



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 794**

51 Int. Cl.:  
**C08L 23/04** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08803211 .5**

96 Fecha de presentación : **25.08.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2185645**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.05.2010**

54 Título: **Mezclas de polietileno y poli (ácido hidroxí carboxílico).**

30 Prioridad: **24.08.2007 EP 07114924**  
**24.08.2007 EP 07114921**  
**16.04.2008 EP 08154640**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**29.04.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**29.04.2011**

73 Titular/es:  
**TOTAL PETROCHEMICALS RESEARCH FELUY**  
**Zone Industrielle C**  
**7181 Seneffe, Feluy, BE**

72 Inventor/es: **De Groof, Leen y**  
**Brusson, Jean-Michel**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 794 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****CAMPO DE LA INVENCION**

5 La presente invención se refiere a mezclas de poli (ácidos hidroxi carboxílicos) con polietileno. En particular, la invención se refiere a mezclas de poli(ácido láctico) con polietileno preparadas con catalizadores de un solo sitio, preferentemente catalizadores de metaloceno.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCION**

En los últimos años pasados, el público general se ha hecho cada vez más aprensivo respecto al impacto que tienen sobre el medio ambiente los residuos creados por el hombre. Por lo tanto, hay un interés creciente en el desarrollo de nuevos plásticos biodegradables (y, preferentemente, compostables), a partir de recursos renovables.

10 Un candidato particularmente interesante para esta tarea es poli (ácido hidroxi carboxílico), en particular poli(ácido láctico) (PLA), ahora disponible en el mercado a una escala relativamente grande. El ácido láctico se obtiene a partir de plantas tales como maíz y caña de azúcar, u otras plantas productoras de azúcar o almidón. El PLA no sólo puede obtenerse a partir de materiales renovables, sino que también es industrialmente compostable. Por estas razones, hay un interés significativo en el uso de PLA como sustituto en aplicaciones donde convencionalmente se han usado los termoplásticos basados en petróleo.

15 Desafortunadamente, el PLA usado por sí solo no tiene las mismas propiedades ventajosas que los plásticos convencionales. En particular, PLA tiene problemas de rendimiento relacionados con la resistencia al calor, fragilidad y flexibilidad limitada, dando como resultado una mala resistencia al mecanizado. Por otro lado, poliolefinas tales como polietileno, tienen propiedades mecánicas mucho mejores. Se ha intentado combinar estas propiedades mezclando PLA con polietileno para obtener una resina que pueda obtenerse, al menos parcialmente, a partir de recursos renovables, pero que aún tenga propiedades mecánicas aceptables. Sin embargo, se sabe que la mezcla de PLA con polietilenos convencionales, tales como polietilenos catalizados por Ziegler-Natta, proporciona mezclas de resina heterogéneas, debido a las diferencias en polaridad y distribución del peso molecular de los dos componentes. En el pasado, los agentes compatibilizantes se usaron para aumentar la homogeneidad de las mezclas. Sin embargo, esto requiere una etapa industrial adicional, así como condiciones específicas durante la extrusión. Adicionalmente, la adición de agentes compatibilizantes es cara, y cambia las propiedades del producto deseado. De esta manera, tanto el agente compatibilizante como los subproductos cambian las propiedades del producto final deseado, sea una película, fibra u objeto moldeado.

20 El documento EP 1 777 263 A enseña también la mezcla de poliolefinas con PLA usando un compatibilizante, en el que el compatibilizante es un polímero basado en dieno, hidrogenado, que contiene al menos un grupo funcional seleccionado entre grupo carboxilo, grupo anhídrido ácido, grupo epoxi, grupo (met)acrilato, grupo amino, grupo alcoxisililo, grupo hidroxilo, grupo isocianato y grupo oxazolona. La poliolefina es un polímero obtenido polimerizando etileno, y/o al menos una clase de alfa-olefina, usando el procedimiento de alta presión o el procedimiento de baja presión. Los ejemplos de la alfa-olefina incluyen alfa-olefinas de 3 a 12 átomos de carbono, tales como propileno, 1-buteno, 1-penteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 3-metil-1-penteno, 4-metil-1-penteno, 3-etil-1-penteno, 1-octeno, 1-deceno, 1-undeceno y similares.

25 El documento US 2005/0192405 A desvela una aleación de polímero de PLA y poliolefinas. Los dos componentes se hacen miscibles incluyendo un éster polialquilacrílico y/o un éster de polivinilo, así como un copolímero de bloques de un éster polialquilacrílico y una poliolefina y/o un copolímero de bloque de un éster de polivinilo y una poliolefina. La poliolefina descrita es un polietileno obtenido por un mecanismo de polimerización de radicales o un polietileno o polipropileno obtenido por mecanismos de polimerización por adición catiónica usando catalizadores de Ziegler-Natta.

30 Por tanto, un objeto de la invención es desarrollar una resina basada en polietileno que pueda obtenerse, al menos parcialmente, a partir de recursos renovables, y que tenga propiedades mecánicas mejores, o al menos similares, que las mezclas conocidas hasta ahora de polietileno con resinas, obtenibles a partir de recursos renovables.

35 También es un objeto de la invención desarrollar una resina que pueda obtenerse, al menos parcialmente, a partir de recursos renovables, y que tenga propiedades mecánicas mejoradas en comparación con los poli (ácidos hidroxi carboxílicos).

40 Adicionalmente, un objeto de la invención es desarrollar una resina que pueda obtenerse al menos parcialmente a partir de recursos renovables, y que tenga propiedades mecánicas similares al polietileno.

Un objeto adicional de la invención es desarrollar una resina que tenga propiedades de barrera para gas mejores que el polietileno.

Un objeto de la invención es también desarrollar una resina con mejores propiedades de tensión superficial que el polietileno.

5 Adicionalmente, un objeto de la invención es mezclar polietileno con poli (ácidos hidroxí carboxílicos) sin tener que usar agentes compatibilizantes para obtener mezclas homogéneas.

También es un objeto de la invención encontrar una mezcla de resina compuesta, al menos parcialmente, de materiales a partir de recursos renovables, que puede usarse en aplicaciones de película, termoformado, moldeo por soplado, moldeo por soplado y estirado por inyección, moldeo por soplado por extrusión y/o moldeo rotacional.

10 Al menos uno de los objetos anteriores se consigue con la implementación de la presente invención.

### SUMARIO DE LA INVENCION

15 La presente invención resuelve, al menos, uno de los problemas mencionados anteriormente, proporcionando una composición de resina que comprende al menos el 0,1% y menos del 50% en peso de poli (ácido hidroxí carboxílico), y al menos el 50% en peso de polietileno preparado con un catalizador de un solo sitio, en particular catalizadores de metaloceno.

De acuerdo con otra realización, la composición de resina comprende más del 50% en peso de polietileno, preparado con un catalizador de un solo sitio, en particular catalizadores de metaloceno.

De acuerdo con otra realización, la composición de resina consiste básicamente en poli (ácido hidroxí carboxílico) y polietileno, preparada con el catalizador de un solo sitio, en particular catalizadores de metaloceno.

20 La invención cubre también el procedimiento de fabricación de la composición de resina de la presente invención.

Adicionalmente, la invención cubre el uso de poli (ácidos hidroxí carboxílicos) para cambiar las propiedades del polietileno preparado con catalizadores de un solo sitio, por ejemplo catalizadores de metaloceno.

### BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

25 La Figura 1 muestra una imagen de microscopio electrónico de barrido (SEM) de la microestructura de una película de acuerdo con la invención, que comprende un polietileno catalizado por metaloceno y PLA.

La Figura 2 muestra una imagen SEM de la microestructura de una película que comprende LDPE y PLA.

La Figura 3 muestra una imagen SEM de la superficie de una película que comprende un polietileno catalizado por metaloceno y PLA.

30 La Figura 4 muestra una imagen SEM de la superficie de una película que comprende LDPE y PLA.

### DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

Como se ha descrito anteriormente, la presente invención se refiere a una composición que comprende una mezcla de resina de poli (ácido hidroxí carboxílico) y polietileno, preparada con un catalizador de un solo sitio, en particular catalizadores de metaloceno.

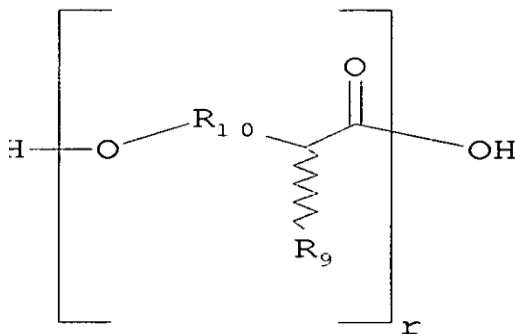
35 Hasta ahora, se había supuesto que sería imposible conseguir mezclas homogéneas de poli (ácidos hidroxí carboxílicos) y polietileno sin usar un agente compatibilizante, especialmente en vista de las diferencias de polaridad. Sin embargo, sorprendente, este no es el caso. De hecho, las mezclas son suficientemente homogéneas y proporcionan propiedades sorprendentemente aceptables, de manera que pueden usarse en composiciones para películas, termoformado, moldeo por soplado por inyección, moldeo por soplado por extrusión, moldeo por soplado y estirado por inyección, moldeo por soplado rotacional y similares, cuando se usa el polietileno preparado con un catalizador de un solo sitio. Se piensa que cuanto más similar sea la estructura molecular de los dos componentes, más miscibles se hacen, a pesar de las diferencias de polaridad.

### El poli (ácido hidroxí carboxílico)

45 El poli (ácido hidroxí carboxílico) puede ser cualquier polímero en el que los monómeros se obtengan de recursos renovables, y comprende al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo carboxilo. El monómero de

ácido hidroxi carboxílico se obtiene, preferentemente, a partir de recursos renovables tales como maíz y caña de azúcar, u otras plantas productoras de azúcar o almidón. Preferentemente, el poli (ácido hidroxi carboxílico) usado en la invención se obtiene preferentemente a partir de recursos renovables. La expresión "poli (ácido hidroxi carboxílico)" incluye homo- y copolímeros del presente documento, y mezclas de uno o más de dichos polímeros.

5 El poli (ácido hidroxi carboxílico) puede representarse como en la Fórmula I:



Fórmula I

en la que

- R9 es hidrógeno o un alquilo, ramificado o lineal, que comprende de 1 a 12 átomos de carbono;
- R10 es opcional y puede ser una cadena de alquileo ramificada, cíclica o lineal, que comprende de 1 a 12 átomos de carbono; y
- "r" representa el número de unidades de repetición de R y es cualquier número entero de 30 a 15000.

10

La unidad de repetición monomérica no está particularmente limitada, siempre y cuando sea alifática, y tenga un resto hidroxilo y un resto carboxilo. Los ejemplos de posibles monómeros incluyen ácido láctico, ácido glicólico, ácido 3-hidroxi butírico, ácido 4-hidroxi butírico, ácido 4-hidroxi valérico, ácido 5-hidroxi valérico y ácido 6-hidroxi caproico para fabricar, por ejemplo, poli(ácido láctico), poli (ácido glicólico), poli (ácido 3-hidroxi butírico), poli (ácido 4-hidroxi butírico), poli (ácido 4-hidroxi valérico), poli (ácido 5-hidroxi valérico) y poli (ácido 6-hidroxi caproico), respectivamente.

15

La unidad de repetición monomérica puede obtenerse también de un monómero cíclico, o un dímero cíclico, del ácido hidroxicarboxílico alifático respectivo. Los ejemplos de éstos incluyen lactida, glicolida,  $\beta$ -propiolactona,  $\beta$ -butirolactona,  $\gamma$ -butirolactona,  $\gamma$ -valerolactona,  $\delta$ -valerolactona,  $\epsilon$ -caprolactona y similares.

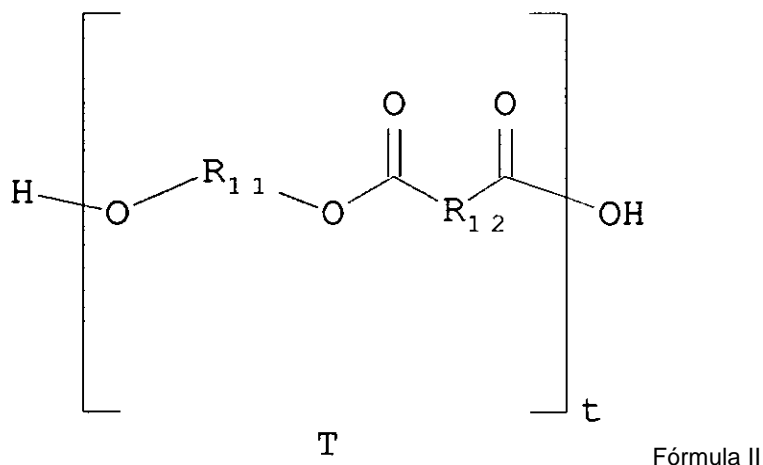
20

En el caso de átomos de carbono asimétricos dentro de la unidad ácido hidroxi carboxílico, puede usarse cada una de la forma D y la forma L, así como mezclas de ambas. Pueden usarse también mezclas racémicas.

El poli (ácido hidroxi carboxílico) puede comprender, opcionalmente, uno o más comonómeros.

25

El comonómero puede ser un segundo ácido hidroxicarboxílico diferente, como se ha definido anteriormente en la Fórmula I. El porcentaje en peso de cada ácido hidroxicarboxílico no está particularmente limitado. El comonómero puede comprender también ácidos carboxílicos dibásicos y alcoholes dihidrícos. Estos reaccionan juntos para formar ésteres alifáticos, oligoésteres o poliésteres, como se muestra en la Fórmula II, que tienen un grupo terminal hidroxilo libre y un grupo terminal ácido carboxílico libre, capaz de reaccionar con ácidos hidroxi carboxílicos, tales como ácido láctico, y polímeros los mismos.



en la que

- R11 y R12 son alquilenos, ramificados o lineales, que comprenden de 1 a 12 átomos de carbono, que pueden ser iguales o diferentes;

5 - "t" representa el número de unidades de repetición T, y es cualquier número entero de al menos 1.

Estos copolímeros también están dentro del alcance de la invención. La suma del número de unidades de repetición "r" (Fórmula I) y "t" (Fórmula II) es cualquier número entero de 30 a 15000. Los porcentajes en peso de cada monómero, es decir, el monómero de ácido hidroxicarboxílico y el éster alifático, oligoéster o comonómero de poliéster de Fórmula II no están particularmente limitados. Preferentemente, el poli (ácido hidroxi carboxílico) comprende al menos un 50% en peso (% p) de monómeros de ácido hidroxicarboxílico y, como máximo, el 50% p de éster alifático, oligoéster o comonómeros de poliéster.

Los alcoholes dihidrónicos y los ácidos dibásicos que pueden usarse en la unidad de poliéster alifático, como se muestra en la Fórmula II, no están particularmente limitados. Los ejemplos de alcoholes dihidrónicos posibles incluyen etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, propilenglicol, dipropilenglicol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 3-metil-1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,7-octanodiol, 1,9-nonadiol, neopentil glicol, 1,4-ciclohexanodiol, isosorbida y 1, 4-ciclohexano dimetanol y mezclas de los mismos.

Los ácidos dibásicos alifáticos incluyen ácido succínico, ácido oxálico, ácido malónico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido pimélico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebácico, diácido undecanoico, diácido dodecanoico y diácido 3,3-dimetilpentanoico, ácidos dicarboxílicos cíclicos, tales como ácido ciclohexanodicarboxílico, y mezclas de los mismos. El resto ácido dibásico en el copolímero de ácido hidroxi carboxílico puede obtenerse también a partir de los diacilcloruros o diésteres equivalentes de los ácidos dibásicos alifáticos.

En el caso de átomos de carbono asimétricos dentro del alcohol dihidrico o el ácido dibásico, pueden usarse la forma D y la forma L, así como mezclas de ambas. Esto incluye la posibilidad de usar mezclas racémicas.

25 El copolímero puede ser un copolímero alterno, periódico, aleatorio, estadístico o de bloque.

La polimerización puede realizarse de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica para polimerizar ácidos hidroxi carboxílicos. La polimerización de ácidos hidroxi carboxílicos y sus dímeros cíclicos se realiza por policondensación o polimerización con apertura de anillo, respectivamente.

30 La copolimerización de los ácidos hidroxicarboxílicos puede realizarse de acuerdo con cualquier procedimiento conocido en la técnica. El ácido hidroxicarboxílico puede polimerizarse por separado antes de la copolimerización con el comonómero, o ambos pueden polimerizarse simultáneamente.

35 En general, el poli (ácido hidroxi carboxílico), homo- o copolímero (copolimerizado con un segundo ácido hidroxi carboxílico diferente, o con un éster o poliéster alifático, como se ha descrito anteriormente), puede comprender también agentes de ramificación. Estos poli (ácidos hidroxi carboxílicos) pueden tener una estructura de red ramificada, de estrella o tridimensional. El agente de ramificación no está limitado, siempre y cuando comprenda al menos tres grupos hidroxilo y/o al menos tres grupos carboxilo. El agente de ramificación puede

añadirse durante la polimerización. Los ejemplos incluyen polímeros tales como polisacáridos, en particular celulosa, almidón, amilopectina, dextrina, dextrano, glucógeno, pectina, quitina, quitosano y derivados de los mismos. Otros ejemplos incluyen alcoholes polihídricos alifáticos, tales como glicerina, pentaeritritol, dipentaeritritol, trimetilolefano, trimetilolpropano, xilitol, inositol y similares. Otro ejemplo más del agente de ramificación es un ácido polibásico alifático. Dichos ácidos incluyen ácido ciclohexanoheptacarboxílico, ácido butano-1,2,3,4-tetracarboxílico, ácido 1,3,5-pentano-tricarboxílico, ácido 1,1,2-etanotricarboxílico y similares.

El peso molecular total del poli (ácido hidroxi carboxílico) depende de las propiedades mecánicas y térmicas deseadas de la composición de resina final. Preferentemente, es de 5.000 a 1.000.000 g/mol, más preferentemente de 10.000 a 500.000 g/mol y aún más preferentemente de 35.000 a 200.000 g/mol. Más preferentemente, el peso molecular del polímero es de 50.000 a 150.000 g/mol.

La distribución de peso molecular generalmente es monomodal. Sin embargo, en el caso de mezclas de dos o más fracciones de poli (ácido hidroxi carboxílico) de diferente peso molecular promedio en peso y/o de diferente tipo, la distribución de peso molecular puede ser también multimodal, por ejemplo, bi- o trimodal.

Desde el punto de vista de la disponibilidad, transparencia, la capacidad de renovación y compostaje, el poli (ácido hidroxi carboxílico), preferentemente, es un poli(ácido láctico) (PLA). Preferentemente, el poli(ácido láctico) es un homopolímero obtenido directamente del ácido láctico o a partir de lactida, preferentemente a partir de lactida.

De esta manera, preferentemente el poli (ácido hidroxi carboxílico) que se selecciona es biodegradable y, más preferentemente, compostable, por ejemplo PLA.

## **El polietileno**

Los polietilenos usados en la presente invención se preparan usando catalizadores de un solo sitio, preferentemente catalizadores de metaloceno.

El término "polietileno" del presente documento incluye homopolímeros y copolímeros que tienen comonómeros de  $\alpha$ -olefina. El término "polietileno" del presente documento incluye también mezclas de dos o más polietilenos, como se define más adelante.

Si el polietileno es un copolímero, el comonómero puede ser cualquier  $\alpha$ -olefina, es decir, cualquier 1-alkileno que comprenda de 2 a 12 átomos de carbono, por ejemplo, etileno, propileno, 1-buteno y 1-hexeno. El copolímero puede ser un copolímero alterno, periódico, aleatorio, estadístico o de bloques.

Preferentemente, el polietileno usado en la composición de resina de la invención es un homopolímero o un copolímero de etileno y buteno o hexeno.

El etileno se polimeriza a baja presión, en presencia de un catalizador de un solo sitio. Preferentemente, el catalizador es un catalizador de metaloceno. Si se requiere, puede usarse más de un catalizador del mismo o de tipo diferente, simultáneamente en un reactor, en dos reactores en paralelo o en dos reactores conectados entre sí en serie, para obtener distribuciones de peso molecular multimodales o más anchas.

El polietileno polimerizado a baja presión tiene bajas concentraciones de ramificación de cadena corta, lo que le da fuerzas intermoleculares fuertes y alta resistencia a tracción. El etileno polimerizado a baja presión puede clasificarse ampliamente como polietileno de densidad baja lineal (LLDPE), de densidad media (MDPE) y de alta densidad (HDPE), estando la densidad regulada principalmente por la cantidad relativa de comonómero añadido; cuanto más comonómero se añade, mayor será el grado de ramificación de cadena corta y menor la densidad. Preferentemente, el comonómero es propileno, 1-buteno o 1-hexeno. Más preferentemente, el comonómero es 1-buteno o 1-hexeno.

Las propiedades globales del polietileno dependen del procedimiento y tipo de catalizador de un solo sitio usado. Un catalizador de un solo sitio es, por ejemplo, un catalizador de metaloceno o un catalizador de geometría restringida. Se ha descubierto que los poli (ácidos hidroxi carboxílicos) son más miscibles con el polietileno catalizado en un solo sitio, en particular polietileno catalizado por metaloceno, que aquellos mezclados con polietileno catalizado por Ziegler-Natta o cromo. Las mezclas de polietileno catalizado en un solo sitio, como polietileno catalizado por metaloceno, con poli (ácidos hidroxi carboxílicos), son homogéneos y no requieren ninguna compatibilización. Los catalizadores de metaloceno adecuados para la polimerización de etileno incluyen, a modo de ejemplo, dicloruro de etilen bis(tetrahidroindenil) zirconio, dicloruro de etilen bis (indenil) zirconio, dicloruro de bis (n-butilciclopentadienil) zirconio y mezclas de los mismos.

5 Comparado con otros polietilenos, el polietileno catalizado en un solo sitio, en particular el polietileno catalizado por metaloceno, tiene una distribución del peso molecular mucho más estrecha. Preferentemente, la distribución de peso molecular es como máximo 6, preferentemente como máximo 4, más preferentemente como máximo 3,5, más preferentemente como máximo 3. La distribución de peso molecular estrecha es compatible con la distribución de peso molecular de los poli (ácidos hidroxi carboxílicos).

10 Sin desear quedar ligado a teoría alguna, se piensa que la estructura molecular del polietileno catalizado en un solo sitio, en particular polietileno catalizado por metaloceno, induce también una mejor compatibilidad con los poli (ácidos hidroxi carboxílicos). La incorporación de comonomeros, si estuvieran presentes, ocurre muy regularmente a lo largo de la estructura básica del polietileno, dando como resultado una distribución altamente uniforme de comonomeros, es decir, la ramificación de cadena corta es muy regular. Este efecto (conocido como "distribuciones de ramificación de cadena corta" (SCBD) muy estrechas) en polietilenos es específico para polietilenos catalizados en un solo sitio, en particular polietilenos catalizados por metaloceno. Como resultado de la estrecha SCBD, durante la cristalización desde el estado fundido, se forman cristalitas muy pequeñas por todo el material, proporcionando de esta manera una claridad óptica excelente. Los polietilenos catalizados por Ziegler-Natta y cromo, por otro lado, tienen una incorporación de comonomero mala y muy aleatoria. Por lo tanto, durante la cristalización, se obtiene una amplia distribución de diferentes tamaños de cristalitas, dando como resultado altos valores de turbidez.

20 El solicitante cree, sin desear quedar ligado a la teoría, que puesto que la arquitectura molecular de los poli (ácidos hidroxi carboxílicos) es similar a la del polietileno catalizado en un solo sitio (en particular, polietileno catalizado por metaloceno), es decir, una distribución de peso molecular estrecha, los poli (ácidos hidroxi carboxílicos) son más compatibles con el polietileno catalizado en un solo sitio, en particular polietileno catalizado por metaloceno, que con otros polietilenos.

25 Adicionalmente, pueden incluirse aditivos en uno o más componentes de la mezcla, pueden añadirse durante la mezcla, y/o pueden incluirse en un producto formado a partir de la mezcla, tal como una película, según se desee. Dichos aditivos se conocen bien en la técnica y pueden incluir, por ejemplo: antioxidantes (por ejemplo, fenólicos con impedimentos estéricos, tales como IRGANOX™ 1010 o IRGANOX™ 1076, disponibles en Ciba™); fosfitos (por ejemplo, IRGAFOS™ 168, disponibles en Ciba™); aditivos anti-adherencia; adhesivos, tales como polibutenos, resinas de terpeno, resinas de hidrocarburo alifático y aromático, estearatos de metal alcalino y glicerol y rosinas hidrogenadas; estabilizadores UV; estabilizadores térmicos; agentes de anti-bloqueo; agentes de liberación; agentes anti-estáticos; pigmentos; colorantes; negros de humo; tintes; ceras; sílice; cargas; talco, compuestos antiácidos, peróxidos; agentes de injerto; lubricantes; agentes clarificantes; agentes nucleantes y similares.

### **Mezcla de de poli (ácido hidroxi carboxílico) con polietileno**

35 La mezcla del poli (ácido hidroxi carboxílico) con el polietileno, preparada con un catalizador de un solo sitio, puede realizarse de acuerdo con cualquier procedimiento de mezcla física, y combinaciones de los mismos, conocido en la técnica. Esto puede ser, por ejemplo, mezcla en seco, mezcla en húmedo o mezcla en estado fundido. Las condiciones de mezcla dependen de la técnica de mezclado y el polietileno implicado. Dependiendo del procedimiento, el polietileno y el poli (ácido hidroxi carboxílico) pueden estar en cualquier forma apropiada, por ejemplo, esponjosa, polvo, granulado, bolitas, solución, suspensión y/o emulsión.

40 Si se emplea mezcla en seco del polímero, las condiciones de mezcla en seco pueden incluir temperaturas desde temperatura ambiente hasta justo por debajo de la temperatura de fusión del polímero. Los componentes pueden mezclarse en seco antes de etapa de mezcla en estado fundido, que puede tener lugar por ejemplo en una extrusora.

45 El procesamiento en estado fundido es rápido y sencillo, y hace uso del equipo convencional de la industria de los termoplásticos. Los componentes pueden mezclarse en estado fundido en un procedimiento discontinuo, tal como en una mezcladora interna Banbury, Haake o Brabender, o en un procedimiento continuo, tal como en una extrusora, por ejemplo, una extrusora de un solo tornillo o de doble tonillo. Durante la mezcla en estado fundido, la temperatura a la que los polímeros se combinan en la mezcladora generalmente estará en el intervalo entre mayor que el punto de fusión de los polímeros empleados y hasta aproximadamente 80°C por encima de dicho punto de fusión, preferentemente entre dicho punto de fusión y hasta 30°C por encima del mismo.

50 El tiempo requerido para la mezcla en estado fundido puede variar ampliamente, y depende del procedimiento de mezcla empleado. El tiempo requerido es el tiempo suficiente para mezclar minuciosamente los componentes. Generalmente, los polímeros individuales se mezclan durante un tiempo de aproximadamente 10 segundos hasta aproximadamente 10 minutos, preferentemente hasta aproximadamente 5 minutos, más preferentemente hasta

aproximadamente 2 minutos.

5 Los componentes pueden mezclarse también en húmedo, con lo que al menos uno de los componentes está en forma de solución o suspensión. Si se emplean procedimientos de mezcla en solución, la temperatura de mezcla generalmente será de 25°C a 50° C por encima del punto de nebulización de la solución implicada. El disolvente o diluyente se retira después por evaporación, para dejar atrás una mezcla homogénea de poli (ácido hidroxí carboxílico) y polietileno.

De acuerdo con una realización, la composición de resina comprende al menos el 0,1% y menos del 50% en peso de poli (ácido hidroxí carboxílico) y al menos el 50% en peso de polietileno, preferentemente más del 50% en peso de polietileno.

10 Más preferentemente, la composición de resina comprende del 0,1 al 49,9% en peso de poli (ácido hidroxí carboxílico), preferentemente del 0,1 a 30% en peso, más preferentemente del 0,1 al 20% en peso, aún más preferentemente del 0,1 al 15% en peso y más preferentemente aún del 0,1 al 10% de peso. La composición de resina comprende del 50 al 99,9% en peso de polietileno, preferentemente del 70 al 99,9% en peso, más preferentemente del 80 al 99,9% en peso, aún más preferentemente del 85 al 99,9% en peso y más preferentemente aún del 90 al 99,9% en peso.

15 Preferentemente, la composición de resina consiste básicamente en polietileno y poli (ácido hidroxí carboxílico), es decir, al menos el 0,1 y menos del 50% en peso de poli (ácido hidroxí carboxílico) y del 50 al 99,9% en peso de polietileno.

20 En una realización preferida, de acuerdo con la invención, la composición no requiere compatibilizante para compatibilizar el polietileno y el poli (ácido hidroxí carboxílico), es decir, está libre de dichos agentes compatibilizantes.

La composición de resina de acuerdo con la invención puede usarse también en mezclas con otras composiciones de resina, para usarlas en las mismas aplicaciones que las mencionadas en la siguiente sección.

25 El contenido de poli (ácido hidroxí carboxílico) dentro de la composición de la invención lo hace parcialmente compostable.

La capacidad de compostaje se define en el presente documento como se proporciona en la norma EN 13432:2000. Para que un material de envasado sea biodegradable, debe tener un ciclo de vida, que puede describirse de la siguiente manera:

- 30
- un periodo de almacenamiento y/o uso que empieza en el momento  $t_0$ , que es el momento en el que el material sale de la línea de producción;
  - un periodo de desintegración que empieza en el momento  $t_1$ , durante el cual el polímero comienza a desintegrarse químicamente de forma significativa, por ejemplo, por hidrólisis de los enlaces éster;
  - un periodo de biodegradación, durante el cual el polímero parcialmente hidrolizado se degrada biológicamente como resultado de la acción de bacterias y microorganismos.

35 Es importante hacer la distinción entre **degradable**, **biodegradable** y compostable, puesto que a menudo estos términos se usan de forma intercambiable. Además de lo anterior, un plástico *compostable* es "capaz de experimentar descomposición biológica en un sitio de compostaje, como parte de un programa disponible, de manera que el plástico no sea distinguible visualmente y se degrade a dióxido de carbono, agua, compuestos inorgánicos y biomasa, a una velocidad consistente con los materiales compostables conocidos (por ejemplo, celulosa) y no deja residuo tóxico" (definición de ASTM). Por otro lado, un plástico *degradable* es uno que simplemente cambia químicamente, es decir, no es necesario que el plástico se degrade biológicamente por microorganismos. Por lo tanto, un plástico degradable no es necesariamente biodegradable, y un plástico biodegradable no es necesariamente compostable (es decir, se degrada demasiado lentamente y/o deja residuo tóxico).

45 En particular, la norma EN 13432:2000 para capacidad de compostaje tiene las siguientes características principales:

- La disgregación se mide tamizando el material para determinar el tamaño biodegradado. Para considerarlo compostable, menos del 10% del material debe ser mayor de 2 mm de tamaño.



- La biodegradabilidad se determina midiendo la cantidad de dióxido de carbono producido durante un cierto periodo de tiempo por el plástico biodegradable. Para considerarlo compostable, debe biodegradarse un 90% en 90 días.

5      • La eco-toxicidad se mide determinando si la concentración de metales pesados está por debajo de los límites establecidos por la norma, y ensayando el crecimiento vegetal mezclando el compost con el suelo en diferentes concentraciones, y comparándolo con un compuesto controlado.

#### **Aplicaciones de la composición de resina**

10      Debido a las propiedades mecánicas mejoradas de la composición de resina, que surgen de la presencia de polietileno, así como de la presencia de material a partir de recursos renovables y la capacidad de compostaje de la composición de resina resultante, debido a la presencia de poli (ácido hidroxi carboxílico), es adecuada para una amplia variedad de aplicaciones, incluyendo películas y aplicaciones de moldeo, como se describe más adelante.

15      La composición de resina es particularmente adecuada para transformarla en **una película**, por ejemplo una película colada, soplada, uni-orientada y bi-orientada. Sorprendentemente, se ha descubierto que las películas formadas a partir de mezclas de polímero de la invención presentan propiedades mejoradas, particularmente resistencias a tracción mayores respecto a las películas de 100% de polietileno. Las películas que comprenden la composición de resina de la invención tienen una capacidad de impresión mejorada, en comparación con las películas que consisten únicamente en polietileno, debido a la mayor tensión superficial de los poli (ácidos hidroxi carboxílicos), como PLA. Las películas de acuerdo con la invención, tienen también una mayor capacidad de sellado térmico y de alta frecuencia, en comparación con las películas 100% de polietileno. En particular, el poli (ácido hidroxi carboxílico) y las mezclas de polietileno catalizado por metaloceno tienen una temperatura de inicio de sellado similar al polietileno catalizado por metaloceno solo (véase la Figura 5). La presencia de poli (ácidos hidroxi carboxílicos) aumenta también la rigidez de la película, y proporciona una transpirabilidad acuosa potenciada, en comparación con las películas de polietileno. La película tiene también propiedades de barrera mejoradas contra los gases atmosféricos, en particular oxígeno, dióxido de carbono y nitrógeno, en comparación con películas que consisten únicamente en polietileno.

25      Las mezclas de polímero de la invención pueden usarse para formar películas, coladas o sopladas, que tienen una sola capa (películas monocapa), o múltiples capas (películas multicapa). Cuando se usan en películas multicapa, las mezclas de polímero de acuerdo con la invención pueden usarse en cualquier capa de la película, o en más de una capa de la película, según se desee. Cuando más de una capa de la película se forma usando una mezcla de polímero de la presente invención, cada una de dichas capas puede formularse individualmente, es decir, las capas formadas pueden ser iguales o diferentes en composición química, densidad, índice de fusión, espesor y similares, dependiendo de las propiedades deseadas de la película. La otra u otras capas pueden incluir resinas hechas de 100% de poli (ácido hidroxi carboxílico), por ejemplo PLA, 100% de polietileno, por ejemplo, polietileno de baja densidad polimerizado a alta presión (LDPE), LLDPE, MDPE o HDPE. Adicionalmente, un experto en la materia entenderá que las capas de una película multicapa deben tener el ajuste de viscosidad apropiado.

30      El espesor de cada capa de la película, y de la película global, no está particularmente limitado, pero se determina de acuerdo con las propiedades deseadas de la película. Las capas de película típicas tienen un espesor de aproximadamente 1 a 1000  $\mu\text{m}$ , más típicamente de aproximadamente 5 a 100  $\mu\text{m}$  y las películas típicas tienen un espesor global de 5 a 200  $\mu\text{m}$ , más típicamente de 5 a 100  $\mu\text{m}$ .

35      Preferentemente, la presente invención proporciona una película de una sola capa (monocapa), formada usando cualquiera de las mezclas de polímeros de la invención. De acuerdo con otra realización, esta película es de 10 a 150  $\mu\text{m}$  de espesor.

45      Las películas de la presente invención pueden estar formadas por cualquier número de técnicas de extrusión o coextrusión bien conocidas. Cualquiera de las técnicas de soplado o laminado con refrigeración, usadas habitualmente, son adecuadas. Por ejemplo, la composición puede extruirse en un estado fundido a través de un troquel plano, y después enfriarse para formar una película. Como alternativa, la composición puede extruirse en un estado fundido mediante un troquel anular, y después soplarse y enfriarse para formar una película soplada tubular, que después puede deslizarse axialmente y desdoblarse para formar una película plana.

50      Como un ejemplo específico, las películas coladas pueden prepararse usando una máquina con línea de película colada comercial, a escala piloto, como sigue. Se funden los gránulos de la mezcla polimérica a

temperaturas que varían de aproximadamente 220°C a aproximadamente 270°C, eligiéndose la temperatura de fusión específica para que se ajuste a las viscosidades de fusión de las diversas resinas. El flujo se extruye después a través de un troquel de extrusión de película de un solo colector, a la anchura deseada. La abertura del hueco del troquel típicamente está en el intervalo de 250 a 750  $\mu\text{m}$ , preferentemente es de aproximadamente 600  $\mu\text{m}$ . El material se estira entonces al calibre final. Puede usarse una caja de vacío o un cuchillo de aire para dirigir el fundido que sale de la abertura del troquel a un rodillo de refrigeración primario, mantenido a una temperatura menor de 35°C, preferentemente a aproximadamente 32°C.

Como otro ejemplo, las películas sopladas pueden prepararse de la siguiente manera. La película puede producirse, por ejemplo, usando una línea de película soplada usando un troquel con un hueco de troquel de 1,0-2,0 mm, preferentemente 1,2 mm, un diámetro de troquel de 1-100 mm, preferentemente 50 mm y una proporción de longitud a diámetro de 25. La proporción de soplado (BUR) puede variar de 1,0 a 10,0, preferentemente de 1,0 a 5,0, más preferentemente de 1,3 a 3,5. La película puede extruirse después a través del troquel a una película y enfriarse, por ejemplo, mediante soplado de aire sobre la superficie de la película. En los procedimientos industriales, la película se extrae después, preferentemente, del troquel para formar una película cilíndrica que se enfría, se pliega y opcionalmente se somete a un procedimiento auxiliar deseado, tal como corte longitudinal, tratamiento, sellado o impresión. La película acabada puede enrollarse en rollos para procesado y conversión posterior.

Las películas multicapa pueden formarse por procedimientos bien conocidas en la técnica. Los materiales que forman cada capa pueden coextruirse a través de un conjunto de bloque de suministro de coextrusión y troquel, para producir una película con dos o más capas adheridas juntas, pero de diferente composición. La coextrusión puede adaptarse a los procedimientos de película colada o de película soplada. Pueden formarse también películas de múltiples capas por revestimiento por extrusión, con lo que un material de sustrato se pone en contacto con el polímero fundido caliente, a medida que el polímero sale del troquel.

Hay muchas aplicaciones potenciales para las películas producidas a partir de las mezclas de polímeros descritas en el presente documento. Estas películas pueden fabricarse en otras formas, tales como cintas, por cualquiera de numerosas técnicas muy conocidas de corte, corte transversal y/o rebobinado. Pueden ser útiles como películas estiradas, de sellado u orientadas.

La tensión superficial de la película fabricada a partir de la mezcla ya está mejorada en relación con las películas de polietileno. Sin embargo, la tensión superficial de las películas fabricadas con la composición de resina de la invención puede aumentarse, incluso adicionalmente, mediante modificaciones conocidas en la técnica, tales como descarga corona, diversos tratamientos químicos, tratamientos a la llama y similares.

Las películas de acuerdo con la invención pueden usarse como películas de adherencia, películas de estirado, películas de contracción, bolsas, películas de laminado, revestimientos, películas para pañales, envoltorios para caramelos o para una diversidad de otras aplicaciones de uso final adecuadas, que serán evidentes para los expertos en la materia. Las películas pueden aplicarse también en material de envasado, tal como para enlazar y unificar una diversidad de productos; envases flexibles para alimentos, incluyendo envases para alimentos congelados; bolsas, tales como bolsas de basura y bolsas para desperdicios, revestimientos industriales, sacos de transporte y bolsas para productos; aplicaciones de protección superficial, con o sin estirado, tal como en la protección temporal de superficies durante la fabricación o transporte.

La composición también es adecuada para aplicaciones típicas de **inyección, extrusión, moldeo por soplado por extrusión, moldeo por soplado por estirado y moldeo por soplado y estirado por inyección**, aunque también aplicaciones de **termoformado, espumado y moldeo rotacional**. Los artículos preparados de acuerdo con estos procedimientos pueden ser mono- o multicapa, comprendiendo al menos una de las capas la composición de resina de la invención.

Los siguientes son ejemplos no limitantes que ilustran la invención.

#### EJEMPLOS

Las dos mezclas que comprenden el 20% en peso de PLA Terramac® 6201 y 80% en peso de diferentes polietilenos se prepararon por mezcla en seco de los dos componentes, seguido de extrusión a una temperatura de 180°C durante aproximadamente 30 minutos. La mezcla "A" se preparó con un 80% en peso de polietileno catalizado por metaloceno (mPE) y la mezcla "B" con un 80% en peso de LDPE polimerizado a alta presión.

Las propiedades de los componentes individuales se proporcionan en la Tabla 1.

Tabla 1

	mPE	LDPE	PLA
Densidad / g/cm <sup>3</sup>	0,923	0,924	1,26 a 23°C
Índice de fusión MI2 / g/10 min	0,9	0,8	9-10 a 233 ppm H <sub>2</sub> O 18-20 a 1000 ppm H <sub>2</sub> O
PM / Da	88000	90000	106940
PMD	2,7	5,4	1,75
CH <sub>3</sub> / 1000C	9,6	23,7	N/A
C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> / 1000C	7,8	N/A	N/A
Comonomero de Hexeno / % p	4,7	N/A	N/A
N/A = no aplicable			

Las densidades de los polietilenos y del PLA se midieron de acuerdo con ASTM D 1505.

5 Los índices de fusión MI2 para el polietileno se midieron de acuerdo con ASTM D 1238, es decir, a 190°C usando una carga de 2,16 kg, y de acuerdo con la misma norma para PLA, excepto que las mediciones se realizaron una sola vez en presencia de 233 ppm de agua y una vez en presencia de 1000 ppm de agua.

El PM y PMD para PLA y los polietilenos se determinaron usando GPC, donde el PLA se disolvió en cloroformo y las mediciones se tomaron a 25°C.

10 Los índices de ramificación de cadena corta de CH<sub>3</sub> y C<sub>4</sub>H<sub>9</sub> de polietileno se evaluaron usando RMN. El porcentaje en peso del comonomero de hexeno del polietileno catalizado por metaloceno se determinó usando RMN.

15 Se preparó entonces una película de cada mezcla en una extrusora de película soplada coex, es decir, una extrusora de película soplada Collin, a una capacidad de producción de 12 kg/h, usando proporciones de 25%-50%-25%, con una proporción de longitud a diámetro de 25, un diámetro de troquel de 50 mm, un hueco del troquel de 1,2 mm y una proporción de soplado (BUR) de 1,3-3,5, para preparar las películas "A" y "B" de acuerdo con la invención. De acuerdo con el mismo procedimiento, las películas "C", "D" y "E" se prepararon como una comparación, que consiste únicamente en mPE, LDPE y PLA, respectivamente. Todas las películas tenían un espesor de 100 µm. Las propiedades medidas para las películas "A", "B", "C", "D" y "E" se proporcionan en la Tabla 2.

20 Los coeficientes de fricción  $\mu_s$  y  $\mu_k$  se midieron de acuerdo con ASTM D 1494-02.

La resistencia a desgarro Elmendorf se midió en la dirección de mecanizado (DM) y en la dirección transversal (DT). Estas mediciones se realizaron de acuerdo con ASTM D 1922.

La resistencia a impacto de dardo (Dardo) se midió de acuerdo con ASTM D 1709.

25 Las mediciones para la resistencia a tracción en el límite elástico en la dirección del mecanizado (DM) y en la dirección transversal (DT), se realizaron de acuerdo con ASTM D 882-02.

El brillo se midió de acuerdo con ASTM D 2457 a un ángulo de 45°.

La turbidez se midió de acuerdo con ISO 14782.

Tabla 2

	PELÍCULA A	PELÍCULA B	PELÍCULA C	PELÍCULA D	PELÍCULA E
	80% mPE + 20%	80% LDPE +			

	PLA	20% PLA	100% mPE	100% LDPE	100% PLA
<b>Coefficiente de fricción</b>					
Estático ( $\mu_s$ )	0,483	0,571	1,798	1,156	5,12
Cinético ( $\mu_k$ )	0,459	0,537	1,480	1,454	2,69
<b>Propiedades mecánicas</b>					
Elmendorf DM / N/mm	78,47	2,49	111,73	33,09	3,07
Elmendorf DT / N/mm	53,48	22,15	135,72	59,29	3,15
Dardo / g/ $\mu$ m	2,51	0,15	7,17	2,59	0,63
Resistencia a tracción en el límite elástico DM / cN/tex	19,57	14,51	11,78	11,33 73	
Resistencia a tracción en el límite elástico DT / cN/tex	16,23	10,83	11,93	11,40	59
<b>Óptica</b>					
Brillo	23,4	14	78,9	71,5	N/A
Turbidez / %	66,5	73,7	7,5	7,6	0,8

5 Puede verse que las mezclas de PLA y polietileno son compatibles, siendo el polietileno catalizado por metaloceno mucho más compatible con PLA que el LDPE polimerizado a alta presión. Las Figuras 1 a 4 muestran imágenes de microscopio electrónico de barrido (SEM) de las mezclas. Las Figuras 1 y 2 son imágenes SEM de la microestructura de las películas "A" y "B", respectivamente, y las Figuras 3 y 4 son imágenes de la superficie de las películas "A" y "B", respectivamente. Estas figuras muestran que las películas hechas de mezclas de polietileno catalizado por metaloceno y de PLA son más homogéneas que el equivalente basado en LDPE. La diferencia es especialmente obvia cuando se estudian las imágenes SEM de la estructura de la superficie de las películas en las Figuras 3 y 4.

10 En la Tabla 2, puede verse que mezclando PLA con un polietileno catalizado por metaloceno, pueden conseguirse las propiedades mecánicas de una película que consiste únicamente en PLA. Adicionalmente, la resistencia a desgarro Elmendorf en la dirección de mecanizado de la película "A" mejora en comparación con la película "E". Por otro lado, la película "B" tiene una resistencia a desgarro Elmendorf en la dirección de mecanizado menor que la película "E".

15 La película "A" tiene también propiedades similares a las películas de 100% polietileno "C" y "D". Las resistencias a tracción mejoran y las resistencias a desgarro Elmendorf y resistencia a impacto de dardo son comparables.

20 En relación una con otra, la mezcla "A", que comprende el polietileno catalizado por metaloceno, muestra resistencias mecánicas mucho mayores, en particular resistencias a desgarro Elmendorf en la dirección de mecanizado que la mezcla "B", que comprende LDPE. Las resistencias a tracción aumentan incluso en comparación con las resinas de polietileno individuales. A partir de la Tabla 2, puede observarse también que los polietilenos pueden usarse como un modificador de la resistencia a impacto de dardo cuando se mezclan con PLA.

En comparación con la película "B", la película "A" tiene un menor valor de porcentaje de turbidez. Esto

indica adicionalmente que la compatibilidad de mPE con PLA es mucho mayor que la compatibilidad de LDPE con PLA.

La película "A" también tiene mejores propiedades de barrera para gas, hacia oxígeno y dióxido de carbono, que la película "B", como se mide de acuerdo con ASTM D 1434.

5 Se ha demostrado también que es más fácil imprimir sobre la película "A" que imprimir sobre la película "B", debido a que la película "A" tiene una mayor tensión superficial.

10 Las ventajas de usar las composiciones de resina de películas de polietileno que comprenden PLA son múltiples. Ante todo, una parte de la composición de resina se reemplaza por un recurso renovable rápidamente, PLA. La cantidad de etileno obtenido de recursos petrolíferos y requerido en la película puede disminuir de esta manera.

La presencia de PLA en la composición de resina provoca también que la composición de resina final sea parcialmente biodegradable y, lo que es más importante, compostable. Debido al compostaje más rápido de PLA en la mezcla de resina, el polietileno que permanece tiene una mayor área superficial expuesta, de manera que este polietileno se desintegrará más rápido que los productos hechos únicamente de polietileno.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de resina que comprende al menos el 0,1% en peso de poli (ácido hidroxi carboxílico) y al menos el 50% en peso de polietileno preparado con un catalizador de un solo sitio, preferentemente con un catalizador de metaloceno.
- 5 2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la composición de resina está libre de compatibilizante, para compatibilizar el polietileno y el poli (ácido hidroxi carboxílico).
3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que el polietileno se preparó con un catalizador de metaloceno de dicloruro de etilen bis(tetrahidroindenil) zirconio.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la distribución de peso molecular de la resina de polietileno es como máximo 3,5, preferentemente como máximo 3,0.
- 10 5. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el poli (ácido hidroxi carboxílico) es poli(ácido láctico).
6. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el poli (ácido láctico) es un copolímero y los comonomeros se eligen entre uno o más de:
- 15 - ácidos hidroxi carboxílicos alifáticos distintos de ácido láctico, tales como ácido glicólico, ácido 3-hidroxiбутírico, ácido 4-hidroxiбутírico, ácido 4-hidroxi valérico, ácido 5-hidroxi valérico, ácido 6-hidroxi caproico y similares
- poliésteres alifáticos de alcoholes dihidricos y ácidos carboxílicos dibásicos
7. Un procedimiento para preparar una composición de resina de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 6, que comprende la etapa de mezclar juntos polietileno preparado con un catalizador de un solo sitio y poli (ácido hidroxi carboxílico).
- 20 8. Uso de la composición de resina de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 en películas, termoformado, en aplicaciones de espumado, aplicaciones de sellado térmico, moldeo por soplado , moldeo por soplado e inyección y/o estirado, moldeo por soplado por extrusión, moldeo rotacional, y en mezclas con otras resinas.
- 25 9. Uso de poli (ácido hidroxi carboxílico) en películas de polietileno como un modificador de la tensión superficial, para mejorar la capacidad de impresión.
10. Uso de poli (ácido hidroxi carboxílico) para mejorar las propiedades de barrera para gas del polietileno.
11. Uso de poli (ácido hidroxi carboxílico) para mejorar la transpirabilidad acuosa del polietileno.
- 30 12. Uso de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, en el que el polietileno es un polietileno catalizado en un solo sitio, preferentemente un polietileno catalizado por metaloceno.

FIG. 1

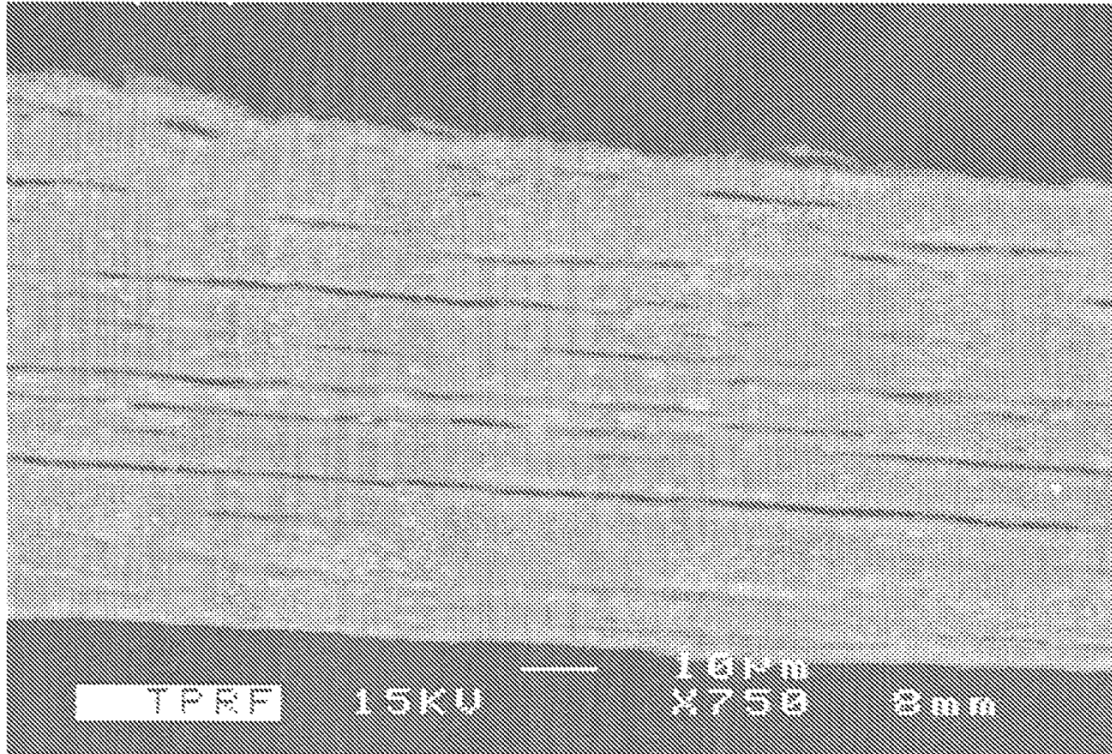
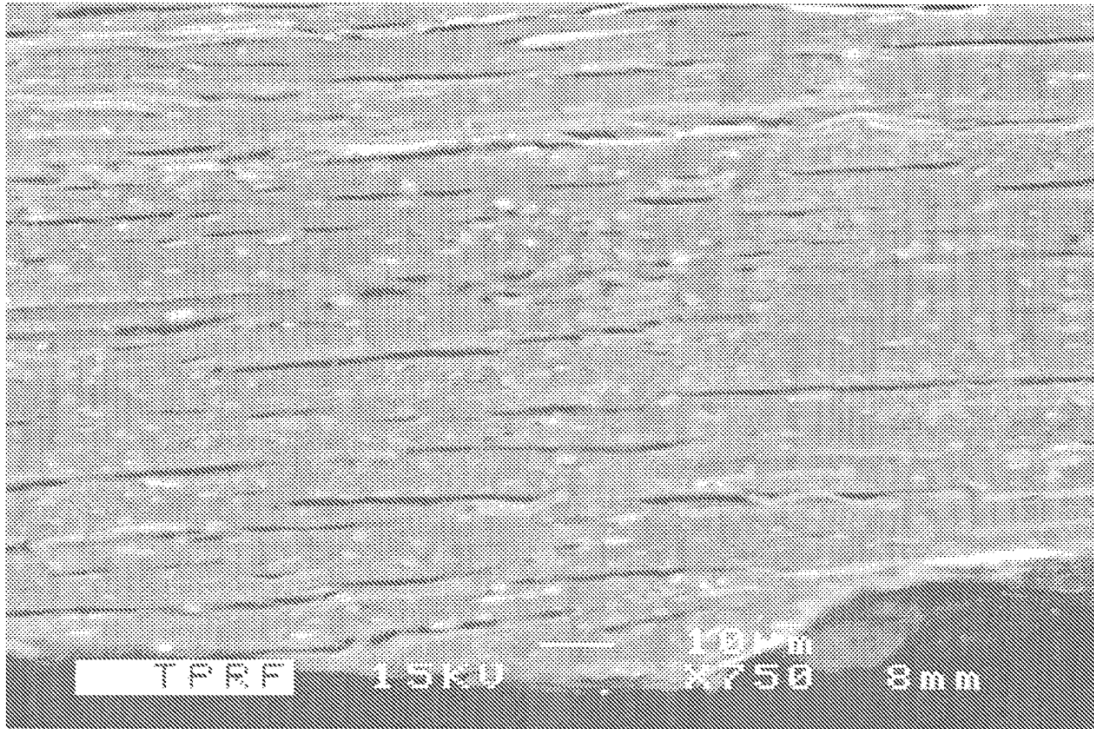


FIG. 2





**FIG. 3**

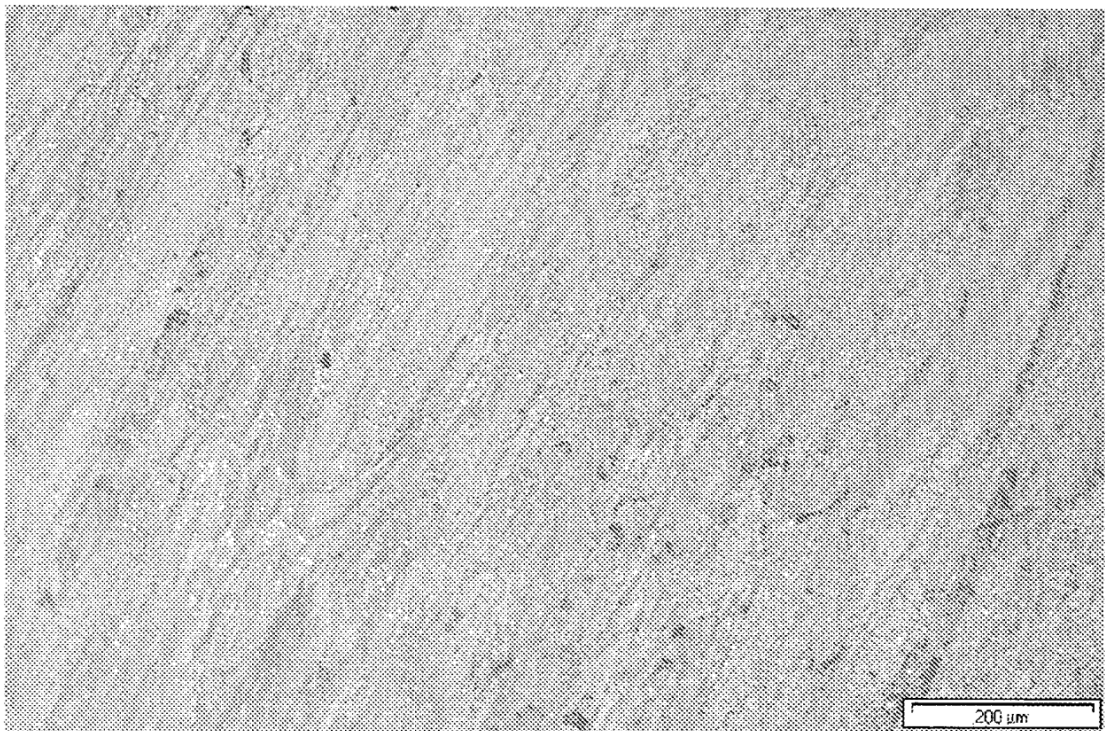


FIG. 4

