moldeo rotacional son generalmente piezas huecas sin líneas de soldadura, tales como contenedores, toneles, recipientes, cubas, latas, bidones, cisternas, cajas, parachoques, muebles (bañeras), piezas de automóvil tales como puertas de automóvil, carrocerías de automóvil y asientos de automóvil, equipamiento náutico y acuático, boyas, flotadores, paneles, tabloneros y juntas. El artículo rotomoldeado se selecciona preferentemente entre el grupo que comprende piezas de automóvil. Entre las piezas de automóvil se pueden citar, por ejemplo, la carrocería de automóvil y las puertas de automóvil y componentes interiores tales como el tablero de instrumentos y los tiradores de las puertas.

Estos artículos pueden tener una o más aberturas y/o inserciones de plástico o metal y/o "puntos de contacto" ("kiss offs") que son uniones de refuerzo o puentes entre dos superficies dentro del artículo.

Los artículos obtenidos mediante el procedimiento de moldeo rotacional de acuerdo con la presente divulgación no tienen ningún punto de debilidad. Muestran características homogéneas tales como, por ejemplo, un espesor uniforme de las paredes así como un buen aspecto de las superficies tanto internamente como externamente, sin presentar ninguna deformación, burbujas u otros defectos. Además, las composiciones para su uso en el presente procedimiento presentan poco o ningún comportamiento de pandeo durante el procedimiento de rotomoldeo.

En particular, los artículos obtenidos presentan muy poca contracción y alabeo. Además, la presencia del copolímero o terpolímero (agente compatibilizante) aumenta la resistencia al impacto del artículo.

Nótese que, también cuando la capa A es la capa externa, se pueden pintar con facilidad debido a la alta tensión superficial por la presencia del poliéster.

6 Relleno con espuma de poliuretano

Los artículos obtenidos mediante moldeo rotacional son generalmente piezas huecas sin líneas de soldadura. Al ser huecos los artículos rotomoldeados de acuerdo con la presente divulgación comprenden normalmente una o más cavidades. En una realización, se pueden obtener propiedades de aislamiento o propiedades estructurales mejoradas mediante el relleno de estas cavidades con un poliuretano (PU), tal como una espuma de poliuretano.

Los inventores han descubierto de forma sorprendente que, para los artículos rotomoldeados de acuerdo con la presente divulgación, la adherencia entre la pared interna del artículo y la espuma de PU es excelente. De acuerdo con ello, en realizaciones particulares, los presentes artículos rotomoldeados comprenden al menos una cavidad que comprende un poliuretano, preferentemente que está rellena con un poliuretano, tal como una espuma de poliuretano.

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

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

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

En general, tal composición formadora de PU comprende:

- al menos un compuesto de isocianato, en lo sucesivo en el presente documento denominado también "monómero de isocianato" y
- al menos un polioli, en lo sucesivo en el presente documento denominado también "monómero de polioli".

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

Ejemplos no limitantes de poliisocianatos adecuados son diisocianato de difenilmetano (MDI) - isocianatos tipo en forma de sus isómeros 2,4'-, 2,2'- y 4,4'- y mezclas de los mismos (también denominados MDI puro), las mezclas de diisocianatos de difenilmetano (MDI) y oligómeros de los mismos (conocidos en la técnica como MDI "bruto" o polimérico) y los productos de reacción de poliisocianatos (por ejemplo, poliisocianatos tal como los descritos anteriormente), con componentes que contienen átomos de hidrógeno reactivos 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 de isómeros adecuada, 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), diisocianato de 1,5-naftaleno (NDI), diisocianato de p-fenileno (PPDI), diisocianato de 1,4-ciclohexano (CDI), diisocianato de tolidina (TODI), cualquier mezcla adecuada de estos poliisocianatos, y cualquier mezcla adecuada de uno o más de estos poliisocianatos con poliisocianatos de tipo MDI.

El poliuretano se prepara generalmente mediante reacción de un monómero de isocianato con uno o más

monómeros de polioli. Monómeros de polioli adecuados incluyen un poliéster terminado en hidroxilo (poliéster polioles), un poliéter terminado en hidroxilo (poliéter polioles), un policarbonato terminado en hidroxilo, o una mezcla de los mismos. En realizaciones particulares, los monómeros de polioli comprenden uno o más monómeros seleccionados entre el grupo que consiste en un poliéter diol, un poliéter triol, un poliéster diol y un poliéster triol.

- 5 Los poliéster polioles pueden ser generalmente un poliéster lineal, y pueden tener un peso molecular medio (M_n) de aproximadamente 500 a 10 000. El peso molecular se puede determinar mediante ensayo de los grupos funcionales terminales y se relaciona con el peso molecular promedio en número. Los polímeros pueden ser producidos mediante (1) una reacción de esterificación de uno o más glicoles con uno o más ácidos o anhídridos dicarboxílicos o (2) mediante una reacción de transesterificación, es decir, la reacción de uno o más glicoles con ésteres de
10 ácidos dicarboxílicos. Se prefieren las relaciones molares generalmente en exceso de más de un mol de glicol respecto al ácido a fin de obtener cadenas lineales que tienen una preponderancia de grupos hidroxilo terminales. Intermedios de poliéster adecuados incluyen también diversas lactonas tales como policaprolactona normalmente producida a partir de caprolactona y un iniciador bifuncional tal como dietilenglicol. Los ácidos dicarboxílicos del poliéster deseado pueden ser alifáticos, cicloalifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos. Los ácidos
15 dicarboxílicos adecuados que se pueden usar solos o en mezclas generalmente tienen un total de 4 a 15 átomos de carbono e incluyen: succínico, glutárico, adipico, pimélico, subérico, azelaico, sebácico, dodecanodioico, isoftálico, tereftálico, ciclohexano dicarboxílico y similares. Los anhídridos de los ácidos dicarboxílicos anteriores tales como anhídrido ftálico, anhídrido tetrahidroftálico, o similares, también se pueden emplear. Los glicoles que se hacen reaccionar para formar un intermedio de poliéster deseable pueden ser alifáticos, aromáticos, o combinaciones de los mismos, y tienen un total de 2 a 12 átomos de carbono, e incluyen etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,4-ciclohexano-
20 dimetanol, decametilenglicol, dodecametilenglicol y similares.

- Los poliéter polioles se pueden derivar de un diol o un polioli 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
25 tiene de 2 a 6 átomos de carbono, normalmente óxido de etileno u óxido de propileno o mezclas de los mismos. Por ejemplo, un poliéter con funcionalidad hidroxilo se puede producir haciendo reaccionar en primer lugar propilenglicol con óxido de propileno seguido de la reacción posterior con óxido de etileno. Los grupos hidroxilo primarios resultantes del óxido de etileno son más reactivos que los grupos hidroxilo secundarios y, por tanto, son preferentes. Poliéter polioles comerciales útiles incluyen poli(etilenglicol) que comprende óxido de etileno que ha reaccionado con
30 etilenglicol, poli(propilenglicol) que comprende óxido de propileno que ha reaccionado con propilenglicol, poli(tetrametil glicol) (PTMG) que comprende agua que ha reaccionado con tetrahidrofurano (THF). Los poliéter polioles incluyen además 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, un aducto de dietilentriamina que comprende el producto de reacción de dietilentriamina con óxido de propileno, y poliéter polioles
35 de tipo poliamida similares. Se pueden usar también copoliéteres en la presente divulgación. Copoliéteres normales incluyen el producto de reacción de glicerol y óxido de etileno o de glicerol y óxido de propileno. Los intermedios de policarbonato terminados en hidroxilo se pueden preparar mediante reacción de un glicol con un carbonato. El documento US 4131731 se incorpora por referencia en el presente documento por su divulgación de policarbonatos terminados en hidroxilo y la preparación de los mismos. Tales policarbonatos son lineales y tienen grupos hidroxilo
40 terminales con exclusión esencial de otros grupos terminales. Los reactivos esenciales son glicoles y carbonatos. Los glicoles adecuados se seleccionan entre dioles cicloalifáticos y alifáticos que contienen de 4 a 40, y preferentemente de 4 a 12 átomos de carbono, y de polioxialquilenglicoles que contienen de 2 a 20 grupos alcoxi por molécula conteniendo cada grupo alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono. Dioles adecuados para su uso en la presente divulgación incluyen dioles alifáticos que contienen de 4 a 12 átomos de carbono tales como 1,4-
45 butanodiol, 1,4-pentanodiol, neopentilglicol, 1,6-hexanodiol, 2,2,4-trimetilhexano-1,6-diol, 1,10-decanodiol, dilinoleilglicol hidrogenado, dioleilglicol hidrogenado; y dioles cicloalifáticos tales como 1,3-ciclohexanodiol, 1,4-dimetilciclohexano, 1,4-ciclohexanodiol, 1,3-dimetilciclohexano, 1,4-endometilen-2-hidroxi-5-hidroximetilciclohexano y polialquilenglicoles. Los dioles usados en la reacción pueden ser un solo diol o una mezcla de dioles dependiendo de las propiedades deseadas en el producto acabado.

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

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

La reacción se lleva a cabo haciendo reaccionar un glicol con un carbonato, preferentemente un carbonato de

alquileno en el intervalo molar de 10:1 a 1:10, aunque preferentemente de 3:1 a 1:3, a una temperatura de 100 °C a 300 °C y a una presión en el intervalo de 13,33 a 39,99 kPa en presencia o ausencia de un catalizador de intercambio de éster, eliminando a la vez los glicoles de bajo punto de ebullición mediante destilación.

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

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

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

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

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

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

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

Las espumas se pueden producir mediante el uso de agentes de expansión inerte o química mientras 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 de expansión química particularmente adecuado es el agua. El agua puede reaccionar con grupos funcionales isocianato, liberando de este modo dióxido de carbono, que puede actuar como gas de expansión. Por consiguiente, en realizaciones particulares, la composición formadora de PU comprende agua.

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

7 Revestimiento del artículo rotomoldeado

Los inventores han encontrado que los artículos rotomoldeados de la presente divulgación son fáciles de revestir o pintar. Sorprendentemente, los inventores encontraron además que los artículos rotomoldeados se pueden revestir en cuanto son desmoldados los artículos, sin ningún tratamiento de la superficie.

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

En realizaciones particulares, el artículo rotomoldeado descrito en el presente documento está pintado. Pinturas adecuadas que proporcionan buenos resultados incluyen pinturas a base de poliuretano, pinturas a base de epoxi y

pinturas a base de nitrocelulosa, pinturas acrílicas y pinturas alquídicas. En realizaciones preferentes, la pintura se selecciona entre el grupo que consiste en pinturas a base de poliuretano, pinturas a base de epoxi y pinturas a base de nitrocelulosa. La adherencia de la pintura se ensayó mediante una prueba de corte transversal de acuerdo con la norma NF EN ISO 2409.

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

- En determinadas realizaciones, el artículo rotomoldeado está revestido con una capa de acabado. Ejemplos no limitantes de materiales de acabado incluyen una resina de poliéster, una resina de amino, o un poliéster insaturado isoftálico pre-acelerado tal como Polycor iso PA F de CCP Composites, o combinaciones de los mismos. Tales
- 15 artículos pueden ser piezas de automóviles, piezas de barco, o similares.

Los revestimientos descritos en el presente documento se pueden aplicar mediante cualquier técnica de revestimiento adecuada que incluye, si bien no se limita a los mismos, revestimiento por pulverización y revestimiento por inmersión.

Ejemplos

- 20 Los siguientes ejemplos ilustran la presente divulgación, pero no pretenden de ninguna manera limitar el ámbito de la invención, que es tal como se define en la reivindicación 1.

Procedimientos analíticos

1. Determinación de la pureza óptica del PLA

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

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

- Las muestras se analizaron entonces en un analizador de Vital Scientific Selectra Junior, para la determinación del isómero L de la poli-L-lactida se usó el kit denominado "ácido L-láctico 5260" comercializado por la empresa Scil, y para la determinación del isómero D de la poli-D-lactida, se usó el kit denominado "ácido L-láctico 5240" comercializado por la empresa Scil. Durante el análisis, se usaron un blanco reactivo y una solución de calibración denominada "Scil 5460".
- 35

2. Determinación del peso molecular del PLA

- 40 En los ejemplos que siguen, la medición del peso molecular se lleva a cabo a 30 °C usando un dispositivo de cromatografía líquida 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 da en función del tiempo de retención en la columna. Una de las muestras se usa como referencia empleando muestras de poliestireno convencionales y una curva de calibración universal.
- 45

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

La medición del artículo rotomoldeado en comparación con el propio molde se efectúa mediante un análisis tridimensional de acuerdo con el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional publicada WO 2008/151988.

- 50 El retraimiento promedio medido en el objeto moldeado se expresa en % en comparación con el volumen interno del molde.

4. Determinación del aspecto de las paredes del objeto moldeado

Se evaluaron visualmente el aspecto de las paredes interior y exterior, la uniformidad, la presencia de burbujas, ondulaciones, etc.

5. Determinación de la regularidad del espesor de las paredes del objeto moldeado. La regularidad del espesor de las paredes se determinó mediante tomografía, técnica bien conocida por el experto en la técnica.

5 Ejemplo 1

Resinas usadas en los ejemplos

Se usaron las resinas identificadas a continuación en el presente documento:

Poliolefina

Como poliolefina se usaron los siguientes polietilenos.

10 **Resina 1:** M4041UV® de Total Petrochemicals

Los polvos blancos de polietileno se obtuvieron tras la molienda de los gránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,940 g/cm³ (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 4 g/10 min (ISO 1133, condición D, con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El tamaño de partícula promedio del polvo después de la molienda es de 300 µm. El polietileno se preparó con catalizador de dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio. El módulo de tracción es de aproximadamente 800 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

Resina 2: M3581UV® de Total Petrochemicals

Los polvos blancos de polietileno se obtuvieron tras la molienda de los gránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,935 g/cm³ (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 6 g/10 min (ISO 1133, condición D, con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El tamaño de partícula promedio del polvo después de la molienda es de 300 µm. El polietileno se preparó con catalizador de dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio. El módulo de tracción es de aproximadamente 800 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

Resina 3: M3671® de Total Petrochemicals

Los polvos blancos de polietileno se obtuvieron tras la molienda de los gránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,941 g/cm³ (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 3,5 g/10 min (ISO 1133, condición D, con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El tamaño de partícula promedio del polvo después de la molienda es de 300 µm. El polietileno se preparó con catalizador de dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio. El módulo de tracción es de aproximadamente 800 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

Poliéster

30 **Resina 4:** Como poliéster se utilizó un PLA, concretamente una poli-L-lactida (PLA HIGH PURITY de Futerro®) en forma de polvo obtenido tras la molienda de gránulos de PLLA con una pureza óptica de al menos un 99 % p/p, un contenido de agua máximo de 250 ppm, un contenido de lactida libre máximo de un 0,1 % p/p y un peso molecular promedio en número Mn de aproximadamente 100 000 (usando un patrón de poliestireno). El tamaño de partícula promedio de las partículas del polvo después de la molienda es de 300 µm.

Propiedades físicas del PLA:

- 35 • Densidad relativa a 25 °C de 1,24 medida de acuerdo con la norma ISO 1183.
- Densidad de fusión a 230 °C de 1,08-1,12.
- Índice de fluidez medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg de 10-30 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
- 40 • Índice de fluidez medido a 210 °C con una carga de 2,16 kg de 30-60 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
- Turbidez a 2 mm de espesor inferior a un 5 %, medida de acuerdo con la norma ISO 14782.
- Transmitancia a 2 mm de espesor superior a un 90 %, medida de acuerdo con la norma ISO 14782/
- Temperatura de transición vítrea de 52-60 °C medida de acuerdo con la norma ISO 11357.
- Temperatura de fusión cristalina de 145 a 175 °C medida también de acuerdo con la norma ISO 11357.
- 45 • El módulo de tracción es de aproximadamente 4000 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

Copolímero

Resina 5: Se usó Lotader 8840® (comercializado por Arkema®) como agente compatibilizante del copolímero. El Lotader® AX8840 es un copolímero aleatorio de etileno y metacrilato de glicidilo, polimerizado a alta presión en un procedimiento de autoclave.

50 Propiedades físicas del Lotader® en su forma comercializada:

- Índice de fluidez medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg de 5 g/10 min medido de acuerdo con la norma ISO 1133.
- Contenido de metacrilato de glicidilo de un 8 % en peso, medido por FTIR
- Monómero de etileno de un 92 % en peso, medido por FTIR
- 5 • Densidad (a 23 °C) de 0,94 g/cm³, medida de acuerdo con la norma ISO 1183
- Punto de fusión a 106 °C, medido de acuerdo con la norma ISO 11357-3

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

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

Composiciones para la capa A

- 15 Se prepararon las siguientes composiciones para la capa A de acuerdo con la presente divulgación.

- Composición 1 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.
 - Resina 2 = 88 % en peso
 - Resina 4 PLA High Purity Futerro® = 10 % en peso
 - Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso

- 20 • Composición 2 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.
- Resina 2 = 86 % en peso
 - PLA High Purity Futerro® = 10 % en peso
 - Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
 - Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

- 25 • Composición 3 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.
- Resina 2 = 81 % en peso
 - PLA High Purity Futerro® = 15 % en peso
 - Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
 - Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

- 30 La composición 4 y la composición 5 son análogas a las composiciones 1 y 2, aunque usando la resina 1 en lugar de la resina 2. Estas se ensayaron para determinar su resistencia al impacto.

- Composición 4 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.
 - Resina 1 = 88 % en peso
 - PLA High Purity Futerro® = 10 % en peso
 - 35 - Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso

- Composición 5 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.
 - Resina 1 = 86 % en peso
 - PLA High Purity Futerro® = 10 % en peso
 - Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
 - 40 - Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

Las composiciones 1 a 5 tienen un módulo de tracción medido de acuerdo con la norma ISO527 de aproximadamente 1100 MPa.

Configuración de la máquina y el molde

Se utilizó una máquina de horno de carrusel, en el que el procedimiento se realizó en las condiciones siguientes:

- Temperatura del horno configurada para todos los ensayos de 270 °C
- Moldes de aluminio
- 5 • Enfriamiento del aire del exterior solamente. Se utilizó aire a temperatura ambiente (entre 20 y 25 °C)
- Se usó una caja superpuesta para todas las capas adicionales a fin de formar artículos de múltiples capas.

Fabricación de botellas de una sola capa mediante moldeo rotacional

Esta se llevó a cabo en una máquina de rotomoldeo "FERRY Rotospeed RS2 - 160 Independent Arm" que tiene un diámetro de giro de 1,6 m.

- 10 Se rotomoldearon botellas con la forma y las dimensiones indicadas en la Figura 1. El ciclo de temperatura se muestra en la Figura 2. Los parámetros fueron los siguientes:

- Calentamiento del horno hasta una temperatura de 300 °C
- PIAT (temperatura máxima del aire del interior): 230 °C
- Relación de rotación: 4/1

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

Se usaron por separado varias botellas a partir de los polvos tal como se mencionó anteriormente a fin de formar botellas mediante rotomoldeo, concretamente usando:

- 20 • BOTELLA 1: Solamente la resina 2 sola para formar una botella rotomoldeada de acuerdo con la técnica anterior
- BOTELLA 2: La composición 2 para formar una botella rotomoldeada de acuerdo con la presente divulgación
- BOTELLA 3: La composición 3 para formar una botella rotomoldeada de acuerdo con la presente divulgación

Se examinó el aspecto de las superficies interna y externa de las paredes. La superficie de las botellas de acuerdo con la presente divulgación era más brillante y suave que la de la botella de la técnica anterior.

- 25 Se analizó la contracción y el alabeo de los artículos con respecto al molde (véase el documento 2008/151988). El artículo rotomoldeado y el molde se escanearon:

- Se realizaron aproximadamente 54 000 puntos de comparación tanto sobre el artículo como sobre el molde
- La comparación "distancia molde/pieza" se analizó usando el software Statistica® 8.0.
- Se determinó la distancia media entre el artículo y el molde de acuerdo con ello.

- 30 • Se trazaron diagramas de cajas y bigotes.
- Se calculó el índice de dispersión (división en cuartiles) (Referencia: « La boîte à Moustache de Tukey » una herramienta estadística de Monique Le Geun (disponible en Internet))

Los resultados se presentan en la Tabla 1.

TABLA 1

	Distancia media (mm)	Máxima diferencia entre el molde/la botella (mm)	Índice de dispersión (mm)
BOTELLA 1	-2,26	-3,58	-1,3
BOTELLA 2	-1,5	-2,59	-1,1
BOTELLA 3	-1,56	-2,76	-1,2

- 35 Se puede observar que las botellas 2 y 3 de acuerdo con la presente divulgación tienen una menor distancia media respecto del molde, lo que significa que las botellas 2 y 3 se contraen y se alabean menos que la botella 1 de acuerdo con la técnica anterior.

Así pues, la presencia de PLA mejora la contracción y el alabeo del artículo rotomoldeado.

- 40 La presencia de copolímero (Lotader 8840®) mejora también la resistencia al impacto, como puede verse en la Tabla 2 a continuación. Se ensayó la resistencia al impacto Charpy en muestras moldeadas por inyección de acuerdo con las normas ISO 179/1eU y 1 eA a 23 °C. La presencia de tan solo un 2 % en peso de copolímero de acuerdo con la presente divulgación mejora considerablemente la resistencia al impacto de la composición.

TABLA 2

Composición	Resistencia al impacto Charpy, ninguna muestra entallada, de acuerdo con la norma ISO 179/1eU a 23 °C (en kJ/m ²)	Resistencia al impacto Charpy, muestra entallada, de acuerdo con la norma ISO 179/1eA a 23 °C (en kJ/m ²)
Composición 1 (sin Lotader 8840®)	72,5	8,5
Composición 2 (2 % en peso de Lotader 8840®)	84,5	48
Composición 4 (sin Lotader 8840®)	104,5	7
Composición 5 (2 % en peso de Lotader 8840®)	106	17

Fabricación de piezas de automóvil de 3 capas mediante moldeo rotacional

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

- 5 Las tres capas consistían en una capa de "película" externa, una capa espumada intermedia y una capa de "película" interna.

Se fabricó una pieza de automóvil (pieza de una carrocería de automóvil) mediante moldeo rotacional, tal como se muestra en la Figuras 3, 4a y 4b.

El ciclo de temperatura se muestra en la Figura 5. Los parámetros fueron los siguientes:

- 10 - Calentamiento del horno hasta una temperatura de 270 °C
 - PIAT 1 (temperatura máxima del aire del interior): 140 °C
 - PIAT 2: 140 °C
 - PIAT 3: 170 °C
 - Relación de rotación: 4/1
- 15 - Enfriamiento del molde desde el exterior desde 180 °C a una velocidad de 3 °C/minuto usando aire a temperatura ambiente hasta 100 °C
 - Extracción del molde a 100 °C.

Se rotomoldearon piezas de automóvil de diferentes composiciones, concretamente:

AUTOMÓVIL 1: de acuerdo con la técnica anterior -> sin poliéster

- 20 • Capa externa: 15 kg de resina 1 mezclada en seco con 15 kg de resina 3 (introducidos al inicio del ciclo)
 • Capa espumada intermedia: 15 kg de resina 3 mezclada en seco con un 2 % en peso de agente de expansión química Genitron OB® (añadidos al molde durante el ciclo)
 • Capa interna: 10 kg de resina 2 (añadidos al molde durante el ciclo)

AUTOMÓVIL 2: de acuerdo con la invención -> PLA y copolímero Lotader 8840® presente en la capa A

- 25 • Capa externa A: 30 kg de composición 2 (introducidos al inicio del ciclo)
 • Capa espumada intermedia B: 15 kg de resina 3 mezclada en seco con un 2 % en peso de agente de expansión química Genitron OB® (añadidos al molde durante el ciclo)
 • Capa interna C: 10 kg de resina 2 (añadidos al molde durante el ciclo)

AUTOMÓVIL 3: de acuerdo con la invención -> PLA y copolímero Lotader 8840® presente en la capa A

- 30 • Capa externa A: 15 kg de composición 1 mezclada en seco con 15 kg de composición 2 (introducidos al inicio del ciclo)

- Capa espumada intermedia B: 15 kg de resina 3 mezclada en seco con un 2 % en peso de agente de expansión química Genitron OB® (añadidos al molde durante el ciclo)

- Capa interna C: 10 kg de resina 2 (añadidos al molde durante el ciclo)

5 Se examinó el aspecto de las superficies interna y externa de las paredes. La superficie de las botellas de acuerdo con la invención era más brillante y suave que la de la botella de la técnica anterior.

Se analizó la contracción y el alabeo de los artículos con respecto al molde (véase el documento 2008/151988). La pieza de automóvil rotomoldeada y el molde se escanearon:

- Se realizaron aproximadamente 1 600 000 puntos de comparación tanto sobre el artículo como sobre el molde

- La comparación "distancia molde/pieza de automóvil" se analizó usando el software Statistica® 8.0.

10 • Se determinó la distancia media entre el artículo y el molde de acuerdo con ello.

- Se trazaron diagramas de cajas y bigotes.

- Se calculó el índice de dispersión (división en cuartiles) (Referencia: « La boîte à Moustache de Tukey » una herramienta estadística de Monique Le Geun (disponible en Internet))

Los resultados se presentan en la Tabla 3.

15 **TABLA 3**

	Distancia media (mm)	Máxima diferencia entre el molde/la pieza de automóvil (mm)	Índice de dispersión (mm)
Pieza de automóvil 1	-8,74	-37,53	-17,48
Pieza de automóvil 2 (invención)	-7,13	-34,31	-14,51
Pieza de automóvil 3 (invención)	-4,99	-25,58	-9,99

Se puede observar que las piezas de automóvil 2 y 3 de acuerdo con invención tienen una menor distancia media respecto del molde, lo que significa que las dos piezas de automóvil 2 y 3 se contraen y se alabean menos que la pieza de automóvil 1 de acuerdo con la técnica anterior.

20 Así pues, la presencia de PLA mejora la contracción y el alabeo del artículo rotomoldeado.

Ejemplo 2

Se usaron las resinas identificadas a continuación en el presente documento:

Poliolefina

Resina 1 M4041UV® de Total Petrochemicals

25 Los polvos blancos de polietileno se obtuvieron tras la molienda de los gránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,940 g/cm³ (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 4 g/10 min (ISO 1133, condición D, con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El tamaño de partícula promedio del polvo después de la molienda es de 300 µm. El polietileno se preparó con catalizador de dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio. El módulo de tracción es de aproximadamente 800 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

30 **Resina 2:** M3581UV® de Total Petrochemicals

Los polvos blancos de polietileno se obtuvieron tras la molienda de los gránulos de polietileno. El polietileno tiene una densidad de 0,935 g/cm³ (ISO 1183) y un índice de fluidez MI2 de 6 g/10 min (ISO 1133, condición D, con una carga de 2,16 kg a 190 °C). El tamaño de partícula promedio del polvo después de la molienda es de 300 µm. El polietileno se preparó con catalizador de dicloruro de bis(tetrahidroindenil) zirconio. El módulo de tracción es de

35 aproximadamente 800 MPa medido de acuerdo con la norma ISO527.

Poliéster

Resina 6: Polímero PLA 6201D de NatureWorks®

Como poliéster se usó un PLA, concretamente una poli-L-lactida (polímero PLA 6201D de NatureWorks®) en forma de polvo obtenido tras la molienda de gránulos de PLLA.

Propiedades físicas del PLA:

- 5 • Densidad relativa a 25 °C de 1,24 medida de acuerdo con la norma D792.
- Densidad de fusión a 230 °C de 1,08.
- Índice de fluidez medido a 210 °C con una carga de 2,16 kg de 15-30 g/10 min medido de acuerdo con la norma D1238.
- Temperatura de transición vítrea de 55-60 °C medida de acuerdo con la norma D3417.
- Temperatura de fusión cristalina de 160-170 °C medida también de acuerdo con la norma D3418.

10 Copolímero

Resina 5: Se usó Lotader 8840® (comercializado por Arkema®) como agente compatibilizante del copolímero. El Lotader® AX8840 es un copolímero aleatorio de etileno y metacrilato de glicidilo, polimerizado a alta presión en un procedimiento de autoclave. Propiedades físicas del Lotader® tal como se describe en el ejemplo 1.

Composiciones para la capa A

- 15 Se prepararon las siguientes composiciones para la capa A de acuerdo con la presente divulgación.

Composición 7 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.

- Resina 2 = 88 % en peso
- Resina 6 = 10 % en peso
- Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso

- 20 Composición 8 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.

- Resina 2 = 86 % en peso
- Resina 6 = 10 % en peso
- Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
- Resina 5: Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

- 25 Composición 9 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.

- Resina 2 = 81 % en peso
- Resina 6 = 15 % en peso
- Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
- Resina 5: Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

- 30 Composición 13 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.

- Resina 1 = 88 % en peso
- Resina 6 = 10 % en peso
- Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso

Composición 14 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.

- 35 • Resina 1 = 86 % en peso
- Resina 6 = 10 % en peso
 - Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
 - Resina 5: Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

- 40 La composición 14 tenía una densidad de aproximadamente 0,950 o superior a 0,950 g/cm³, medida de acuerdo con la norma ISO 1183, un índice de fluidez medido a 190 °C con una carga de 2,16 kg de 4 g/10 min (medido de acuerdo con la norma ISO 1133/D). El módulo de flexión es de aproximadamente 900 MPa medido de acuerdo con la norma ISO 178. La resistencia a la tracción al límite elástico es de aproximadamente 18 MPa medida de acuerdo con la norma ISO 527-2. La resistencia a la tracción a la rotura es de aproximadamente 16 MPa medida de acuerdo con la norma ISO 527-2. La resistencia al alargamiento al límite elástico es de aproximadamente un 10 % medida de acuerdo con la norma ISO 527-2. La resistencia al alargamiento a la rotura es de aproximadamente un 500 % medida de acuerdo con la norma ISO 527-2.

Composición 15 = combinada y en forma de microgránulos con un tamaño de partícula promedio de 300 µm.

- Resina 1 = 76 % en peso
- Resina 6 = 10 % en peso
- Color de la mezcla madre verde (pigmento Gympap® GM11725) = 2 % en peso
- Resina 5: Lotader 8840® (Arkema®) = 2 % en peso

5 • agente desmoldante: CaCO₃ o talco 10 % en peso

Las composiciones se combinaron en una extrusora de doble tornillo co-giratorio de 60 mm de diámetro, L/D = 40.

Todas las composiciones se redujeron a polvo mediante molienda a temperatura ambiente para producir un polvo con las características siguientes:

Densidad aparente: 0,30 a 0,40 g/cm³

10 Flujo seco: 20 a 30 segundos

La molienda de la composición se efectuó a temperatura ambiente y con el mismo rendimiento que la resina 1 (mPEM4041 UV) (referencia de mercado para la capacidad de molienda).

Las composiciones se produjeron igualmente en forma de gránulos con las características siguientes:

Densidad aparente: > 0,45 g/cm³

15 Flujo seco: < 20 segundos.

El análisis de tracción de la composición 14 en comparación con la resina 1 mostraba que el PLA usado en la composición era al menos parcialmente cristalino. Esto se puede observar en la Figura 6 en la que se representa el módulo de tracción para la resina 1 y la composición 14 como una función de la temperatura. Esta figura muestra que el PLA usado en la composición de resina 14 es al menos parcialmente cristalino, ya que si el PLA no estuviera en forma cristalina el módulo se habría reducido casi hasta cero después de 60 °C (por encima de la T_g del PLA) tal como se muestra en la Tabla 4. El análisis de tracción se efectuó midiendo las propiedades viscoelásticas no lineales. 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 sobre la superficie de la muestra y guía a la máquina de ensayo de acuerdo con el comportamiento del material. El sistema usa una cámara de cine, análisis de imagen y adquisición de datos, conectados todos a un PC. Las resistencias a la tracción se determinaron a una velocidad de tracción local constante a 23 °C, 40 °C y 80 °C. Se midieron las deformaciones longitudinales y transversales. La tensión real se calculó de acuerdo con la hipótesis de la isotropía transversal.

TABLA 4 Módulo del PLA puro como una función de la temperatura y la microestructura

	Cristalizado			Amorfo		
Temperatura (°C)	23 °C	40 °C	80 °C	23 °C	40 °C	80 °C
Módulo (MPa)	4366	3916	397,8	3602	3532	Por debajo de la T _g / ninguna medición: < 10 MPa

30 Fabricación de botellas de una sola capa mediante moldeo rotacional

Se produjeron botellas rotomoldeadas con todas las composiciones con un espesor de pared de 4,5 mm y una temperatura máxima del aire del interior (PIAT) = aproximadamente 210 °C.

Las botellas se produjeron usando dos agentes desmoldantes en el molde:

- agente desmoldante no permanente: usando Frekote® de Henkel
- agente desmoldante permanente: teflón.

Se analizó la facilidad para el desmoldeo de los artículos con respecto al molde. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

TABLA 5: Facilidad de desmoldeo

"Facilidad" para ser desmoldado	Molde de aluminio/agente desmoldante Freekote	Molde de aluminio/revestido de teflón
m401UV	muy fácil	muy fácil

(continuación)

"Facilidad" para ser desmoldado	Molde de aluminio/agente desmoldante Freekote	Molde de aluminio/revestido de teflón
m3581UV	muy fácil	muy fácil
Composición 7	fácil	muy fácil
Composición 8	difícil	muy fácil
Composición 9	muy difícil	muy fácil
Composición 13	fácil	muy fácil
Composición 14	difícil	muy fácil
Composición 15	muy fácil	muy fácil
<u>Contracción 3D</u>		

Se evaluó la contracción 3D tal como se describe en el Ejemplo 1, siguiendo el procedimiento descrito en el documento WO 2008/151988.

- 5 Se evaluó la contracción 3D usando un molde de 8,615 litros de volumen. Este molde se usó en máquinas Ferry Carousel (tipo horno convencional). Se efectuó un barrido óptico 3D de la superficie interna del molde. Se hizo un barrido óptico 3D del artículo rotomoldeado y se realizó un cálculo del mejor ajuste para comparar el molde y el artículo.

- 10 El artículo rotomoldeado y el molde se escanearon: Se realizaron aproximadamente 330 000 puntos de comparación tanto sobre el artículo como sobre el molde. Se efectuó un diseño de experimento (DOE) para obtener la correlación entre el material, las condiciones de procesamiento y las propiedades de volumen 3D de los artículos rotomoldeados. Este DOE se usó para calcular la "contracción" 3D. La desviación 3D promedio se usó para calcular la contracción 3D mediante la ecuación:

$$y (\% \text{ contracción}) = -1,2298103 + -2,9087107 \times (\text{desviación 3D promedio})$$

- 15 Los resultados se presentan en la Figura 7. Los resultados confirman que las composiciones de acuerdo con la presente divulgación presentan mucha menos contracción en comparación con las resinas de polietileno.

Comportamiento de pandeo:

Se analizaron los comportamientos de pandeo de las composiciones 8 y 9 y se compararon con el comportamiento de la resina 1 siguiendo el procedimiento descrito en el presente documento:

- 20 El análisis del comportamiento de pandeo en máquinas de moldeo rotacional se realizó en un molde cúbico que tenían las siguientes dimensiones: 330 x 300 x 300 mm.

- 25 En primer lugar se produjo un artículo con un pandeo "exagerado", deteniendo el molde en posición vertical al final del ciclo de calentamiento con una temperatura máxima del aire del interior a 230 °C (pieza con pandeo). En paralelo a este moldeo, se produjo un artículo en condiciones convencionales con una temperatura del aire del interior de ~ 210 °C (artículo de referencia).

- 30 A continuación se efectuó el escaneo 3D de ambos artículos (con aproximadamente de 150 000 a 400 000 puntos de medición del espesor) y los resultados se compararon para dar un "porcentaje de pandeo". La resina 1 es una resina de referencia en el mercado de los contenedores en términos de procesabilidad y bajo comportamiento de pandeo. Los resultados se presentan en la Figura 8, la cual muestra el comportamiento de pandeo expresado en % para las resinas 1 y 2 y las composiciones 8 y 9.

Comparativamente, se preparó un artículo comparativo de dos capas con una capa externa hecha de la resina 2 y una capa interna espumada. El artículo comparativo presentaba pandeo tal como se muestra en la Figura 9. Esta figura muestra que la resina 2 es sensible al pandeo, este genera deformación por dentro y por fuera del artículo.

Agrietamiento por tensión

Se comparó el agrietamiento por tensión de las composiciones 13 y 14 con el de la resina 1 siguiendo el procedimiento descrito en la norma ASTM D1693, condiciones B, Igepal CO630/ 10 % en agua. Los resultados se muestran en la Figura 10. La figura muestra una mejora notable en la ESCR para la composición de acuerdo con la presente divulgación.

Artículo relleno con espuma de poliuretano

En este experimento, se produjo una pieza de automóvil de una sola capa, que comprendía la composición 14, mediante moldeo rotacional con una PIAT a 190 °C. Se usó una máquina de carrusel (modelo Carrousel RC 4000 de Roto Plastic International srl) con moldes de aluminio.

La pieza de automóvil no se adhirió a las paredes del molde de forma que el desmoldeo de la pieza fue directo. Asimismo, el acabado de la superficie era excelente.

La pieza de automóvil se relleno después con una espuma de PU tal como Soudafoam FR de Soudal. Una hora después del relleno de la pieza con la composición, la pieza se cortó y se tomaron fotos tal como se muestra en la Figura 11. Se encontró que la pieza estaba completamente rellena de espuma de PU. Fue sorprendente que la unión entre la composición 14 y la espuma de PU fuera muy buena.

Se realizó una comparación con una pieza de automóvil de una sola capa similar producida con 2 resinas. Los resultados se muestran en la Figura 12, en la que se puede ver que, en contraste con la pieza de automóvil de una sola capa de acuerdo con la presente divulgación, no había adhesión de la espuma de PU a la pieza de automóvil hecha con la resina 2.

REIVINDICACIONES

1. Un artículo rotomoldeado de dos o tres capas, en el que una capa A comprende:
 - de un 50 a un 99,4 % en peso de una poliolefina;
 - de un 0,5 a un 50 % en peso de un poliéster, en el que dicho poliéster es un poliéster alifático seleccionado de poli(ácido láctico);
 - de un 0,1 a un 20 % en peso de un copolímero o terpolímero que comprende
 - a) de un 50 a un 99,9 % en peso de un monómero de etileno o de estireno;
 - b) de un 0,1 a un 50 % en peso de un monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico; y
 - c) de un 0 a un 50 % en peso de un monómero de éster (met)acrílico.
2. El artículo de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la poliolefina es un polietileno.
3. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en el que el monómero insaturado que contiene anhídrido, epóxido o ácido carboxílico se selecciona entre anhídrido maleico o metacrilato de glicidilo.
4. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el monómero de éster (met)acrílico está presente en una cantidad de un 0,1 a un 50 % en peso del terpolímero y se selecciona entre metilo, etilo, n-butilo, isobutilo, 2-etilhexilo o metacrilato de n-octilo.
5. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el artículo comprende una capa B1 que comprende de un 50 a un 100 % en peso de un poliéster alifático seleccionado entre polihidroxialcanoato, poli(ácido láctico), policaprolactona, copoliésteres y poliesteramidas.
6. El artículo de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la capa B1 es adyacente a la capa A.
7. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 o 6, en el que el poliéster alifático es un poli(ácido láctico).
8. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 5 a 7, que comprende las capas A y B1, en el que:
 - la capa A es la capa externa,
 - la capa B1 es la capa interna.
9. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que el artículo comprende una capa B que comprende de un 50 a un 100 % en peso de una poliolefina, preferentemente adyacente a la capa A.
10. El artículo de acuerdo con la reivindicación 9, en el que la poliolefina de la capa B es un polietileno.
11. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, en el que dicha capa B es espumada.
12. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, que comprende las capas A, B y B1, en el que:
 - la capa A es la capa externa,
 - la capa B es la capa intermedia adyacente a la capa A y a la capa B1,
 - la capa B1 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 poliuretano.
14. El artículo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, en el que el artículo es una botella, un bidón, un contenedor o una pieza de automóvil, preferentemente una puerta de automóvil o una carrocería de automóvil.

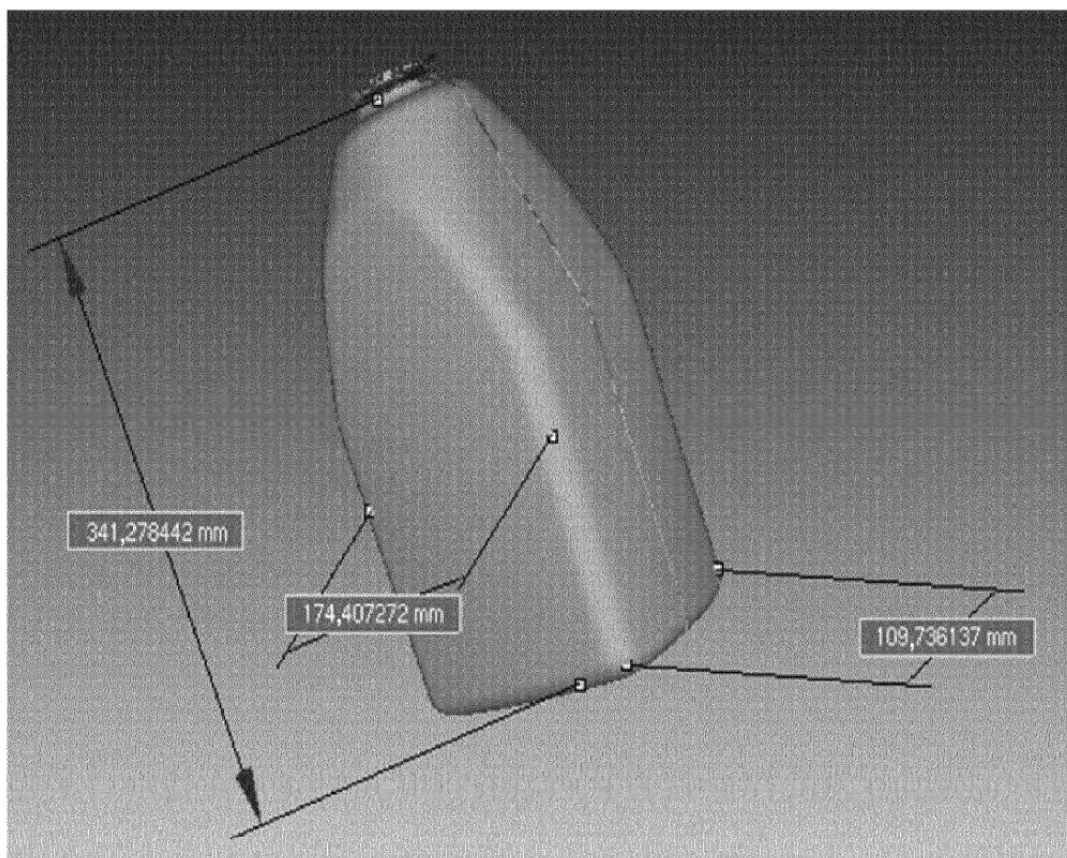


FIG. 1

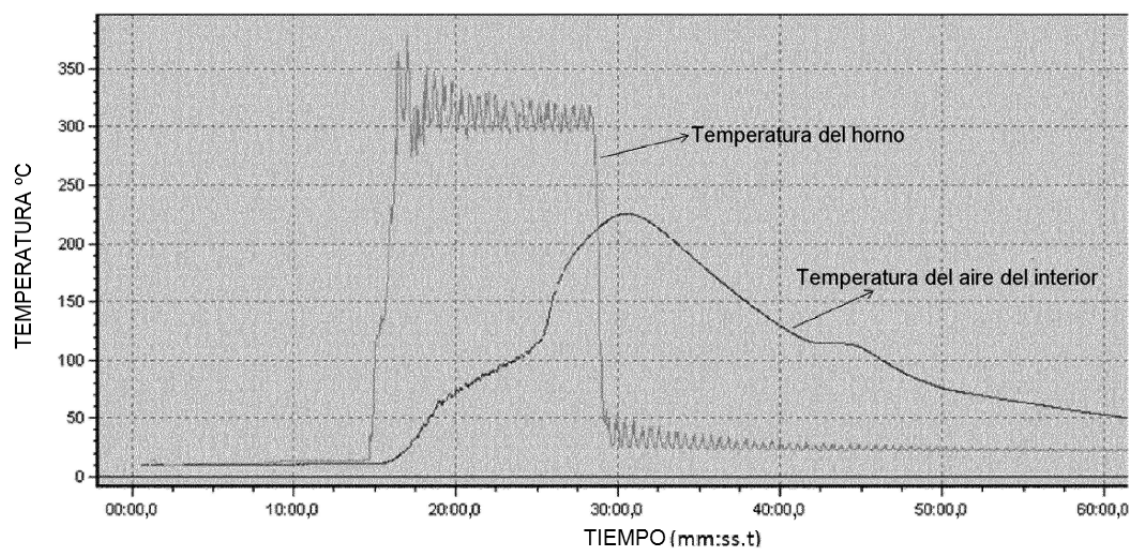


FIG. 2

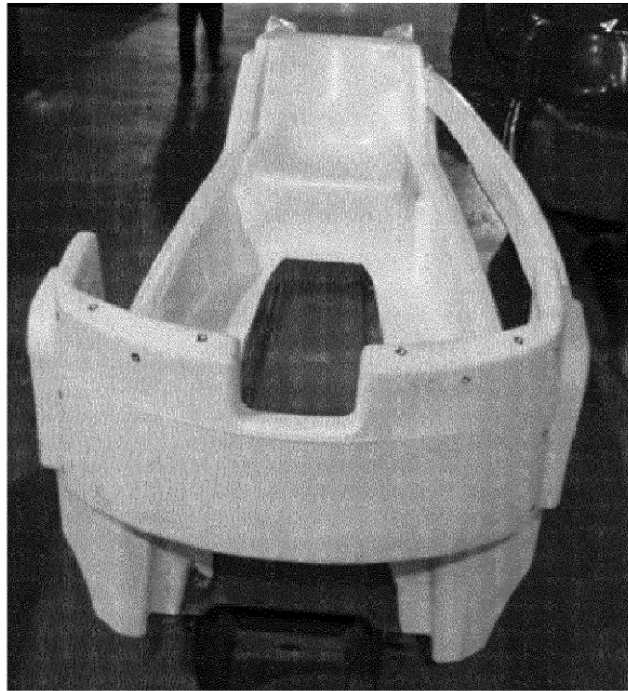


FIG. 3

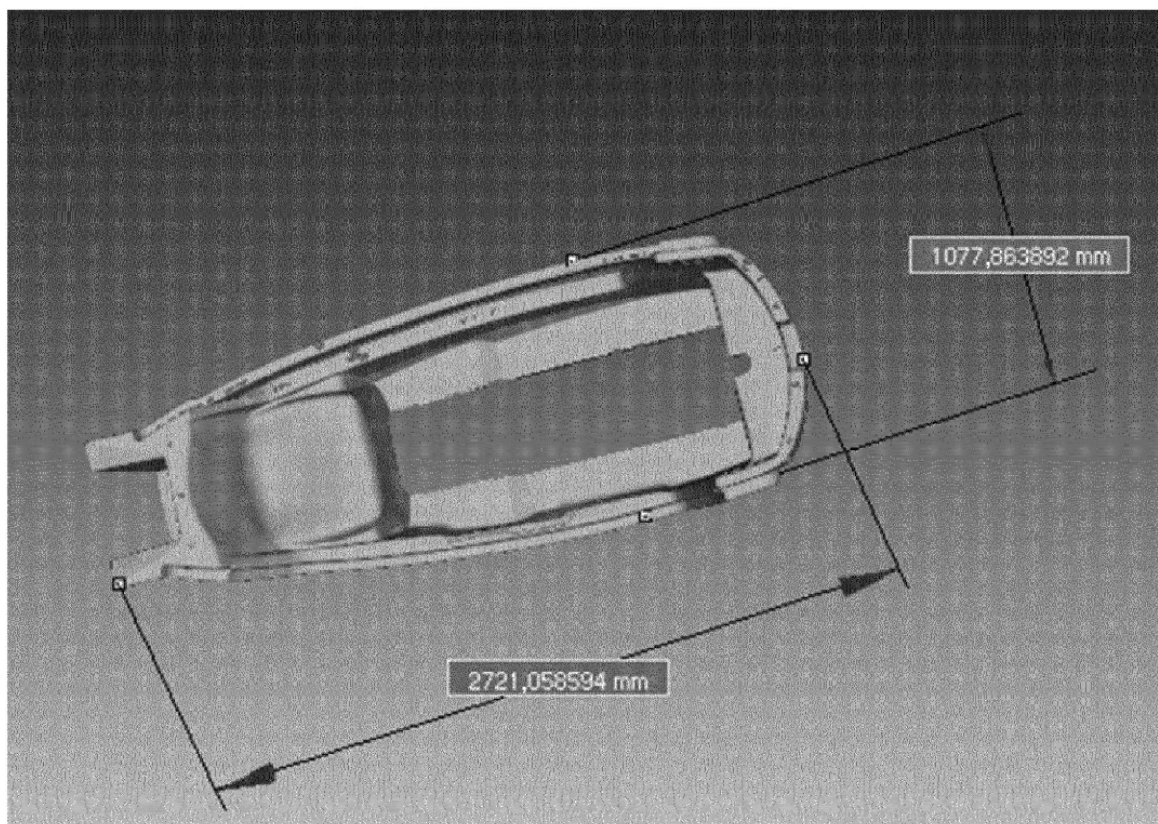


FIG. 4a

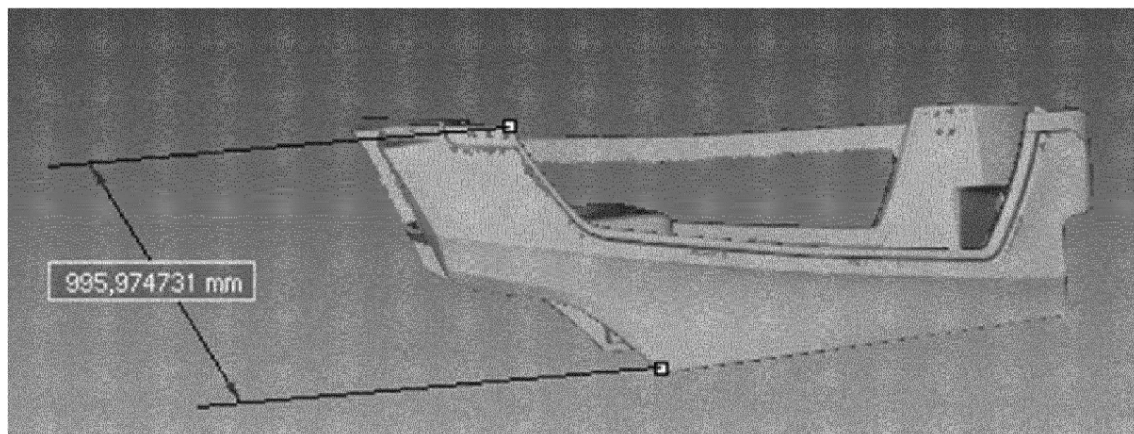


FIG. 4b

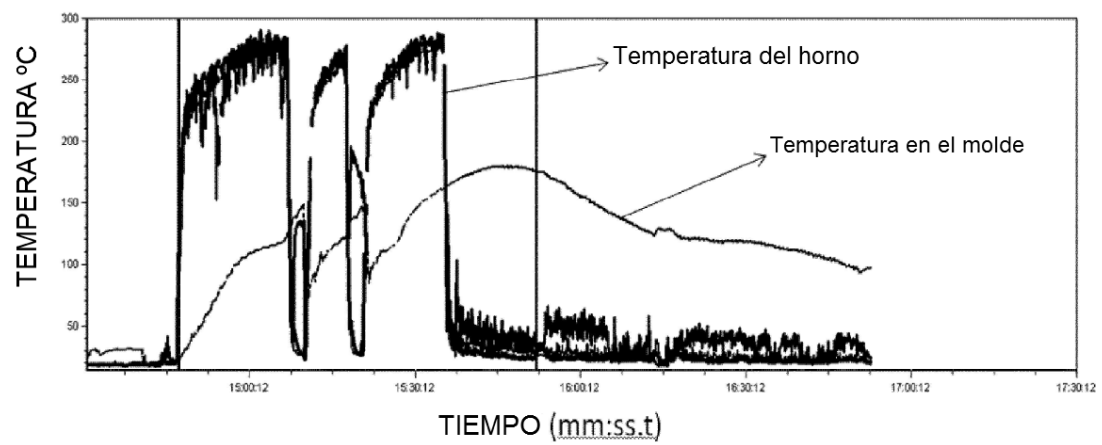


FIG. 5

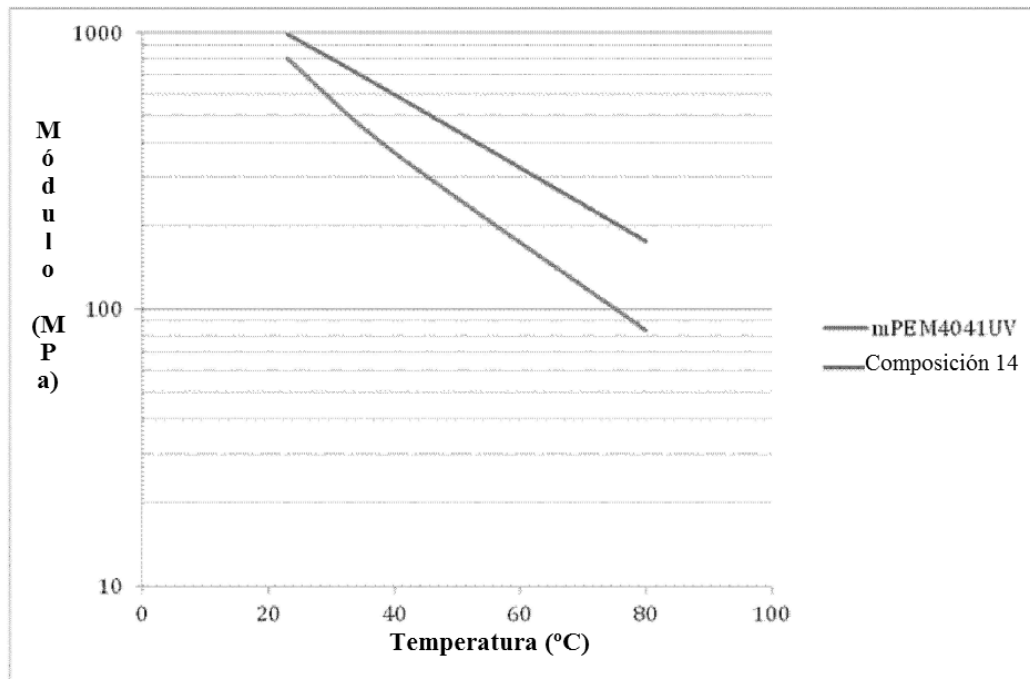


FIG. 6

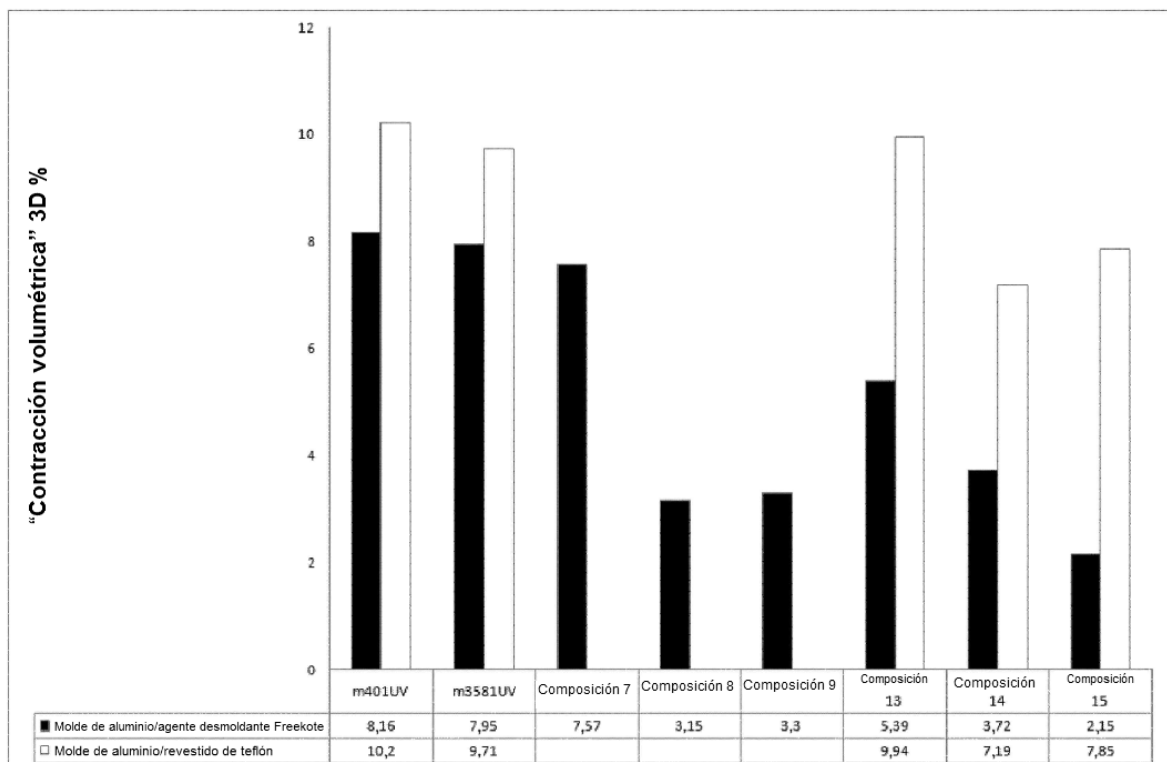


FIG. 7

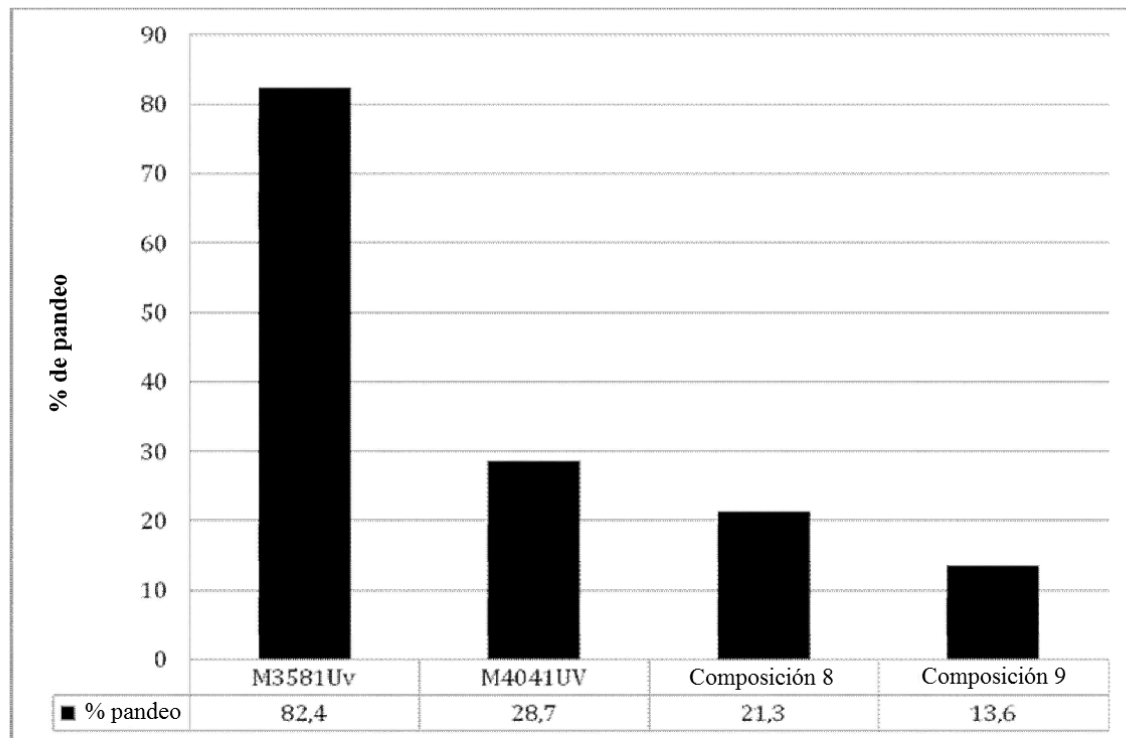


FIG. 8

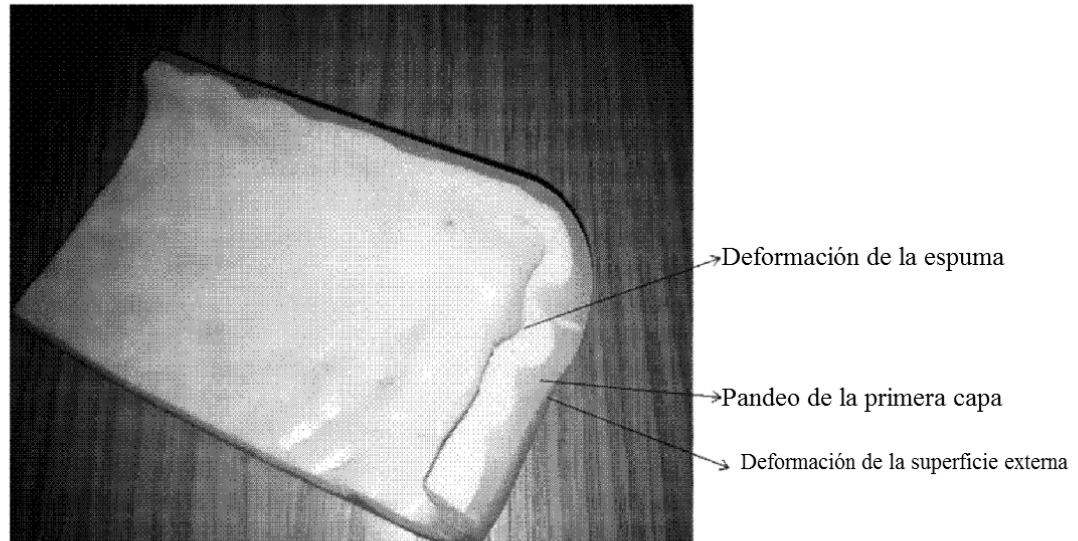


FIG. 9

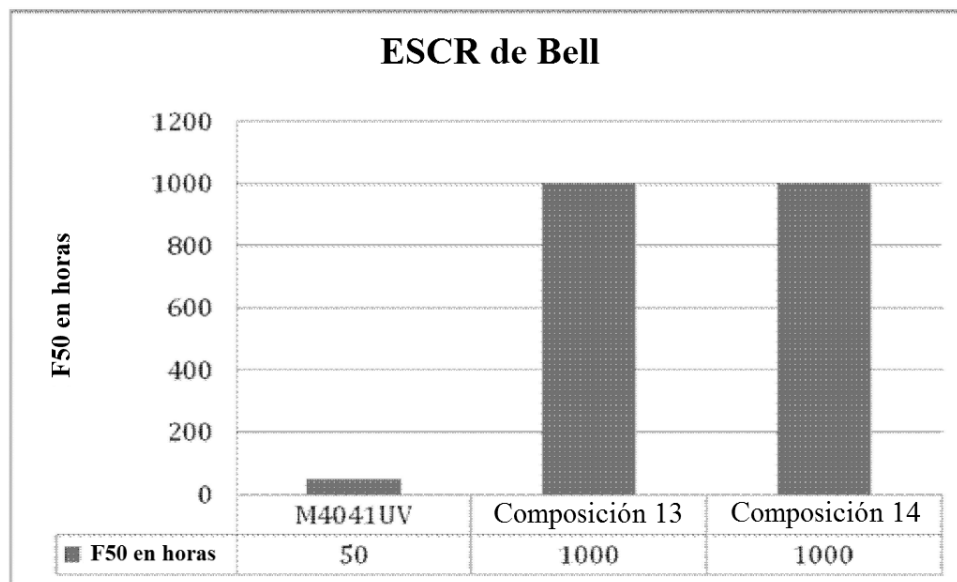


FIG. 10

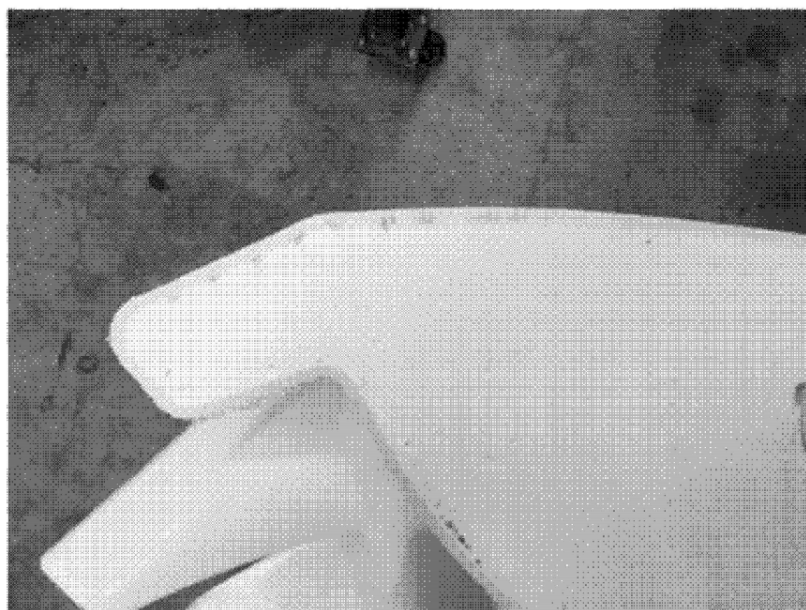


FIG. 11

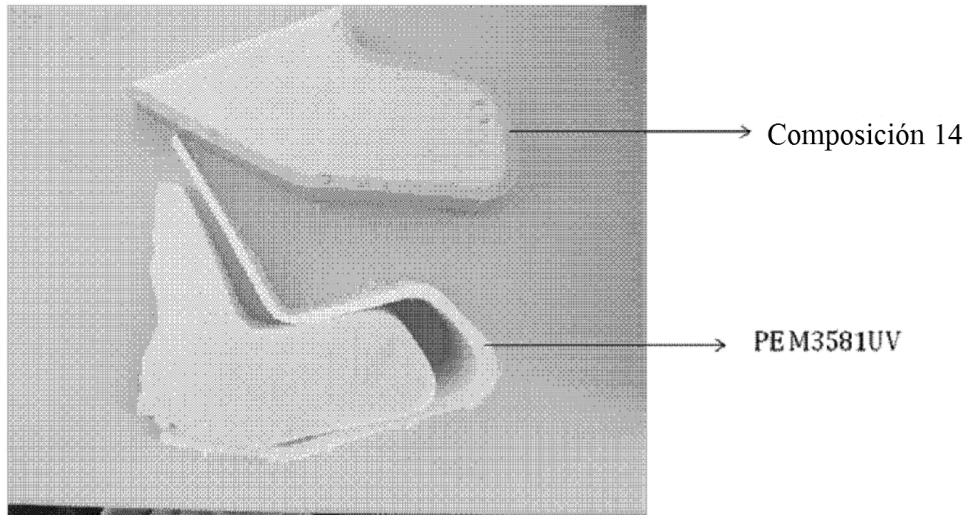


FIG. 12