



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 344 951**

51 Int. Cl.:
C12P 7/62 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08L 67/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04763902 .6**
96 Fecha de presentación : **06.08.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **1781798**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **09.05.2007**

54 Título: **Uso de alcoholes grasos como plastificante para mejorar las propiedades fisicomecánicas y de procesabilidad de PHB y sus copolímeros.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
10.09.2010

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
10.09.2010

73 Titular/es: **PHB INDUSTRIAL S.A.**
Usina da Pedra, s/n - Bairro Zona Rural
14150-000 Serrana-SP, BR

72 Inventor/es: **Bueno de Almeida, Wanderson;**
Silva Bizzarri, Pablo;
Sertori Durao, Antonio y
Do Nascimento, Jefter, Fernandes

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 344 951 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

Uso de alcoholes grasos como plastificante para mejorar las propiedades fisicomecánicas y de procesabilidad de PHB y sus copolímeros.

Breve descripción de la invención

Los alcoholes grasos con ésteres grasos de glicerol son utilizados como plastificantes en PHB y sus composiciones copoliméricas para mejorar la procesabilidad y las propiedades fisicomecánicas. Los plastificantes son incorporados en el PHB y sus copolímeros mediante mezclado en un sistema de mezclado en seco.

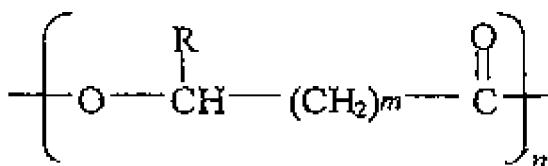
Estado de la técnica

En la industria mundial actual se conoce la necesidad de producir materiales biodegradables y biocompatibles empleando materias primas y fuentes de energía renovables, a través de procesos no agresivos para el medio ambiente.

En el mercado, las aplicaciones más exitosas de los biopolímeros biodegradables son materiales desechables como los utilizados para el envasado de productos agroquímicos y cosméticos, y aplicaciones medicinales.

Una familia importante de biopolímeros biodegradables es la familia de los Polihidroxicanoatos (PHAs). Son poliésteres producidos mediante síntesis natural por muchos microorganismos. Existen más de 170 microorganismos en la literatura y la ventaja comercial de los PHAs está ligada no sólo a las cualidades biodegradables sino también a las propiedades termomecánicas y a los bajos costes de producción.

Los PHAs más representativos son: el PHB (poli-3-hidroxi-butirato), PHB-V (poli(hidroxi-butirato-co-hidroxi-valerato)), P4HB (poli-4-hidroxi-butirato), P3HB4HB (poli(3-hidroxi-butirato-co-4-hidroxi-butirato)) y cualquier PHAmcl (polihidroxicanoatos de cadena media) y el PHHx (polihidroxi-hexanoato) es un biopolímero típico de esta última familia. La estructura química de los PHAs puede ser descrita como una cadena polimérica compuesta por la unidad de repetición siguiente:



En la cual R es un grupo alquilo de cadena de longitud variable. M y n son números enteros. En los polímeros mencionados anteriormente R y M tienen los valores siguientes:

PHB: R=CH₃, m=1

PHB-V: R=CH₃ o CH₃-CH₂-, m=1

P4HB: R=H, m=2

P3HB-4HB: R=H o CH₃, m=1 ó 2

PHHx: R=CH₃-CH₂-CH₂-, m=1

Muchos PHAs pueden ser procesados en extrusores, moldeo mediante inyección común sin modificadores demasiado grandes para una buena procesabilidad. Además, existe la posibilidad de procesar estos polímeros en sistemas de moldes y de películas de revestimiento para aplicación como envases industriales de alimentos.

Dependiendo del nivel de desarrollo, estos polímeros pueden ser utilizados con el fin de producir envases para higiene personal con una elevada velocidad de evacuación y un bajo espesor. Incluso cuando se requieran intrínsecamente las propiedades biodegradables, los PHAs tienen aspectos de aplicación básicos técnicos y comerciales muy claros, como envases para compostaje, "tops" de golf, artículos de pesca y otras cosas directamente relacionadas con materiales plásticos manejados al aire libre.

En la agroindustria, los PHAs pueden ser aplicados en macetas para flores, tubos pequeños para reforestación, películas de revestimiento para plantaciones y, principalmente, en sistemas de liberación controlada para nutrientes, herbicidas, insecticidas y otros.

En aplicaciones biomédicas, los PHAs pueden ser utilizados en microencapsulación para liberación controlada de compuestos, suturas médicas y agujas para la fijación de fracturas óseas.

El gran desarrollo de la ciencia natural en las últimas dos décadas, especialmente de la biotecnología, ha permitido la utilización de muchos microorganismos, naturales o modificados genéticamente, en la producción comercial de PHAs.

ES 2 344 951 T3

Aunque muchas aplicaciones han sido producidas con las células bacterianas “*in natura*” (sin el agente solvente de PHAs), como materiales moldeables, según explica la patente US-3107172, en la mayoría de los casos la aplicación comercial de los PHAs requería un nivel de pureza elevado para obtener buenas propiedades del plástico. Es crucial la utilización de solventes para la extracción del PHA y la recuperación de la biomasa residual para obtener un nivel de pureza adecuado durante la procesabilidad.

En la patente EPA-01455233 A2 se describen algunas posibilidades de procedimientos para la digestión de células con una suspensión acuosa de PHA, utilizando enzimas o agentes surfactantes para la solubilización de sustancias distintas de PHA. Esta patente muestra, con referencia al proceso de extracción con el solvente, posibles limitaciones debidas a los elevados costes de producción. Sin embargo, si se desea un producto de pureza elevada, la etapa del solvente no es eliminada.

En el proceso de extracción con el solvente orgánico, frecuentemente citado en la literatura para la extracción de PHA y la recuperación de la biomasa bacteriana, se utilizan solventes hidrocarbonados parcialmente halogenados como cloroformo (patente US-3275610), etanol/metanol cloro (US-3044942), cloroetano y cloropropano con un punto de ebullición entre 65 y 170°C, 1,2-dicloroetano y 1,2,3-tricloropropano (patentes EP-0014490 B1 y EP-2446859).

Otros recursos, también halogenados, como diclorometano, dicloroetano y dicloropropano están citados en las patentes americanas US-4.562.245 (1985), US-4.310.684 (1982), US-4.705.604 (1987) y en la patente europea 036.699 (1981) y en la alemana 239.609 (1986).

La extracción del biopolímero y el proceso de purificación de la biomasa empleando solventes halogenados son hoy día absolutamente prohibitivos. Son extremadamente agresivos para la salud humana y para el medio ambiente. Por tanto, un solvente para la extracción de PHA y la purificación debe ser en primer lugar amigable con el medio ambiente.

Por tanto, debe evitarse la utilización de recursos que dañen el medio ambiente en cualquier etapa de la producción. También la fuente de energía utilizada en el proceso de producción debe proceder de una fuente renovable. Por tanto, no tiene sentido tener un plástico de bajo impacto medioambiental si en su producción se utilizaron únicamente recursos no renovables, por ejemplo. Un abordaje muy interesante de este problema es la incorporación total de la cadena productora de bioplásticos para la agroindustria, particularmente para la industria del azúcar y el alcohol (Nonato, R.V., Mantelatto, P.E., Rossell, C.E.V., “Integrated Production of Biodegradable Plastic (PHB), Sugar and Ethanol”, Appl. Microbiol. Biotechnology, 57:1-5, 2001).

La Patente de EE.UU. 6.127.512 describe una composición granulada de poliéster que comprende un polihidro-xialcanoato (PHA) con un peso molecular (Pm) mayor de 470.000 aproximadamente y una cantidad de plastificante de al menos un plastificante seleccionado del grupo que consta de:

■ A. ésteres de elevado punto de ebullición seleccionados de

- ftalatos e isoftalatos de fórmula: [Figura 1] donde R₁ es alquilo C1-20 cicloalquilo o bencilo; (ii) citratos de fórmula: [Figura 2] donde R₁ es hidrógeno o alquilo C1-10 y R₂ es alquilo C1-10, alcoxi C1-10 o alcoxialquilo C1-10;
- adipatos de fórmula R₁--O--C(O)--(CH₂)₄--C(O)--OR₂ donde R₁ y R₂, que pueden ser iguales o diferentes, son alquilo C2-12 o alcoxialquilo C2-12;
- sebacatos de fórmula R₁--C(O)--(CH₂)₈--C(O)--O--R₁ donde R₁ es alquilo C2-15 o alcoxialquilo C2-15;
- azelatos de fórmula R₁--O--C(O)--(CH₂)₇--C(O)--R₁ donde R₁ es alquilo C2-12, bencilo o alcoxialquilo C2-12;

Figura 1

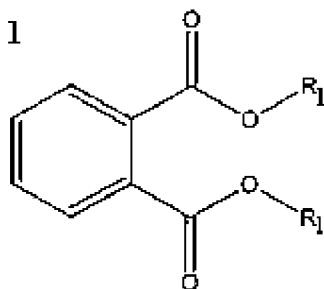
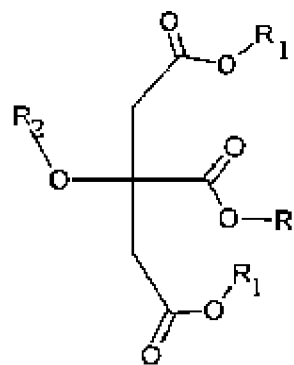


Figura 2



ES 2 344 951 T3

- B. éteres/ésteres de alquilo de fórmula $R2--(O)--CH2--(CH2)n--O--R1$ donde R1 es alquilo o $--C(O)--$ alquilo, R2 es alquilo y n es de 2 a 100; o donde R1 es hidrógeno y una de dos, R2 es alquilfenilo en el que el alquilo es un alquilo C2-12 y n es de 1 a 100 o bien R2 es $CH3--(CH2)10--C(O)--$ y n es 5, 10, o R2 es $CH3--(CH2)7--CH=CH--(CH2)7--C(O)--$ y n es 5 ó 15;
- C. derivados epoxi de fórmula $CH3--(CH2)n--A--(CH2)n--R$ en la cual A es un alqueno que contiene uno o más dobles enlaces (esto es, ácidos grasos insaturados), n es de 1 a 25 y R es alquilo C2-15; o derivados epoxi de triglicéridos que contienen uno o más dobles enlaces por cada cadena de ácido graso con longitudes de la cadena de C6-26;
- D. ácidos grasos sustituidos seleccionados del grupo que consta de monolaurato de sorbitán, monooleato de sorbitán, monolaurato de poli(oxietilén)(20)sorbitán, poli(oxietilén)(4)lauril éter y ricinooleato de butilacetilo; y
- E. ésteres poliméricos de fórmula $--O--C(O)--R1--C(O)--O--R2--O--$ en la cual R1 y R2 son ambos independientemente alquilenos C2-12, o R2 puede derivar de un diol.

WO 02/085983 A1 describe una composición copolimérica de polihidroxiálcanoato que puede ser procesada para dar lugar a artículos extruidos y moldeados y a productos basados en películas, conteniendo una combinación de germinante y plastificante para incrementar las tasas de cristalización.

En El-Hadi, Ahmed y col., "Effect of melt processing on crystallization behavior and rheology of poly(3-hidroxi-butirato) (PHB) and its blends", *Macromolecular Materials and Engineering*, 287(5), 363-372, se describe la utilización de triestearato de glicerol como aditivo para PHBs.

Descripción de la invención

Es un objeto de la presente invención proporcionar composiciones plastificantes para PHB y sus copolímeros, con el fin de mejorar las propiedades físicas/mecánicas del PHB procesado y sus copolímeros. Se define PHB como una resina de poli hidroxí butirato, un polímero biodegradable. De acuerdo con la invención esto se consigue mediante una composición plastificante que comprende

- (i) PHB, con la condición de que el PHB y los copolímeros de PHB sean producidos mediante un proceso de extracción del biopolímero, caracterizado por el hecho de que el material celular concentrado, previamente secado o no secado, es mezclado con un solvente adecuado, específicamente un alcohol superior, preferiblemente con una cadena de más de 3 átomos de carbono, o cualquier otro de sus acetatos, preferiblemente alcohol isoamílico, acetato de amilo, acetato de isoamilo o aceite de fusel según está descrito por la Patente Brasileña PI 9302312-0 publicada el 30/04/2002,
- (ii) a) alcoholes grasos con una longitud de la cadena de 6 a 30 carbonos (C6-C30), con la condición de que los alcoholes grasos pueden ser lineales o ramificados, saturados u olefinicamente insaturados y b) ésteres de glicerol de ácidos grasos de 6 a 24 átomos de carbono, con la condición de que los ácidos grasos pueden ser lineales o ramificados, saturados u olefinicamente insaturados.

Composiciones para mezcla en seco de PHB y su copolímero con alcoholes grasos y ésteres de glicerol utilizados como plastificantes, son fácilmente preparadas mezclando el PHB y sus copolímeros en un mezclador para mezcla en seco a 90°C durante 5 minutos con la adición lenta de los plastificantes mientras se mezcla.

En una realización, las composiciones plastificantes de la invención contienen los compuestos (i) e (ii) en una cantidad tal que la proporción en peso de los compuestos (i) e (ii) está dentro del rango de 95:5 y 50:50 y, especialmente, dentro del rango de 90:10 y 72:25.

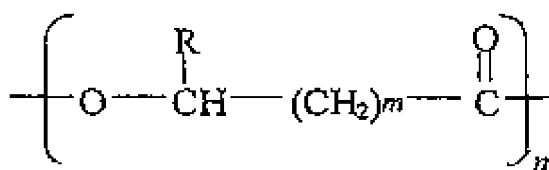
La invención se refiere también a la utilización de las composiciones que contienen los plastificantes (ii), con la condición de que estén compuestas por:

- a) - Alcoholes grasos con una longitud de la cadena de 6 a 30 carbonos (C6-C30) saturados u olefinicamente insaturados, lineales o ramificados.
- b) - Ésteres de glicerol de ácidos grasos de 6 a 24 átomos de carbono, con la condición de que los ácidos grasos pueden ser saturados u olefinicamente insaturados, lineales o ramificados.

Según se indicó también anteriormente, las composiciones contienen preferiblemente los compuestos (a) y (b) en una cantidad tal que la proporción en peso de los compuestos (a) y (b) está dentro del rango de 95:5 o 75:25 y 50:50. Se prefieren las composiciones plastificantes que contienen exclusivamente los compuestos (a) y (b).

ES 2 344 951 T3

El PHB y sus copolímeros proporcionados por esta invención tienen un Pm de 300.000 a 1.000.000 con la fórmula general:



donde R es un grupo alquilo de longitud variable, m y n son números enteros; para PHB y sus copolímeros R y m tienen los valores siguientes:

PHB: R=CH₃, m=1

PHB-V: R=CH₃ o CH₃-CH₂-, m=1

P4HB: R=H, m=2

P3HB-4HB: R=H o CH₃, m=1 ó 2

PHHx: R=CH₃-CH₂-CH₂-, m=1.

El polímero preferiblemente utilizado de acuerdo con esta invención es el PHB puro con un peso molecular de 400.000 a 800.000.

El PHB y sus copolímeros, de acuerdo con esta invención, procede de un proceso (Patente Brasileña PI 9302312-0) que utiliza un proceso de extracción con solventes sin la utilización de solventes halogenados.

El proceso de extracción utiliza alcoholes superiores con una longitud de la cadena superior a 3 átomos de carbono o los derivados acetato. Preferiblemente, alcohol isoamílico (3-metil-1-butanol), acetato de amilo y aceite de fusel o una mezcla de alcoholes superiores como producto secundario del proceso de fermentación alcohólica en el que el componente principal es el alcohol isoamílico.

El proceso puede ser llevado a cabo de forma continua o intermitente y, en ambos casos, las células que contienen el biopolímero son procesadas mediante un único solvente, lo cual caracteriza a un proceso de una sola etapa.

En este proceso, el material celular concentrado, secado o no secado previamente, es sometido a extracción con un solvente adecuado, un alcohol superior y/o su éster. Después de esto, el residuo celular es separado mediante técnicas mecánicas convencionales que pueden ser sedimentación, flotación, filtración, centrifugación o también una combinación de estos métodos, teniendo como resultado una masa aglutinada y una solución que contiene el polímero. Esta última es sometida a una etapa de cristalización que convierte al polímero en no soluble en el solvente sin la presencia de un agente que impida la disolución. La cristalización puede tener lugar debido a la concentración incrementada del polímero en la solución, mediante la eliminación del solvente (por ejemplo, evaporación), asociada o no a la saturación de la solución debido a la disminución de la temperatura del medio. En ambos casos, el polímero solidificará en la solución sin la adición de un agente para impedir la disolución y, posteriormente, puede ser recuperado de la solución mediante una separación mecánica convencional (según se mencionó anteriormente). Por tanto, la solución separada puede ser reciclada directamente a la etapa de extracción.

El secado y la extracción del polímero pueden llevarse a cabo en una sola etapa si se elige un solvente adecuado, que no sea soluble en agua o que no sea parcialmente soluble en agua, tal como, por ejemplo, el alcohol isoamílico; el agua puede ser eliminada destilando la mezcla a su punto de ebullición durante la extracción. El material destilado puede ser posteriormente enfriado formándose dos fases. La fase acuosa es desechada y el solvente regresa directamente al proceso de extracción.

Para operar de acuerdo con el sistema anterior, deben elegirse condiciones apropiadas de presión y temperatura con el fin de impedir la descomposición térmica del polímero.

Para incrementar el tamaño del grano y hacer que la cristalización sea más fácil, el material puede ser sembrado con un grano seleccionado que actúe como germen para la cristalización.

El rango de temperatura que es más adecuado para la extracción del polímero está normalmente por encima de 40°C y el punto de ebullición del solvente (en el caso de células secas), o en el punto de ebullición de la mezcla acuosa (en el caso de células húmedas).

ES 2 344 951 T3

Una vez que se ha llevado a cabo la disolución en caliente, tiene lugar la precipitación del producto debido al enfriamiento de la solución a temperatura ambiente. Este enfriamiento puede ser precedido eventualmente por una eliminación de impurezas.

5 Las operaciones de calentamiento, enfriamiento y eliminación de impurezas se llevan a cabo en el mismo recipiente, o en dos recipientes colocados en serie, equipados con dispositivos para controlar y actuar sobre la temperatura del sistema. Los recipientes pueden contar también con un sistema de agitación para acelerar la extracción y con un sistema de placas para dirigir el flujo con el fin de incrementar la sedimentación. Alternativamente, la suspensión celular en el solvente puede ser calentada en flujo continuo a través de intercambiadores de calor y, después de ello, transferida a un recipiente para su enfriamiento y sedimentación.

La cantidad de solvente empleada depende del contenido de biopolímero de las células y del tiempo de extracción. La proporción entre la masa de solvente y la masa de células varía entre 2,5 y 200, preferiblemente entre 10 y 150.

15 Es también un objeto de esta invención proporcionar la utilización de un sistema de estabilización térmica, constituido por: un antioxidante primario tal como fenol impedido estéricamente (en un porcentaje de entre el 0,02% y el 0,5% en masa con relación a la totalidad, incluyendo el PHB y los plastificantes); un antioxidante secundario tal como fosfitos orgánicos (en un porcentaje de entre el 0,02% y el 0,5% en masa con respecto a la totalidad, incluidos el PHB y el plastificante); un estabilizante térmico tal como lactona (en un porcentaje de entre el 0,02% y el 0,5% en masa con respecto a la totalidad, incluidos el PHB y el plastificante).

20 Es también otro objeto de esta invención proporcionar la utilización de sorbitol y benzoato de sodio como germinantes. Estos germinantes son utilizados para controlar el proceso termodinámico y cinético de la cristalización del PHB (germinación y crecimiento) en las composiciones poliméricas. De acuerdo con la morfología cristalina y con el grado de cristalinidad deseados, debe cambiarse el contenido del germinante, de forma combinada con el gradiente de enfriamiento impuesto al material polimérico durante el proceso de su etapa final.

25 La invención se refiere también a la utilización de agentes de carga en la composición de los plastificantes, con la condición de que los agentes de carga pueden estar compuestos por almidón, polvo de madera, fibras de bagazo de caña, fibras de vaina de arroz y fibras de sisal. Estos agentes de carga son utilizados para que afecten a la relación específica proceso-estructura-propiedades-coste, deseada para un producto específico producido con una composición polimérica basada en PHB/plastificante/aditivos.

30 Otra realización de la invención es la utilización de la composición reivindicada como piezas para moldeo por inyección y/o como películas para envasado.

Ejemplos

35 Se realizó un estudio técnico con PHB puro y 3 composiciones de plastificantes diferentes. Mezclas procedentes del mezclado en seco de PHB y la composición de plastificante fueron producidas mezclando los mismos en un mezclador a una temperatura de 100°C a 110°C durante 5 minutos y 5 minutos de enfriamiento a 50°C. La mezcla seca fue nodulada por extrusión y los ensayos de consistencia fueron realizados mediante moldeo por inyección según sigue:

45 Extrusión

Extrusor de doble husillo co-rotatorio - Werner & Pfleiderer ZSK-30 (30 mm) - Condiciones:

Muestras	Temperatura (°C)							Velocidad (rpm)
	C1	C2	C3	C4	C5	Matriz	Fusión	
Zonas								
PHB Puro	128	132	154	140	150	152	152	140
PHB/Plastificante (80/20)	130	137	138	140	148	148	154	150
PHB/Plastificante	130	135	135	140	145	145	152	150
PHB/Plastificante (60/40)	120	135	135	140	145	145	150	150

ES 2 344 951 T3

Moldeo por Inyección

- Máquina de Inyección - ARBURG 270V - 30 ton
- 5 ▪ Molde (para los ensayos de consistencia), ASTM D 638 (resistencia a la tracción I) y ASTM D 256 (Resiliencia Izod).

Condiciones del Moldeo por Inyección:

Perfil de temperaturas (°C)	Perfiles de presión/tiempo
Zona 1: 152	Presión (bares): 400
Zona 2: 156	Presurización (bares): 380
Zona 3: 172	Flujo (cm ³ /s): 20
Zona 4: 172	Mantenimiento (bares): 300
Zona 5: 170	Tiempo de mantenimiento (s): 12
Molde (°C): 35	Contrapresión (bares): 40
Tiempo de enfriamiento (s): 32	Velocidad de dosificación (mm/minuto): 12

Muestras	Densidad (g/cm ³)	Flujo de Fusión (g/10 min)	Resistencia a la tracción (MPa)	% de Elongación	Módulo de tracción (MPa)	Resiliencia Izod (Entallado)	% de cristalinidad (DSC)	TM (DSC)
PHB (PM-380.000)	1,228	33,5	36,68	2,23	3,24	21,09	61,4	173,9
F2080	1,137	57,2	19,64	2,68	1,72	18,65	56,1	170,5
F3080	1,088	95,6	15,25	3,77	1,13	21,09	55,3	166,7
F4080	1,074	133,7	12,93	3,58	0,98	23,85	58,5	165,6

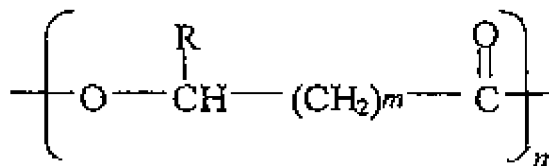
Resultados del Ensayo:

Composiciones plastificantes	Alcohol oleílico	Éster de Glicerol de Aceite de Semilla de Soja	PHB
F2080	8%	2%	90%
F3080	16%	4%	80%
F4080	24%	6%	70%

REIVINDICACIONES

1. Una composición polimérica plastificada que comprende

(i) PHB y sus copolímeros, con un peso molecular de 300.000 a 1.000.000, de fórmula general:



en la cual R es un grupo alquilo de longitud variable, m y n son números enteros; para el PHB y sus copolímeros R y m tienen los valores siguientes:

PHB: R=CH₃, m=1

PHB-V: R=CH₃ o CH₃-CH₂-, m=1

P4HB: R=H, m=2

P3HB-4HB: R=H o CH₃, m=1 ó 2

PHHx: R=CH₃-CH₂-CH₂-, m=1

(ii) a) alcoholes grasos con una longitud de la cadena de 6 a 30 carbonos (C6-C30) con la condición de que los alcoholes grasos pueden ser saturados u olefínicamente insaturados, lineales o ramificados y b) ésteres de glicerol de ácidos grasos de 6 a 24 átomos de carbono, con la condición de que los ácidos grasos pueden ser saturados u olefínicamente insaturados, lineales o ramificados.

2. La composición de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende además

(iii) aditivos, que se **caracterizan** porque los aditivos están compuestos por un sistema de estabilización térmica, constituido por un antioxidante primario tal como fenol impedido estéricamente; un antioxidante secundario tal como fosfitos orgánicos; estabilizantes térmicos tales como lactona; sorbitol y benzoato de sodio como agentes germinantes; y almidón, polvo de madera, fibras de bagazo de caña, fibras de vaina de arroz y fibras de sisal como agentes de carga.

3. Las composiciones de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, que se **caracterizan** porque la proporción en peso de los compuestos (i) e (ii) está dentro del rango de 90:10 y 75:25.

4. Utilización de la composición de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 como piezas para moldeo por inyección y/o como películas para envasado.