



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 350 397**

51 Int. Cl.:
C08L 51/06 (2006.01)
C08F 255/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05753222 .8**
96 Fecha de presentación : **23.05.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1753817**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.02.2007**

54 Título: **Materiales de barrera anfóteros injertados.**

30 Prioridad: **24.05.2004 US 573799 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
21.01.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
21.01.2011

73 Titular/es: **CELLRESIN TECHNOLOGIES, L.L.C.**
1789 Buerkle Circle
St. Paul, Minnesota 55110-5254, US

72 Inventor/es: **Wood, Willard, E.**

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

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

Materiales de barrera anfóteros injertados.

5 **Campo de la invención**

La invención se refiere a materiales polímeros termoplásticos que contienen ciclodextrina y un resto ácido/base anfótero. La invención se refiere a materiales polímeros, películas, telas polímeras, hojas rígidas o semi-rígidas, recubrimientos de barrera y otras formas de polímero útiles. La invención se refiere también a materiales de envasado, 10 cierres, envases, fibras, telas no tejidas, y fibras multicomponente.

Antecedentes de la invención

El desarrollo de los materiales de envasado basados en polímeros de alta eficiencia, fibras, y estructuras ha permitido el desarrollo de películas flexibles ligeras, envases rígidos, estructuras no tejidas y otros materiales que protegen 15 los contenidos contra la entrada o salida de vapores orgánicos, aromas, humedad, oxígeno y otros gases. El objetivo es producir las tecnologías subyacentes transparentes al tiempo que se minimizan los costes financieros y ambientales de estos productos para el consumidor final.

20 US 6.613.703 describe una poliolefina injertada preparada utilizando metacrilol-ciclodextrina y ácido acrílico, con lo cual se obtiene una composición que comprende una mezcla de una resina poliolefínica, resina poliolefínica modificada con ácido carboxílico y poliolefina injertada con ciclodextrina. Existe todavía una necesidad importante de materiales polímeros y sistemas de envasado que proporcionen una estabilidad más larga de vida útil en una extensa gama de condiciones de almacenamiento y productos alimenticios. La presente invención se refiere a estructuras 25 de barrera para envases de alimentos que son útiles en lo que respecta a proporcionar una vida útil prolongada del producto. La presente invención se refiere también a estructuras porosas no tejidas para aplicaciones médicas, de higiene, de filtración, de barrera, industriales, desechables, y duraderas no tejidas que protegen los contenidos o a las personas contra vapores potencialmente malolientes, nocivos o tóxicos. Las telas no tejidas preferidas incluyen productos sanitarios tales como pañales, pantalones de deportes, artículos femeninos absorbentes, y análogos; y como 30 apósitos para heridas; telas de filtración y de barrera. Los materiales textiles incluyen aplicaciones de prendas para deportes activos, y prendas de vestir médicas o industriales. Materiales de envasado singulares no tejidos de gran superficie específica utilizados para eliminar, por ejemplo, los subproductos de oxidación lipídicos a fin de ampliar la vida útil de los alimentos.

35 La industria del envasado es un mercado atractivo con números increíbles de problemas técnicos, v.g. pérdidas de sabor por captura de materias extrañas, contaminación por olores y sabores desagradables, entrada de oxígeno, control de olores, fotodegradación (pérdida de valor debida a sensibilidad a la luz), pérdida de humedad, reducción de fuentes/reciclo de desechos y consideraciones ambientales/sociales. A medida que aumentan las innovaciones de la ciencia fundamental de los polímeros, las aplicaciones para nuevos tipos de envase se expanden considerablemente al mismo 40 tiempo que la complejidad de las soluciones, proporcionando con ello un mercado para innovaciones continuamente creciente. El aprovechamiento de los polímeros olefínicos como material de envasado ha proporcionado ventajas sustanciales a los productores, comerciantes minoristas y consumidores con respecto a los materiales tradicionales de vidrio, aluminio y metales desde su introducción en los años 1950. La fuerza impulsora para la innovación ha sido el desarrollo de envases cómodos y transportables para satisfacer la demanda de los consumidores, continuando al mismo 45 tiempo la mejora de las propiedades funcionales para proteger la frescura, calidad y seguridad a un precio razonable utilizando tecnologías, materiales complejos y estructuras más innovadoras.

La globalización de la industria alimentaria y sus suministradores de envases está presentando riesgos desde un punto de vista regulador, dado que los materiales a exportar tienen que satisfacer los requerimientos de cualquier país 50 al que vaya a ser transportado el producto. Para el innovador de los envases, la introducción de nuevas tecnologías de envasado representa una tarea gigantesca, prolongada y costosa. Las agencias reguladoras requieren que los materiales que se están fabricando satisfagan estándares de seguridad severos tanto para la exposición humana como para el ambiente.

55 Los materiales de envasado se han convertido en la diana de grupos activistas ambientales y de los consumidores como contribuyente importante a la corriente de residuos sólidos; estos materiales constituyen más de un tercio de los desechos totales generados en los Estados Unidos. En muchos casos, los fabricantes quieren conseguir reducción de fuentes y de costes por combinación de capas de poliolefinas de diferentes materiales de barrera (v.g., nailon, poli (cloruro de vinilideno) - PVDC, etileno-alcohol vinílico - EVOH, etc.) para conseguir las propiedades de barrera y 60 el calibre deseados; la metalización de las películas de envasado es otra técnica adicional. En algunos casos, estos enfoques crean problemas de incompatibilidad para el pre-consumidor en el reciclo de los recortes en la planta y corrientes de reciclo de plásticos para el consumidor final. Las consideraciones ambientales influyen claramente en las tecnologías de envasado actuales y ciertamente continuarán haciéndolo así en el futuro.

65 En los mercados competitivos de hoy en día, todas las innovaciones tecnológicas están impulsadas por una competencia intensa y por consiguiente deben satisfacer las limitaciones de costes y los objetivos de la industria. Los impulsores principales de los costes en el envasado de la actualidad son las materias primas. El valor que la nueva tecnología innovadora aporta al envase tiene que sopesarse contra el coste añadido.

Los polímeros se utilizan como barreras protectoras contra los productos químicos malolientes, nocivos y tóxicos. En los Estados Unidos se producen cada año aproximadamente 60.000 productos químicos y 2.000 productos químicos peligrosos, tal como se considera por el Departamento de Transportes de los Estados Unidos. Más de 4.000 millones de toneladas de estos productos químicos se transportan anualmente. Los trajes HazMat (materiales peligrosos) proporcionan protección para los manipuladores de estos productos químicos. El personal de primer auxilio (es decir, de salvamento del fuego), requiere trajes HazMat para responder a los accidentes industriales que implican los productos químicos arriba mencionados y los debidos a la amenaza de terrorismo, extranjero o doméstico. Tanto las fuerzas de la ley como el ejército utilizan también trajes HazMat en su preparación para el estado de alerta contra ataques químicos.

Breve descripción de la invención

La invención se refiere a nuevas composiciones y estructuras de poliolefinas funcionales que contienen restos de ciclodextrina colgantes en el polímero. El término "polímero funcional" tiene dos significados: (1) un polímero que contiene grupos funcionales (tales como grupos carboxilo, o grupos anhídrido) que hacen reactivo el polímero, o (2) un polímero que realiza una función específica para la cual se produce y se utiliza. La función en el último caso es una función química que permite que los grupos funcionales reactivos del polímero sufran reacciones químicas con especies químicas permeables. Un polímero funcional es "un polímero que exhibe reactividad química especificada". Los grupos funcionales del polímero están ligados a las funciones específicas. Más particularmente, esta invención se refiere a una poliolefina que comprende un producto de reacción de una poliolefina funcionalizada y ciclodextrina en el cual la ciclodextrina está injertada en el polímero funcionalizado.

La composición de polímero de la invención comprende una mezcla de una resina poliolefínica y una resina modificada con ácido carboxílico, en donde una ciclodextrina está unida a dicha resina poliolefínica modificada con ácido y una cantidad eficaz de un metal alcalinotérreo en dicha resina modificada, en donde el compuesto de ciclodextrina está sustancialmente exento de un complejo de inclusión en el poro central de la ciclodextrina. Esta composición es, de acuerdo con la invención, útil para la preparación de películas, fibras, telas no tejidas y telas multiestratificadas.

Para la conversión pueden utilizarse aparatos mezcladores tradicionales. Por el injerto, un grupo funcional tal como la funcionalidad hidroxilo de la ciclodextrina reacciona con un grupo funcional reactivo en el polímero para formar un enlace entre la ciclodextrina y el polímero. En un modo preferido, puede utilizarse un componente anhídrido de la poliolefina funcionalizada para formar un producto de reacción. Por ejemplo, un hidroxilo primario en la ciclodextrina reacciona con un resto de anhídrido maleico en condiciones que convierten sustancialmente todos los grupos anhídrido en un semiéster y un semiácido. En su realización más preferida, los grupos hidroxilo procedentes de la ciclodextrina y un metal o una base inorgánico u orgánica que reacciona con cierta porción del grupo funcional ácido después de la conversión de los grupos anhídrido en un semiéster en el polímero proporcionan un nuevo polímero funcional que compleja/elimina por barrido/absorbe una serie extensa de vapores permeantes malolientes, nocivos o tóxicos. El polímero de la invención puede estar funcionalizado con una base metálica o una ciclodextrina. Tanto el metal como la ciclodextrina tienen actividad en la invención. Algunos de los grupos semiácidos que reaccionan con una base metálica (v.g. bicarbonato de calcio, hidróxido de calcio, etc.) convierten los grupos carboxilo en carboxilatos. Los metales de transición y alcalinotérreos (v.g., metales del Grupo 2) pueden incluir bario, magnesio, calcio, aluminio, y cinc. Además de las bases metálicas, pueden hacerse reaccionar con los grupos ácidos bases orgánicas.

La poliolefina funcionalizada puede contener también un producto de reacción semi-éster de ciclodextrina, y grupos metálicos y/u orgánicos unidos covalentemente a cierta porción de los restos semi-ácidos. Estas series de reacciones crean un polímero anfótero que exhibe reactividad química específica.

Un polímero que incorpora todos los aspectos de la invención proporcionará un mecanismo de atrapamiento trifuncional "activo". Las moléculas orgánicas son complejadas/atrapadas en el poro de la ciclodextrina. Las moléculas básicas (v.g., amoníaco, aminas, etc.) son eliminadas por barrido con los grupos ácidos maleico/succínico del polímero, y las moléculas ácidas (v.g., fórmico, acético, butírico, etc.) son eliminadas por barrido con los grupos básicos del polímero. Por consiguiente, el polímero de la invención puede eliminar por barrido eficientemente una serie de vapores potencialmente peligrosos además de proporcionar una barrera pasiva inespecífica.

De modo totalmente inesperado, se ha encontrado que por dicha conversión es posible cambiar significativamente el transporte de compuestos orgánicos de peso molecular bajo en polímeros poliolefínicos convencionales utilizando ciclodextrinas afines y restos anfóteros. Esta invención es también un proceso para producir el producto de reacción de la poliolefina funcionalizada y la ciclodextrina por injerto en fusión con poliolefina funcionalizada en un aparato habitual de preparación de composiciones formando una composición anfótera compatible ciclodextrina injertada-poliolefina.

Las composiciones de polímero injertado anfóteras, de acuerdo con la presente invención, son útiles en estructuras extrudidas o moldeadas tales como películas delgadas, estratificados, películas semirrígidas y envases rígidos, así como fibras. Por ejemplo, estas estructuras proporcionan propiedades complejantes/de barrido/absorbentes para una capa de sellado en el envasado flexible de alimentos, una capa de contacto con bebidas para envases de cartón y botellas, cierres

de plástico y capas de elementos de sellado para botellas y frascos para salsas, sopas, pudines, alimentos para niños y vino, y polímeros utilizados para fabricar composiciones de fibras, textiles, y no tejidas para pañales desechables. Fibras con vainas bicomponente polietileno/polipropileno funcionalizadas podrían incorporarse en telas multicapa. Además de absorber los olores desagradables, estas fibras podrían absorber vapores potencialmente peligrosos, por ejemplo, en trajes protectores para aplicaciones HazMat industriales, militares, y de policía. La invención proporciona una barrera “activa” en oposición a una barrera “estática”, para gases nocivos o tóxicos.

La invención proporciona una poliolefina que tiene una ciclodextrina injertada para disminuir los problemas de regulación debidos a los grupos activos unidos covalentemente al polímero que eliminan los problemas de seguridad alimentaria relacionados con la migración. La presente invención proporciona un material de barrera activo innovador con mejoras importantes de propiedades y compatibilidad con reducción de fuentes, reciclaje de los desechos en planta y reciclaje por el consumidor final.

La invención constituye una composición compatible ciclodextrina (CD)/poliolefina anfótera por injerto de una ciclodextrina afín no modificada en una poliolefina utilizando procesamiento por extrusión para reducir los costes tanto materiales como de fabricación y reglamentarios y aminorar el impacto sobre el medio ambiente. La invención forma también una barrera de polímero “activa” por la reacción de bases metálicas y/u orgánicas con los grupos funcionales ácidos. Un polímero derivado tanto de la ciclodextrina injertada en una poliolefina como de la reacción entre bases metálicas y/u orgánicas con grupos funcionales ácidos proporciona una trampa molecular tri-funcional. Las moléculas no reactivas pueden ser atrapadas en los poros del poro de la ciclodextrina (sic). Las moléculas básicas pueden ser atrapadas por los grupos ácidos maleico/succínico en el polímero, y las moléculas ácidas pueden ser atrapadas por los grupos metálicos básicos en el polímero. Por tanto, el polímero de la invención puede atrapar vapores nocivos y/o potencialmente peligrosos además de proporcionar una barrera inespecífica.

La invención proporciona también un material poliolefinico comercial que tiene mayor cristalinidad y menor energía superficial para cambiar eficazmente la distribución de los compuestos en contacto directo con el polímero, especialmente compuestos no polares (v.g. alcanos, aromáticos, terpenos y sesquiterpenos).

Breve descripción de las figuras

La Figura 1 ilustra un método de permeación utilizado para medir la eficiencia de la invención.

La Figura 2 es un ejemplo de perfil de permeación estática de volumen cerrado que ilustra la invención.

Descripción detallada de la invención

Resumidamente, la invención comprende una poliolefina unida covalentemente a una CD. La CD puede hacerse reaccionar con una poliolefina funcionalizada. Las poliolefinas con un grupo anhídrido reactivo pueden utilizarse para combinarse covalentemente con CD. Una versión es una modificación o funcionalización de poliolefinas en donde se utiliza un iniciador de tipo peróxido con diversos monómeros polares insaturados para añadir restos químicamente reactivos al polímero. Esto tiene una aplicación importante e inesperada cuando se utiliza en combinación con un grupo de compuestos en esta presente invención conocidos como ciclodextrinas.

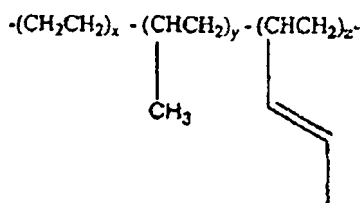
La ciclodextrina (CD) es un oligómero cíclico de α -D-glucosa formado por la acción de ciertas enzimas tales como ciclodextrina-glicotransferasa (CGTasa). Están disponibles comercialmente 3 ciclodextrinas (alfa, beta y gamma) constituidas por 6, 7 y 8 monómeros de glucosa enlazados en posición α -1,4, respectivamente. La configuración molecular tridimensional más estable para estos oligosacáridos es un toroide, presentando las aberturas menor y mayor del toroide grupos hidroxilo primarios y secundarios. El acoplamiento específico de los monómeros de glucosa da a la CD una estructura molecular rígida troncocónica con un hueco interior de un volumen específico.

La funcionalización comercial de las poliolefinas se consigue utilizando rutas en solución, en masa fundida y en estado sólido conocidas en la técnica. El proceso une covalentemente monómeros a polímeros vinílicos o a polímeros poliolefinicos que incluyen copolímeros de olefinas con otros monómeros, tales como monómeros vinílicos, que constituyen predominantemente la porción olefinica. Poliolefinas útiles en esta invención incluyen poli(etileno) o PE, poli(propileno) o PP, poli(etileno-co-propileno) o PEP, etileno-acetato de vinilo o EVA, copolímero etileno/acrilato de metilo, y copolímero etileno/acrilato de etilo. Las poliolefinas pueden estar modificadas funcionalmente con compuestos insaturados tales como anhídridos y ácidos carboxílicos insaturados. Adicionalmente, existen terpolímeros de etileno-acrilato (etil o butil)-anhídrido maleico.

Las poliolefinas funcionalizadas tienen aplicaciones industriales extensas tales como resinas de unión por coextrusión en películas multicapa y botellas para la industria alimentaria, compatibilizadores para polímeros técnicos y resinas de unión para depósitos de combustible de plástico para la industria de la automoción, flexibilización y compatibilización de polímeros exentos de halógeno para cables y para materiales de carga utilizados en la construcción de techos. Poliolefinas funcionalizadas útiles en la presente invención son polietileno y polipropileno maleados (OrevacTM y LotrylTM de ATOFINA, resinas Plexar²¹ de EQUISTAR, resinas Fusabond[®] de DuPont, resinas OPTM

ES 2 350 397 T3

de MÂNAS, y EXXELORTM de Exxon/Mobil), EP, EVA y EPDM funcionalizados (tales como polímeros etileno-propileno-butadieno o etileno-propileno-1,4-hexadieno), copolímeros etileno-octeno, terpolímeros etileno-acrilato de n-butilo-anhídrido maleico, etileno-acrilato de etilo-anhídrido maleico, y análogos. El polímero etileno-propileno-1,4-hexadieno puede representarse como



en donde x, y y z se seleccionan para obtener aproximadamente 70 a 90% en peso de etileno, aproximadamente 10 a 30% en peso de propileno y hasta aproximadamente 5% en peso de 1,4-hexadieno. Los enlaces vacantes se unen a grupos similares, H, o grupos finales.

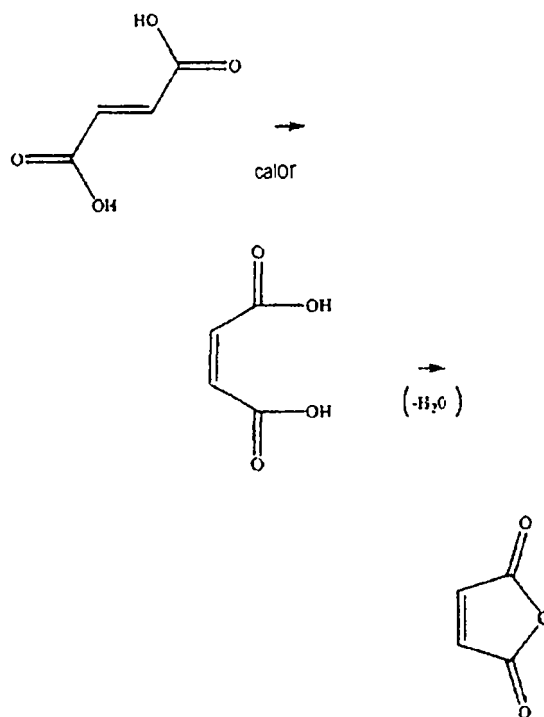
Las composiciones olefínicas de la invención con restos CD colgantes pueden extrudirse, estratificarse o moldearse en una diversidad de películas y hojas útiles, recubrimientos de cierres y cápsulas, estructuras o formas que utilizan tecnología de procesos convencional.

Las composiciones de esta invención pueden prepararse utilizando extrusión reactiva por alimentación de una ciclodextrina seca, o derivado de la misma (< 0,10% de humedad), una poliolefina funcionalizada y opcionalmente una segunda poliolefina, en un extrusor a temperaturas tales que la ciclodextrina reacciona con la poliolefina funcionalizada a medida que el polímero fundido y la ciclodextrina son transportados a lo largo del extrusor para formar un producto de reacción que contiene, por ejemplo, un grupo éster que une covalentemente la ciclodextrina a la poliolefina. La relación de poliolefina funcionalizada a poliolefina no funcionalizada puede ajustarse para una aplicación y un proceso de conversión específicos. La presente invención está dirigida a un producto de reacción estequiométrico de una ciclodextrina de un agente enlazador de injerto (a saber, un anhídrido), que da como resultado un polímero modificado adecuado especialmente como mezcla madre que puede diluirse subsiguientemente con uno o más polímeros termoplásticos y elastómeros termoplásticos no funcionalizados en una relación en peso de una (1) parte de la composición de la mezcla madre a diez (10) hasta veinte (20) partes de polímero no funcionalizado. Dicho de otro modo, la mezcla de polímero y mezcla madre, o polímero funcionalizado, después de la mezcladura puede contener aproximadamente 0,001 a 10% en peso de la base o polímero funcionalizado con CD; en ciertas aplicaciones, el polímero puede contener aproximadamente 0,002 a 8% en peso de la base o material funcionalizado con CD, aproximadamente 0,002 a 5% en peso de la base o material funcionalizado con CD o aproximadamente 0,002 a 2% en peso de la base o material funcionalizado con CD. La mezcla de polímero y mezcla madre, o polímero funcionalizado, utilizando únicamente la base metálica, puede contener después de la mezcladura, aproximadamente 0,001 a 1% en peso del polímero funcionalizado con la base; en ciertas aplicaciones el polímero puede contener aproximadamente 0,002 a 8% en peso del material funcionalizado con la base, aproximadamente 0,002 a 5% en peso del material funcionalizado con la base o aproximadamente 0,002 a 2% en peso del material funcionalizado con la base.

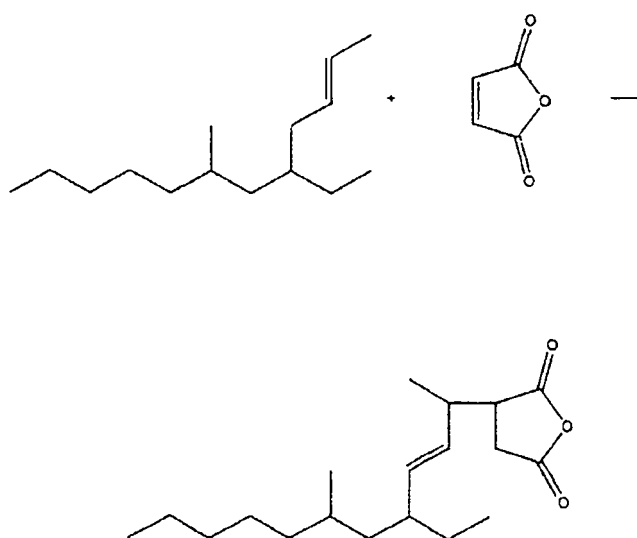
Un material funcionalizado con ácido maleico, ácido fumárico o anhídrido maleico es útil para unir CD o base a la poliolefina. La relación estequiométrica para el injerto en fusión se calcula sobre la base de 1 mol-gramo (peso fórmula-gramo) donde uno (1) mol-gramo de base o CD (α , β o γ) es equivalente a un (1) mol-gramo del anhídrido y el resto de ácido carboxílico injertado.

ES 2 350 397 T3

Puede utilizarse ácido fumárico como el agente de injerto por reordenamiento y deshidratación del ácido fumárico como se muestra:

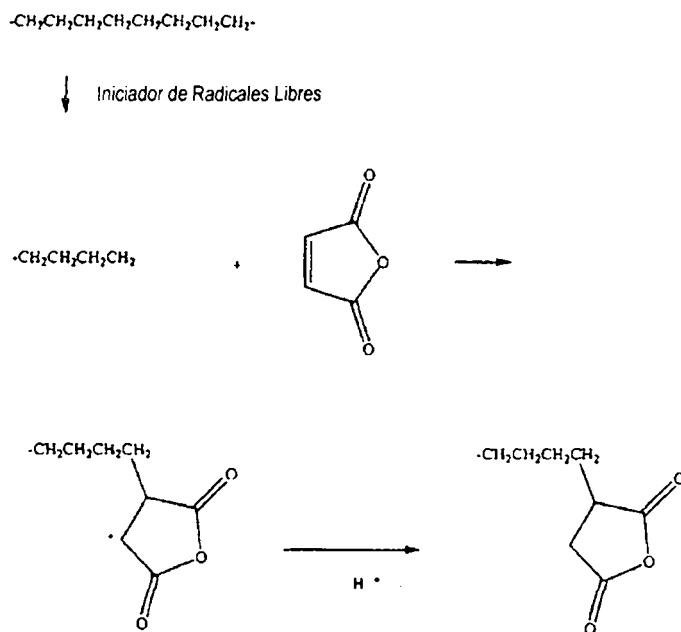


El anhídrido maleico puede injertarse en el polímero olefínico utilizando una reacción de "eno", en la cual el carácter olefínico del polímero reacciona con anhídrido maleico para añadir el anhídrido a la cadena de polímero, ilustrándose la reacción en la estructura modelo como sigue:



ES 2 350 397 T3

El anhídrido maleico puede injertarse en el polímero olefínico utilizando una reacción de radicales libres por escisión de la poliolefina formando un radical libre que puede combinarse con anhídrido maleico para formar el anhídrido injertado, ilustrándose el mecanismo de radicales libres como sigue:



dando como resultado un material injertado. La reacción puede tener lugar en un carbono insaturado de la cadena principal o en un carbono insaturado en un grupo colgante de la cadena principal del polímero.

La composición de inventiva puede procesarse por cualquiera de los procesos convencionales de mezcla o preparación de composiciones conocidos para mezclar material particulado en el polímero en las técnicas de procesamiento de termoplásticos. El proceso de injerto con CD de la presente invención se lleva a cabo en cualquier mezclador por lotes convencional, extrusor de tornillos gemelos o de un solo tornillo capaz de fundir y mezclar homogéneamente los componentes del proceso para producir una CD unida covalentemente. La reacción de injerto se lleva a cabo convenientemente en el extrusor o mezclador de la invención. El preparador de las composiciones de tornillos gemelos preferido está configurado con segmentos de barril múltiples para composición aditiva en línea y desvolatilización opcional. Un alimentador, preferiblemente un alimentador gravimétrico, se utiliza para alimentar la poliolefina funcionalizada en la zona del primer barril del extrusor. Un segundo alimentador aditivo, sea gravimétrico o volumétrico, se utiliza para alimentar la ciclodextrina seca en la zona del primer barril. Debe tenerse cuidado durante el proceso de preparación de las composiciones a fin de prevenir la sorción de humedad atmosférica por la CD. El preparador de las composiciones de tornillos gemelos está provisto de dos secciones de amasado. Las secciones de amasado están separadas a lo largo del tornillo de tal modo que la primera sección de amasado funde la resina y la mezcla, y la segunda sección de amasado permite la mezcladura dispersiva con un cizallamiento mínimo de la resina. La sección de transporte en la primera zona tiene un paso de elemento creciente seguido por elementos de tornillo dispersivos. A continuación de la sección dispersiva, se utiliza una sección corta para transportar la masa fundida sin aumento de temperatura y aguas arriba de los elementos de mezcla distributivos se alimenta gravimétricamente una mezcla madre termoplástica que contiene una base metálica o una base orgánica. Puede alimentarse gravimétricamente en este punto un polímero diluyente para ajustar la concentración del contenido de polímero funcional de la mezcla madre. Después de la segunda sección de mezcladura distributiva, la composición sale del preparador de composiciones. La resina puede desvolatilizarse por aplicación de vacío en un segmento de barril aguas abajo antes de bombear la resina a través de una matriz de cordón. Los cordones de polímero fundidos se pasan a un baño de agua y se realizan dos limpiezas con aire antes de entrar en la cortadora de cordones. El objetivo del paso de preparación de la composición es minimizar la introducción de humedad y asegurar al mismo tiempo una alimentación consistente de la ciclodextrina con dispersión satisfactoria en la resina funcionalizada.

En la presente invención, en la preparación de una mezcla madre poliolefina funcionalizada/CD, es importante la utilización de un material de ciclodextrina que tenga un contenido de humedad reducido o bajo. Cuando se produce una composición de mezcla madre, la misma puede capturar algo de agua contenida en el baño de agua y puede

requerir secado en un lecho fluidizado con aire caliente, un horno de aire o un horno de vacío antes de utilizarla en un proceso de conversión. El proceso de aguas abajo, así como la aplicación, dictan el contenido residual de humedad de la mezcla madre. Después que se compuesto la mezcla madre, el contenido de humedad de la CD puede modificarse para satisfacer diversos aspectos de la invención. Sorprendentemente, las propiedades de barrera de un material constituido por una mezcla madre poliolefina funcionalizada/CD diluida en material matriz virgen no se maximizan si se utiliza material de ciclodextrina seco. La ausencia de humedad en la ciclodextrina conduce a una mayor complejación de las impurezas residuales inherentes en todas las resinas termoplásticas. La presencia de algo de humedad en la ciclodextrina reduce la complejación durante la preparación de la composición y los pasos del procesamiento de conversión. Niveles de humedad en la ciclodextrina comprendidos entre 0,5% y 2% en la mezcla madre minimizarán o evitarán sustancialmente por regla general la complejación de las impurezas residuales de la resina. Adicionalmente, estos niveles de humedad en la ciclodextrina no afectan desfavorablemente a la morfología del polímero ni causan otros efectos adversos para la barrera tales como picaduras de la matriz, huecos microscópicos, etc. La presencia de algo de humedad en la ciclodextrina no impide o reduce la formación de complejos de inclusión con los permeantes que se difunden.

El injerto químico de las moléculas de CD en los polímeros poliolefínicos funcionalizados produce económicamente una estructura de barrera o barrera selectiva con propiedades adaptables basadas en el tamaño de poro de la CD (α , β , γ), tanto si la CD está modificada como si no lo está, y la concentración de la CD injertada en el polímero acabado. Estas propiedades singulares incluyen reducción del transporte de impurezas de peso molecular bajo inherentes en los polímeros, mejora de las propiedades intrínsecas de barrera del polímero para vapores orgánicos, cambio de la energía superficial del polímero y por consiguiente cambio del reparto de grupos orgánicos polares y no polares en la interfaz, y aumento de la cristalinidad del polímero, característica del polímero especialmente importante en los polímeros olefínicos. Estas mejoras de propiedades aportan valor significativamente a las resinas que son mercancías comerciales. Estas mejoras aportan ventajas adicionales no alcanzables con los derivados de ciclodextrina compatibles - grupos colgantes o sustituyentes que hacen el material de la CD compatible con el polímero termoplástico - conocidos en la técnica (patentes US números 5492947, 5603974, 5837339 y 5928745) que consiguen también migrantes reducidos y propiedades de barrera. Los presentes nuevos polímeros injertados con CD reúnen ventajas adicionales que incluyen cambios importantes en la energía superficial del polímero, cristalinidad del polímero incrementada, costes de implementación significativamente más bajos, menores problemas reglamentarios de seguridad y, en algunos casos, un polímero de barrera "más verde", más sensible ambiental y socialmente.

Para esta invención, una CD compatible significa que el material de CD contiene al menos un grupo colgante capaz de reaccionar con una poliolefina funcionalizada con anhídrido. Adicionalmente, el material de la CD puede estar dispersado uniformemente en la poliolefina funcionalizada fundida, puede residir en el polímero sin reducciones en las propiedades intrínsecas de barrera de la poliolefina, y puede retener la capacidad para atrapar o complejar permeantes difusivos o impurezas migratorias del polímero, y puede cambiar la energía superficial del polímero, repartir las moléculas orgánicas y mejorar la cristalinidad del polímero.

Se ha encontrado que la CD incompatible con poliolefinas, como α , β y γ -CD sin modificar, puede dispersarse en poliolefinas funcionalizadas, unirse covalentemente a la poliolefina funcionalizada formando una composición compatible sin descomposición de la CD no modificada durante la preparación de la composición o durante los pasos de conversión subsiguientes. Adicionalmente, se ha encontrado que las poliolefinas funcionalizadas con CD no modificada unida covalentemente no causan fractura en fusión por inspección visual del extrudato. Por último, se ha demostrado que el extrudato poliolefínico examinado en sección transversal por microscopía óptica está exento de aglomerados de CD.

Ciclodextrina

La ciclodextrina es un oligosacárido cíclico constituido por al menos seis unidades de glucopiranosas unidas por enlaces α (1 $\rightarrow$ 4). Aunque se conocen ciclodextrinas con hasta 12 residuos de glucosa, los tres homólogos más comunes (ciclodextrina α , ciclodextrina β y ciclodextrina γ) tienen 6, 7 y 8 residuos.

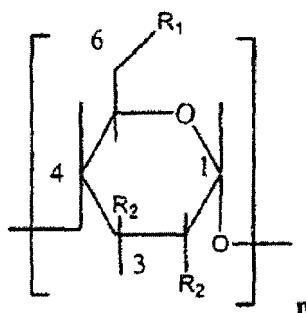
La ciclodextrina se produce comercialmente por una síntesis enzimática muy selectiva. Las mismas están constituidas por seis, siete u ocho monómeros de glucosa dispuestos en un anillo en forma de donut, que se designan respectivamente como α , β o γ -ciclodextrina (véanse las FIGS. 1A, 1B y 1C, respectivamente). El acoplamiento específico de los monómeros de glucosa confiere a la ciclodextrina una estructura molecular rígida troncocónica, con un hueco interior de cierto volumen específico. Esta cavidad interna, que es lipófila, es atractiva para los materiales hidrocarbonados cuando se compara con el exterior y es una característica estructural fundamental de la ciclodextrina por proporcionar la capacidad para complejar moléculas (v.g. aromáticos, alcoholes, haluros y haluros de hidrógeno, ácidos carboxílicos y sus ésteres, etc.). La molécula complejada debe satisfacer el criterio de tamaño de adaptación al menos parcial a la cavidad interna de la ciclodextrina, dando como resultado un complejo de inclusión.

ES 2 350 397 T3

PROPIEDADES TÍPICAS DE LA CICLODEXTRINA

PROPIEDADES DE LA CD	α -CD	β -CD	γ -CD
Grado de polimerización (n=)	6	7	8
Tamaño molecular (Å)			
diámetro interior	5,7	7,8	9,5
diámetro exterior	13,7	15,3	16,9
altura	7,0	7,0	7,0
Rotación específica [α] ²⁵ _D	+150,5	+162,5	+177,4
Color del complejo con yodo	Azul	Amarillo	
Amarillento (sic)			Pardo (sic)
Solubilidad en agua destilada			
(g/100 ml) 25°C	14,50	1,85	23,20

El anillo de oligosacárido forma un toro, como un cono truncado, estando situados los grupos hidroxilo primarios de cada residuo de glucosa en un extremo estrecho del toro. Los grupos hidroxilo secundarios de la glucopiranososa están localizados en el extremo ancho. La molécula originaria de ciclodextrina, y sus derivados útiles, pueden representarse por la fórmula siguiente (los carbonos del anillo llevan la numeración convencional) en la cual los enlaces vacantes representan el resto de la molécula cíclica:



en donde R_1 y R_2 son hidroxilo primario o secundario como se muestra.

El tamaño de la cavidad interna de la CD (es decir, α , β , γ) debe tenerse en cuenta y la modificación de los grupos funcionales tiene que ser adecuada para cambiar el polímero a granel deseado y las características superficiales del polímero además de formar un complejo de inclusión con las materias volátiles o impurezas diana. Para conseguir un resultado específico, puede ser necesario más de un tamaño de cavidad y grupo funcional.

De acuerdo con la presente invención, la ciclodextrina es un compuesto esencialmente exento de un complejo de inclusión. Para esta invención, el término "sustancialmente exento de un complejo de inclusión" significa que la cantidad de material CD dispersado en el polímero a granel contiene una gran fracción que tiene CD exenta de un contaminante del polímero en el poro central del anillo de la ciclodextrina (véase Fig. 1A). El poro central se utiliza

como localización de fijación para los permeantes. Una vez utilizado, el poro central puede adquirir un permeante u otro compuesto de inclusión, pero puede ocurrir cierta complejación durante la fabricación. Dicha complejación puede ocurrir a medida que las impurezas del polímero residuales y los materiales de degradación convierten el compuesto de inclusión en el complejo de inclusión con CD.

Las moléculas de CD tienen disponible para reacción con una poliolefina funcionalizada el hidroxilo primario de la posición 6 del resto de glucosa, y en el hidroxilo secundario en las posiciones 2 y 3. Debido a la geometría de la molécula de CD, y la química de los sustituyentes del anillo, todos los grupos hidroxilo no son iguales en reactividad. Sin embargo, con cuidado y condiciones de reacción eficaces, la molécula de CD seca puede hacerse reaccionar para obtener CD injertada. La CD con sustituyentes seleccionados, es decir sustituidos únicamente en el hidroxilo primario o sustituidos selectivamente sólo en uno o ambos grupos hidroxilo secundarios, puede injertarse también en caso deseado. La síntesis dirigida de una molécula derivatizada con dos sustituyentes diferentes o tres sustituyentes diferentes es también posible. Estos sustituyentes pueden estar localizados aleatoriamente o dirigidos a un hidroxilo específico. Adicionalmente, los derivados CD-alcohol (v.g. hidroxietilo e hidroxipropilo) y aminoderivados pueden hacerse reaccionar para producir una CD injertada.

El esquema preparatorio preferido para producir un material de poliolefina-CD injertado que tiene compatibilidad con la resina poliolefínica implica reacciones en los hidroxilos primarios o secundarios de la molécula CD. Se entiende que una funcionalidad hidroxilo de la CD reacciona con el componente anhídrido o epóxido de la poliolefina funcionalizada para formar un producto de reacción. La formación de un enlace éster o éter en los hidroxilos primarios o secundarios del anillo de la molécula CD implica reacciones bien conocidas. Adicionalmente, CD que tienen menos que la totalidad de los hidroxilos primarios disponibles sustituidos con grupos derivados pueden injertarse con uno o más del resto de los hidroxilos disponibles. Los grupos -OH primarios de la molécula de ciclodextrina reaccionan más fácilmente que los grupos secundarios. Sin embargo, la molécula puede estar sustituida prácticamente en cualquier posición para formar composiciones útiles. En términos generales, se ha encontrado que pueden utilizarse en la molécula una extensa gama de restos sustituyentes colgantes. Estas moléculas de ciclodextrina derivatizadas pueden incluir ciclodextrina alquilada, hidrocárbil-aminociclodextrina, y otras. El resto sustituyente tiene que incluir una región que proporcione compatibilidad al material derivatizado.

Los aminoderivados y otros azidoderivados de ciclodextrina que tienen restos que contienen polímeros termoplásticos colgantes pueden utilizarse en la hoja, película o envase de la invención. La molécula de ciclodextrina derivatizada con sulfonilo puede utilizarse para generar el aminoderivado de la molécula de ciclodextrina sustituida con grupo sulfonilo por desplazamiento nucleófilo del grupo sulfonato por un ion azido (N_3^{-1}). Los azidoderivados se convierten subsiguientemente en aminocompuestos sustituidos por reducción. Dichos derivados pueden fabricarse en grupos amino simétricos sustituidos (los derivados con dos o más grupos amino o azido dispuestos simétricamente en el esqueleto de la ciclodextrina o como una molécula de ciclodextrina sustituida simétricamente derivatizada con amina o azida. Debido a la reacción nucleofílica de desplazamiento que produce los grupos que contienen nitrógeno, el grupo hidroxilo primario en el átomo de carbono 6 es el sitio más probable para introducción de un grupo que contenga nitrógeno. Ejemplos de grupos que contienen nitrógeno que pueden ser útiles en la invención incluyen grupos acetilamino (-NHAc), alquilamino con inclusión de metilamino, etilamino, butilamino, isobutilamino, isopropilamino, hexilamino, y otros sustituyentes alquilamino. Los sustituyentes amino o alquilamino pueden ser reactivos ulteriormente con otros compuestos que reaccionan con el átomo de nitrógeno para derivatizar ulteriormente el grupo amina. Otros sustituyentes posibles que contienen nitrógeno incluyen dialquilamino tales como dimetilamino, dietilamino, piperidino y piperizino.

La molécula de ciclodextrina puede estar sustituida con núcleos heterocíclicos que incluyen grupos imidazol colgantes, histidina, grupos imidazol, y grupos piridino y piridino sustituido.

Los derivados de ciclodextrina pueden modificarse con grupos funcionales que contienen azufre para introducir sustituyentes compatibilizadores en la ciclodextrina. Los grupos que contienen azufre fabricados sobre la base de la química del sulfhidrilo pueden utilizarse para derivatizar la ciclodextrina. Tales grupos que contienen azufre incluyen hidroxietiltio (-S-CH₂CH₂OH), imidazolilmetiltio, aminoalquiltio y otros.

Aplicaciones y Usos

Los conceptos de envasado de alimentos establecidos hace mucho tiempo están limitados en su capacidad para prolongar la vida útil de los productos alimenticios. Los conceptos innovadores de envasado de alimentos de la presente invención interaccionan con el ambiente interno del envase y responden cambiando sus propiedades para mantener, ajustar o mejorar la atmósfera del espacio específico de cabeza del envase o minimizar la pérdida de aroma del alimento en el envase por "captura de materias extrañas" (es decir, captura de componentes volátiles por el material polímero del envase procedentes del alimento) aumentando con ello la calidad del producto y prolongando la vida útil. El grupo más notable de tecnologías en uso actualmente para controlar el oxígeno del espacio de cabeza del envase es el de los agentes de barrido de oxígeno.

Los envases multicapa o envases compuestos, con inclusión de las cajas de cartón con cierre en gablete, están basados en capas esenciales de plástico que aportan resistencia, barrera frente a otros materiales en la estructura, y susceptibilidad de sellado. A modo de ejemplo, cajas de cartón con cierre en gablete para leche y zumos se describen

específicamente en las patentes U.S. Núms. 5.816.487, 5.508.075, 5.616.353, 6.193.827 y 6.372.317 como envases herméticos para líquidos. Si bien estos envases de cartón familiares con cierre en gablete se han utilizado extensamente en los Estados Unidos para contener zumos, los mismos están asociados con ciertos problemas. El arranque por las capas de poliolefina más internas o capas de sellado que están en contacto con los alimentos de compuestos orgánicos de aromas y sabores volátiles de bajo peso molecular del alimento pasándolos al polímero, basándose en el mecanismo de la adsorción, ha sido y continúa siendo objeto de considerable atención y preocupación. La adsorción puede dar como resultado la pérdida de materias volátiles de aromas y sabores asociadas con la calidad del producto. Los polímeros con funcionalidad anhídrido modificados con ciclodextrina abordan eficazmente los problemas relacionados con barrera orgánica pobre, carácter hidrófobo de la superficie, y arranque de aromas de los alimentos con respecto a las mezclas de poliolefina convencionales. La invención descrita en esta memoria es particularmente útil para envases contruidos a partir de estratificados que tienen una superficie interna termosellable de contacto con el alimento que permite una retención importante de los aromas en los zumos de frutas contenidos en ellos durante toda la vida útil del producto.

En un envase de alimentos diseñado adecuadamente, los polímeros deberían sorber una cantidad mínima de los sabores críticos además de cumplir todos los restantes requisitos de comportamiento. La pérdida de aroma debida a adsorción en el polímero del envase está admitida generalmente como perjudicial para la calidad del producto. En contraste, la industria de los zumos de frutas ha diseñado envases de líquidos para aprovechar la ventaja de las pérdidas de adsorción, esforzándose en eliminar los precursores de aromas desagradables. La presente invención se refiere al uso de la capa de polímero del envase en contacto con el alimento, como se ilustra en el ejemplo de los zumos, para eliminar selectivamente olores residuales indeseables de los alimentos envasados al tiempo que minimiza la pérdida de compuestos aromatizantes importantes. La capa de contacto del envase con el alimento puede estar contruida de polímeros funcionalizados con anhídrido modificados con ciclodextrina para abordar eficazmente los problemas relacionados con la deficiente barrera aroma orgánico/sabor, captura indeseable del sabor del alimento, y eliminación de los olores/aromas ofensivos del interior de los envases de alimentos producidos por oxidación de lípidos, hidrólisis de lípidos y descomposición proteína/aminoácido del alimento envasado. Estas mejoras activas de los polímeros de envasado son significativas con respecto a las poliolefinas convencionales y pueden mejorar considerablemente el gusto del alimento durante toda la vida útil del producto.

Los estratificados de envasado han sido utilizados desde hace muchos años para envasado de productos alimenticios. Un envase muy conocido y utilizado es una estructura basada en cartón, que está recubierta con diversos materiales de barrera y selladores. La capa de contacto para el envase de alimentos de la presente invención es termosellable, proporcionando así una estructura de barrera útil para convertir un material de stock en cajas de cartón y envases similares de contención de alimentos que requieren termosellado. La estructura de barrera de la presente invención es particularmente útil en el envasado de zumo de naranja y productos cítricos similares. Los polímeros funcionalizados con anhídrido modificados con ciclodextrina conducen a la interacción interfacial mejorada de los polímeros poliolefinicos convencionales tal como cambio de los coeficientes de reparto, los coeficientes de solubilidad del polímero debidos a hidrofobicidad, mayor cristalinidad, y aporte de una función selectiva como agente de barrido.

A medida que ha avanzado la industria de los plásticos, ha desarrollado numerosas aplicaciones para envasado de alimentos especiales. Un gran número de estructuras monocapa y multicapa están disponibles para almacenar productos líquidos o sólidos, alimenticios o no alimenticios. Continúa existiendo necesidad de un envase de alta eficiencia y de valor añadido que sea capaz de mantener o mejorar un ambiente interno específico en el envase para asegurar calidad, seguridad y vida útil mejoradas al tiempo que consigue este objetivo con películas progresivamente más finas y transparentes. Los métodos actuales de envasado con barrera de oxígeno baja no eliminan todas las reacciones químicas deteriorantes producidas por los alimentos almacenados o el envase, por lo que continúan produciéndose en cantidades traza subproductos químicos indeseables tales como contaminantes del olor y el gusto, y éstas son retenidas eficazmente en el espacio de cabeza del envase readsorbidas por el producto, reduciendo la calidad de sabor y la vida útil del producto. Cuando la relación (proporción) o la concentración total de estos compuestos se desvía demasiado de los valores normales, los mismos contribuyen a un sabor desagradable del alimento.

Los alimentos con nivel de humedad bajo e intermedio comprenden una gran parte de los alimentos estables al almacenamiento tales como cereales, galletas saladas y dulces, tentempiés salados, etc. Los mismos contienen grasa, proteína, almidones y están sujetos a muchas reacciones químicas deteriorantes. Los cambios químicos más importantes están asociados con reacciones hidrolíticas, acción enzimática, reacciones oxidantes, particularmente oxidación de lípidos, que altera el sabor de muchos alimentos que contienen lípidos, y tostado no enzimático. Los compuestos químicos conocidos por estas reacciones varían ampliamente en sus propiedades químicas y físicas. Los mismos varían también en su impacto sobre el sabor. Algunos son responsables de aromas agradables, en tanto que otros producen olores y sabores ofensivos, causando a menudo problemas importantes en el almacenamiento de los alimentos. Así, la eliminación de la totalidad de estos compuestos causará atenuación del sabor o eliminación de algunos y no de otros, lo que causará un desequilibrio de sabores - un alimento con sabor defectuoso.

En los cereales del desayuno, por ejemplo, estudios acelerados de vida útil utilizando temperatura elevada y humedad baja producen cierto número de compuestos químicos deteriorantes. Las ciclodextrinas pueden minimizar la acumulación en el espacio de cabeza de compuestos de familias químicas volátiles (es decir, aromáticos, alcanos, alquenos y cetonas) además de aldehídos que no pueden ser eliminados por los antioxidantes tradicionales, y agentes de barrido de oxígeno y aldehídos. Las ciclodextrinas pueden atrapar hidroperóxidos y otros compuestos que se producen

por oxidación del polímero sellador durante la extrusión y se sabe que son perjudiciales para la calidad del sabor. Adicionalmente, la CD/poliolefina injertada puede distribuir selectivamente los compuestos indeseables de sabor desagradable específicos del espacio de cabeza que rodea el alimento almacenado en la capa de polímero sellador sin afectar significativamente los sabores deseables preferidos y evitando con ello la debilitación del sabor. El poro de la CD es una trampa eficaz para un amplio espectro de olores indeseables que se sabe causan defectos de sabor en los alimentos envasados.

Una gran proporción de frutas frescas, hortalizas y flores cortadas cosechadas se pierden debido al deterioro resultante de niveles incrementados de etileno gaseoso en el espacio de cabeza del envase. Una de las vías para retardar la maduración de las frutas y hortalizas y la calidad de las flores frescas consiste en reducir el etileno gaseoso generado. La capacidad de absorción de etileno de una película de LDPE puede aumentarse disponiendo una capa interna delgada de contacto con un LDPE funcionalizado y ciclodextrina. Los polímeros injertados con ciclodextrina pueden utilizarse como la capa de contacto con el alimento en una estructura multicapa para prolongar la vida útil del producto por reducción del etileno gaseoso en el espacio de cabeza que rodea el producto y mantenimiento de la humedad apropiada (generalmente mayor que 80% HR), con lo que no tendrán lugar el marchitamiento y el arrugado indeseables. Si el producto se sella con una película impermeable, los niveles de O₂ en el espacio de cabeza descenderán a niveles bajos en los cuales tiene lugar una respiración anaerobia formando compuestos de olor y sabor indeseables tales como etanol, acetaldehído y ácidos orgánicos. La ventaja del injerto de ciclodextrina en la poliolefina es que puede utilizarse una concentración elevada de CD en la capa de piel del LDPE mejorando la distribución del etileno gaseoso y otros precursores organolépticos del espacio de cabeza sin degradar las propiedades intrínsecas de barrera de la olefina para la humedad y los gases.

Los elementos de sellado para bebidas y las envolturas de cierre de las cápsulas roscadas de plástico contienen por regla general uno o más de los materiales termoplásticos siguientes: polietileno de baja densidad y polietileno lineal de baja densidad (LDPE y LLDPE), polietileno de alta densidad (HDPE), polipropileno (PP), etileno-acetato de vinilo (EVA), poli(cloruro de vinilo) (PVC) y poli(cloruro de vinilideno) (PVDC). Materiales de recubrimiento que ejercen de barrera alta son usualmente composiciones mixtas que contienen un termoplástico (típicamente una olefina), y dispersados en el termoplástico se encuentran materiales elastómeros (típicamente un caucho de butilo, un caucho estireno-butadieno o un caucho acrílico) formando una composición de material termoplástico-elastómero. Estas composiciones termoplásticas se fabrican en formas que permiten que las mismas funcionen como elemento de cierre para una bolsa, frasco o botella vertical de metal, vidrio o plástico. Las envolturas de cierre de plástico con cierre roscado utilizadas para cierre hermético de bebidas carbonatadas no alcohólicas, aguas carbonatadas, etc. contienen un sistema de dos componentes que comprende una envoltura de cierre roscado de PP y un recubrimiento monocapa producido usualmente a partir de LDPE y EVA para proporcionar un sellado positivo. Las envolturas de cierre para bebidas no carbonatadas (v.g., agua sin gas) se fabrican a partir de PP como una sola pieza que funciona a la vez como cierre roscado y recubrimiento. Las cápsulas de cierre y composiciones de recubrimiento contienen cierto número de aditivos de eficiencia adicionales - lubricantes, antiestáticos, plastificantes, estabilizadores térmicos, antioxidantes y pigmentos. Un aditivo en particular, un lubricante polímero común denominado erucamida, mejora las propiedades de fluidez en fusión y reduce la adherencia del recubrimiento y la cápsula a la botella por reducción del par de torsión de liberación. Los aditivos, que funcionan en la superficie del polímero, son tradicionalmente migratorios y la migración ocurre a lo largo del tiempo. La superficie de las cápsulas de polímero y recubrimientos del envase pueden llegar a convertirse en fuentes de precursores químicos susceptibles de ozonólisis del ozono residual.

La ozonización se utiliza comúnmente en todo el mundo para desinfectar el agua potable almacenada en botellas. El ozono residual, típicamente niveles de ppb (partes por mil millones) se mantiene en el agua después del embotellado. El ozono reacciona con los compuestos insaturados formando ozónidos orgánicos inestables, que se descomponen rápidamente en compuestos oxigenados, tales como aldehídos, cetonas, y peróxidos, o reaccionan rápidamente con los agentes oxidantes o reductores. Los enlaces químicos insaturados en la erucamida y las oleamidas, que migran a la superficie del polímero de cierre y en menor proporción en monómeros y oligómeros olefínicos insaturados expuestos en la superficie, produciendo (sic) un defecto organoléptico descrito a menudo como un gusto de "plástico". El gusto residual de plástico puede asociarse con la presencia de niveles de partes por mil millones (ppb) de compuestos organolépticos de bajo umbral para los humanos, particularmente aldehídos C₁₋₃₀ tales como hexanal, heptanal, octanal, nonanal y decanal. Las materias volátiles organolépticas residuales, que se producen por la oxidación química causada por el ozono o por termo-oxidación o foto-oxidación del revestimiento o el cierre, pueden ser complejados eficazmente por dispersión de una composición poliolefina funcionalizada/CD dentro de la composición de revestimiento o cierre, evitando su migración a la bebida. La presente invención se refiere a composiciones de revestimiento y cápsulas de envases para retención de un alimento, bebida o producto farmacéutico que contienen ciclodextrina injertada a fin de reducir la entrada de sustancias organolépticas permeantes migratorios de gusto y olor residuales, mejorando con ello el gusto del producto almacenado.

Las fibras utilizadas en la presente invención pueden ser cualesquiera fibras poliolefínicas conocidas en la técnica. Las fibras semejantes a hebras utilizadas en la invención son una composición que comprende una poliolefina funcionalizada y CD injertada y poliolefina, y se utilizan para construir una tela no tejida constituida por una o más fibras solapantes o interconectadas de manera no tejida. Las fibras pueden encontrarse en la forma de un filamento largo producido por procesos de hilado en fusión o soplado en fusión. Cualesquiera fibras de poliolefina no tejidas conocidas en la técnica pueden utilizarse en la presente invención. Las telas no tejidas pueden utilizarse para construir vendajes, pañales desechables y productos para incontinencia, que tienen un sistema mejorado de control de los olo-

res a fin de reducir o eliminar los olores desagradables causados por los fluidos corporales, tales como sangre, orina, menstruado, y análogos. La poliolefina funcionalizada y la CD injertada se distribuye homogéneamente en toda la fibra permitiendo que los compuestos de olor desagradable sean absorbidos en la fibra y se difundan luego al núcleo de la fibra donde los mismos son complejados o atrapados eficazmente por la CD en toda la fibra impidiendo su detección por el olfato. La tela no tejida producida a partir de poliolefina funcionalizada y CD injertada cambia no sólo las propiedades humectantes de las fibras sino que absorbe eficazmente los olores desagradables y reduce la detección olfativa.

Las fibras recubiertas podrían comprender también la capa externa de una tela multicapa. Una aplicación es un traje HazMat. Las fibras recubiertas pueden ser una barrera activa para vapores nocivos. Además de no permitir que los gases atraviesen la tela, la capa externa puede retener algunas moléculas. Las moléculas polares pueden quedar atrapadas en los anillos de la ciclodextrina injertados en el polímero. Los grupos ácidos y básicos en la superficie del polímero pueden ser trampas para moléculas ácidas y básicas, respectivamente, en la superficie del polímero. Esta es una línea de protección adicional, en lugar de ser sólo una barrera estática.

La presente invención está dirigida a un proceso por el cual se producen polímeros con funcionalidad anhídrido mejorados, muy particularmente, poliolefinas injertadas con anhídrido maleico. Para la mejora, el polímero funcionalizado con anhídrido se modifica por reacción con una CD en condiciones que pueden convertir la totalidad, en caso necesario, o una porción de los grupos anhídrido en el semiestér correspondiente. Si bien es conocido el injerto de diésteres y semiésteres de ácidos dicarboxílicos o sus anhídridos, tales como ácido maleico o anhídrido maleico, en diversos sustratos polímeros, las composiciones de polímeros poliolefinicos contenidas por injerto de CD sobre una poliolefina funcionalizada exhiben un aumento sustancial en cristalinidad y mejoran la interacción interfacial de los polímeros poliolefinicos convencionales cambiando por ejemplo los coeficientes de reparto, la energía superficial debida a la hidrofobicidad, mejoran la barrera de polímero, y proporcionan una función selectiva de agente de barrido. Los polímeros injertados con ciclodextrina pueden utilizarse en diversas estructuras o tipos de envases para alimentos a fin de prolongar la vida útil del producto, en fibras para reducir los olores desagradables, y como barrera para los permeantes orgánicos en una diversidad de aplicaciones.

Composición de la Mezcla Madre de Alfa-Ciclodextrina

Un extrusor mezclador con barriles segmentados (7 segmentos) corrotatorios (Haake, roscado de 24 mm con una relación L/D 28:1) estaba configurado con dos aberturas de alimentación. Una abertura de alimentación está localizada en la zona 1 y la otra en la zona 3. La configuración de la rosca tenía dos secciones de mezcla localizadas en la zona 2 y en la zona 4 aguas abajo de las zonas de alimentación. La sección de mezcla en la zona 2 estaba constituida por ocho elementos mezcladores compensados seguidos por un elemento de semi-inversión. La sección de mezcla de la zona 4 estaba constituida por ocho elementos mezcladores compensados. En la zona 5 estaba localizada una puerta de vacío. El último segmento de barril estaba provisto de una matriz de cordones estándar con 3 orificios de 3 mm.

La alfa-ciclodextrina (Wacker BioChem) se secó a 115°C durante 72 horas. La alfa-ciclodextrina secada y el copolímero anhídrido maleico/polipropileno (DuPont Fusabond P MD-353D) que tenían una tasa de fluidez en fusión (190°C/2,16 kg) de 450 g/10 min se alimentaron a la primera zona de alimentación usando alimentadores volumétricos calibrados. La segunda resina, homopolímero de polipropileno (ExxonMobile PP3546G) que tenía una tasa de fluidez en fusión (230°C/2,16 kg) de 1200 g/10 min se alimentó a la segunda zona de alimentación utilizando un tercer alimentador volumétrico. La tasa de salida era 17 libras por hora (7,7 kg/h). La velocidad del tornillo era 225 rpm, la temperatura de fusión era 184°C. Una vez abandonada la matriz, el extrudato pasó a través de un baño de agua y se redujo a pelets.

TABLA 1

Formación de la mezcla madre de alfa-ciclodextrina

Formación de la mezcla madre	
Alfa-ciclodextrina	8,0% p
Fusabond P MD-353D	53,8% p
PP 3546G	38,2% p

ES 2 350 397 T3

Para la Composición de Formulación de Fibra Soplada, la segunda sección de alimentación en el extrusor corrotatorio se cerró. Todas las restantes características del barril y la configuración del tornillo eran las mismas que en la composición de la mezcla madre.

TABLA 2

Formulaciones para producir telas de fibra soplada

Formulaciones de Fibra Soplada					
Identificación de la	Formulación de la Fibra	Mezcla Madre	Carbonato de Calcio	PP3546G	PP3746G
Tela # 1	Formulación de Control	0,0 % p	0,0 % p	42,5 % p	57,5% p
Tela # 2	Alfa-Ciclodextrina	12,5 % p	0,0 % p	37,2 % p	50,3% p
Tela # 3	Alfa-Ciclodextrina + CaCO ₃	12,5 % p	0,1 % p	37,15 % p	50,25 % p

Las dos resinas de homopolímero de polipropileno (ExxonMobile PP346G y ExxonMobile PP3746G) con flujos en fusión de 1200 g/10 min y 1475 g/10 min respectivamente se mezclaron en seco y se alimentaron a la primera zona con un alimentador volumétrico. La mezcla madre se alimentó también a la primera zona con un segundo alimentador volumétrico. La tasa de salida era 16,4 lbs por hora (7,45 kg/h). La velocidad del tornillo era 260 rpm, y la temperatura de la masa fundida era 184°C. En la composición de la formulación para la Tela #3, el carbonato de calcio se mezcló en seco con los homopolímeros de polipropileno.

Preparación de Tela de Fibra No Tejida Soplada

Se produjeron una serie de telas de fibra no tejida con las formulaciones descritas en la Tabla 2, empleando una línea de fibra soplada en fusión de 6 pulgadas (15 cm) que utilizaba un extrusor de tornillos gemelos. Se ajustaron los parámetros de proceso para cada formulación a fin de producir telas adecuadas, es decir para minimizar el vuelo y el tornasolado.

Disposición de la matriz: 120 orificios; 20 orificios por pulgada (2,54 cm); diámetro de orificio 0,018 pulgadas (0,46 mm); abertura de aire 0,08 pulgadas (2,0 mm); y retroceso 0,08 pulgadas (2,0 mm). La matriz utilizada tenía 120 orificios con 20 orificios por pulgada (2,54 cm). Diámetro de orificio 0,018 pulgadas (0,46 mm). Abertura de aire 0,08 pulgadas (2,0 mm). Retroceso 0,08 pulgadas (2,0 mm).

TABLA 3

Condiciones del Proceso de Fibra Soplada

Condiciones del Proceso de Fibra Soplada						
Identificación de la	Temp. del Aire	Presión de Aire	Temp. de la Masa Fundida	Presión de la Masa Fundida	Distancia al Colector	Producción de Fibra
Tela de Fibra No Tejida						

ES 2 350 397 T3

	Grados F (grados C)	Pulgadas de Agua (cm)	Grados F (grados C)	PSI (kPa)	Pulgadas (cm)	Gramos/ minuto
5						
10	Tela #1 340 (171,1)	55 (139,7)	347 (175,0)	37 (255,1)	36 (91,4)	94
15	Tela # 2 434 (223,3)	53 (134,6)	403 (206,1)	55 (379,2)	36 (91,4)	83
20	Tela # 3 434 (223,3)	53 (134,6)	371 (188,3)	57 (393,0)	36 (91,4)	70

25 *Inhibición de un Polímero Super-Absorbente por la Fibra Anfótera*

El estado actual de la técnica en pañales desechables, productos para incontinencia de adultos, y productos de higiene femenina implica el uso de artículos multicomponente complejos. Estos artículos utilizan cierto número de materiales diferentes con funciones diferentes que actúan juntos para satisfacer varias necesidades.

Una de estas funciones es alejar por efecto de mecha los fluidos acuosos de la superficie del artículo al interior del artículo, dejando la superficie seca. Esta función es realizada por las fibras sopladas en fusión. Otra función es la adsorción de estos mismos fluidos acuosos en el interior del artículo. Esta función es desempeñada por polímeros super-absorbentes. Si bien estos polímeros pueden absorber hasta 400 veces su peso de agua desionizada, los mismos pueden absorber solamente 30-40 veces su peso en una solución de NaCl al 1%.

Las fibras no tejidas se fabrican típicamente de poliolefinas y son hidrófobas por naturaleza. En un intento para mejorar la función de empapamiento rápido de la fibra soplada en fusión, se han desarrollado recubrimientos hidrófilos para aplicación en forma de capa sobre las fibras sopladas en fusión. En muchos casos, se ha encontrado que estos recubrimientos se disuelven en los fluidos acuosos y tienen un efecto perjudicial sobre el polímero superabsorbente (SAP), lo que reduce la capacidad de absorción del SAP.

Los cambios en la capacidad absorbente del SAP pueden medirse testando la naturaleza fugaz de los recubrimientos y aditivos de fibras que podrían impactar en la función del SAP. Se testaron muestras de tela soplada en fusión para determinar el efecto de la sal de calcio del ácido maleico en el Plexar injertado con CD (*Resina Anfótera*) sobre el polímero superabsorbente utilizado en pañales desechables y productos de incontinencia.

50 *Procedimiento del Test de Absorción de SAP*

Se preparó solución salina normal por disolución de 4,5 g de cloruro de sodio en 495,5 g de agua desionizada. Se envasó 1,0 gramo de fibra de cada formulación en el fondo de un vial con espacio de cabeza de 40 ml y se añadieron 25 g de solución salina normal. Se preparó también un vial de solución salina normal con 20 mg de CaCO₃ como un ejemplo del peor de los casos. Los viales se taparon y la fibra se extrajo durante 48 horas con dos periodos de sonicación de 10 minutos.

Para cada muestra de test se puso un disco de fibra de vidrio en el interior de una jeringuilla de 10 ml que cubría la garganta de la jeringuilla. Se pesaron luego 200 miligramos de SAP en la jeringuilla encima de la fibra de vidrio (Ahlstrom Filtration, grado 161).

Se pusieron luego 10 ml de la solución de extracción (solución salina normal) en un vial de centelleo de 20 ml, seguido por la jeringuilla con la fibra de vidrio y SAP. La jeringuilla se introduce en el vial con el extremo del agujero del pistón hacia arriba pero sin colocar el pistón en la jeringuilla.

Se llena rápidamente la jeringuilla hasta la marca de 5 cc de la misma y absorbe luego gradualmente más agua hasta que se alcanza el equilibrio al cabo de aproximadamente 3 horas.

ES 2 350 397 T3

TABLA 4

Volumen de NaCl al 1% absorbido por el polímero superabsorbente

Los resultados de absorción de SAP se determinan por el volumen total en la jeringuilla al cabo de 3 horas

Tela #	Descripción	Vol. Sol. Salina en ml
Tela #1	Control de PP	7,6
Tela #3	PP con 1% CD, anfótero	7,8
	Agua desionizada	> 10
	Solución salina normal	7,6
	Solución salina normal + 8 mg CaCO ₃	6,0

La fibra con la sal de calcio de ácido maleico en la ciclodextrina injertada no tenía efecto perjudicial alguno sobre la absorción de la solución salina normal por el SAP. El volumen absorbido puede leerse utilizando las marcas en la superficie de las jeringuillas.

Ciclodextrina Fugaz

Un beneficio adicional de la invención anfótera es de naturaleza no fugaz de la ciclodextrina injertada. Debido a la polaridad de la olefina funcionalizada y la molécula de ciclodextrina injertada, una gran parte de la ciclodextrina unida covalentemente se encuentra en la superficie de la fibra. Uno de los inconvenientes de otras tecnologías para control de los olores desagradables que incluyen aquellas que aplican ciclodextrina como una partícula pequeña seca en la superficie de la fibra o que aplican un recubrimiento de la ciclodextrina sobre la fibra utilizando una solución que contiene ciclodextrina, es que la ciclodextrina es fugaz y puede ser arrastrada por lavado agresivo de soluciones acuosas tales como la orina, reduciendo con ello la eficacia de la tecnología de control de los malos olores.

La naturaleza no fugaz de la ciclodextrina injertada puede demostrarse analizando los extractos de sonicación de las fibras de solución salina normal procedentes de la inhibición del polímero superabsorbente por el test de fibras anfóteras. Se analizaron muestras de extracto de sonicación de solución salina normal por espectrometría de masas-cromatografía líquida con electropulverización por ionización a la presión atmosférica con inyección de flujo (API-ES LC/MS) utilizando un sistema LC-MSD Hewlett Packard modelo 1100 que incluía: detector selectivo de masas (MSD) 1100 de sobremesa y cromatógrafo líquido (LC) Agilent serie 1050. Se inyectaron partes alícuotas de 5 μ l de los extractos de solución salina normal de las telas indicadas en la Tabla 4 con el tomamuestras automático del LC y se introdujeron en el API MS (intervalo de escaneo 900-1100 amu) por el camino del bucle de la columna LC sin columna LC alguna en línea. Se analizó un estándar de 128 ppm de α -CD en agua en las mismas condiciones para validar la respuesta del instrumento. Se añadió una punta de 13 ppm de α -CD al extracto de control de PP (no se detectaba CD alguna en el extracto sin la adición de la punta) y se estimaron las concentraciones a partir de la respuesta a la adición de la punta (m/z 995 (aducto α -CD-Na)).

Análisis Cuantitativo de los Extractos de Solución Salina Normal de Fibra Soplada en Fusión por API-ES LC/MS

El estándar de 13 ppm de α -CD en agua producía una señal fuerte con el ion aducto de sodio característico de m/z 995. La solución salina reprimía considerablemente la respuesta (aproximadamente un factor de 70), pero la punta de 13 ppm añadida al extracto de control de PP producía una señal adecuada a partir de la cual podían estimarse las concentraciones en los extractos (límite de detección del método estimado en 2 ppm). Las concentraciones de α -CD detectadas en los extractos se dan en la Tabla 5.

ES 2 350 397 T3

TABLA 5

Concentraciones de α -CD en los Extractos de Solución Salina

ID de la Muestra	m/z =995	Ciclodextrina
	Conteos de Área	$\mu\text{g/ml}$ (PPM) *
Tela #1	143	0
Tela #3	1.243	2
Blanco de Disolvente	0	0
13 PPM de α -ciclodextrina	418.800	13
Tela #1 impurificada con 13 ppm de α -CD	6.513	13
* Basado en la respuesta a la adición de impurificación de 13 ppm a la Tela #1		

Los datos de API-ES LC/MS indican que 2 μg de alfa-ciclodextrina por ml de solución salina normal eran extraídos de la fibra al cabo de 48 horas con dos periodos de 10 minutos de sonicación. La masa de ciclodextrina extraída representa 0,2% de la ciclodextrina contenida en las muestras de fibra de 1,0 gramos. La extracción proporciona la evidencia de que la ciclodextrina no es fugaz.

Sorción de Vapores Orgánicos

El término sorción se utiliza en general para describir la penetración inicial y dispersión de permeantes en una matriz de polímero, e incluye a la vez adsorción y absorción, así como formación de agrupaciones. El comportamiento de sorción está basado en las intensidades relativas de las interacciones entre las permeantes y el polímero, o entre las propias permeantes dentro del polímero, o inmovilización de las permeantes por sitios (v.g. grupos positivos y negativos del polímero y la ciclodextrina) en el polímero. El método de test de sorción se explica muy fácilmente en términos de una estructura de tela de fibras sopladas en fusión, rodeada por un Volumen Cerrado (v.g. botella de vidrio). La estructura y el volumen de la tela de fibras están inicialmente exentos por completo del soluto de test dentro del frasco de Volumen Cerrado. En el tiempo cero, las telas de test se exponen a una concentración conocida de soluto de test. La concentración del espacio de cabeza en el Volumen Cerrado que rodea la estructura de test se cuantifica utilizando cromatografía de gases. La tasa de sorción y la capacidad de la tela soplada en fusión se determinan a partir de la concentración en el espacio de cabeza del recipiente cerrado. La eficacia de la fibra para reducir la concentración de soluto en el espacio de cabeza guarda relación directa con la sorción de la fibra. Una fibra que tenga mayor capacidad para sorber los solutos de olores desagradables (v.g., ácidos carboxílicos y aminas) es deseable para los materiales no tejidos utilizados en productos sanitarios tales como pañales, productos de incontinencia, artículos absorbentes femeninos, vendajes de heridas y análogos. La técnica experimental arriba mencionada se utiliza para medir cuantitativamente la concentración de soluto en el espacio de cabeza de la botella de vidrio de Volumen Cerrado. Se utiliza cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) operada con detección por ionización de llama (FID) para medir la concentración en el espacio de cabeza. El soluto en el espacio de cabeza se recoge cuantitativamente por microextracción en fase sólida (SPME) de la botella de test y se analiza por HRGC/FID. La concentración de soluto en el espacio de cabeza de la botella se determina a partir de estándares de calibración y se mide en μl de volumen de gas soluto por botella de Volumen Cerrado utilizando las ecuaciones de las Leyes de los Gases.

Se prepararon por separado dos estándares de soluto, uno que contenía aminas y uno que contenía ácidos carboxílicos, por combinación de volúmenes líquidos iguales de cada compuesto. El estándar de sorción de aminas para evaluación de las telas de test sopladas en fusión contiene n-butilamina y dipropilamina. El estándar de ácido carboxílico para evaluación de las telas de test sopladas en fusión contiene ácido n-butírico y ácido isovalérico. Todos los solutos de test se obtuvieron de Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI. Los parámetros físicos y químicos de los estándares de los solutos amina y ácido carboxílico se proporcionan en la Tabla 6 y la Tabla 7.

ES 2 350 397 T3

TABLA 6

Parámetros de test físicos y químicos de las aminas

Permeante	Peso Molecular	Punto de Ebullición (°C)	Constantes de Disociación en Soluciones Acuósas		
			Ka	pKa	Temp. °C
n-Butilamina	73,14	78	$1,69 \times 10^{-11}$	10,77	20
Dipropilamina	101,19	110	$1,23 \times 10^{-11}$	10,91	25

TABLA 7

Parámetros de test físicos y químicos de los ácidos carboxílico

Permeante	Peso Molecular	Punto de Ebullición (°C)	Constantes de Disociación en Soluciones Acuósas		
			Ka	pK	Temp. °C
Ácido butírico	88,11	162	$1,54 \times 10^{-3}$	4,81	20
Ácido iso-valérico	102,13	177	$1,70 \times 10^{-3}$	4,77	25

Se testan muestras de tela de fibras sopladas en fusión (tela cortada en matriz en especímenes de 1,75 pulgadas (4,45 cm) que pesan 1,00 gramos) en una botella IChem® de 250 ml con septos de cierre roscado refrentado con Teflón®. Las telas de test cortadas en matriz con un peso de 1,00 gramos se ponen en el interior de la botella. Se inyectan en la botella 0,2 µl de soluto "puro" de amina o ácido carboxílico utilizando una jeringuilla de 0,5 µl y se aprieta rápidamente el cierre. El soluto "puro" se inyectó en la botella con pared de vidrio de tal modo que el soluto líquido no entra en contacto directo con la fibra. La botella se introduce luego en un horno a 38°C durante 30 minutos antes de tomar la muestra del espacio de cabeza por SPME. Al final de los 30 minutos, se pone la botella IChem® de 250 ml con septos de cierre roscado refrentado con Teflón en un baño de agua a 38°C, se inyecta el SPME necesario a través de los septos del cierre y se analiza de acuerdo con los métodos de las Tablas 7 y 8.

ES 2 350 397 T3

Condiciones del Instrumento

La Tabla 8 y la Tabla 9 proporcionan las condiciones del instrumento SPME HRGC/FID utilizadas para medir los solutos de amina y ácido carboxílico en el espacio de cabeza de las botellas de test.

TABLA 8

Condiciones del método del soluto de amina para cromatografía de gases y microextracción en fase sólida

Método:	Aminas
Soluto de test:	Butilamina Dipropilamina
Técnica de toma de muestras:	Microextracción en fase sólida (SPME)
Fibra:	Carbowax/divinilbenceno (70 µm)
Tiempo de sorción:	3 minutos
Tiempo de desorción:	4 minutos a 220°C
Columna:	Restek Rtx-5
Dimensiones:	60 m x 0,25 mm d.i.
Espesor de película:	0,25 µm
Gas portador:	Helio
Presión de cabeza:	29 psi (42 cm/s)
Modo de inyección:	División (30 ml/min)
Detector:	Ionización de llama (FID)
Temp. del detector:	330°C
Temp. del inyector:	265°C
Temp. inicial:	85°C
Retención inicial:	0 minutos
Tasa de temperatura:	20°C/minuto
Temperatura final:	185°C
Retención final:	1 minuto
Tiempo total del análisis:	6,0 minutos

ES 2 350 397 T3

TABLA 9

Condiciones del método de soluto ácido carboxílico para cromatografía de gases y microextracción en fase sólida

Método:	Ácidos carboxílicos
Soluto de test:	Ácido butírico Ácido isovalérico
Técnica de toma de muestras:	Microextracción en fase sólida (SPME)
Fibra:	Polidimetilsiloxano/divinilbenceno (70 µm)
Tiempo de sorción:	3 minutos
Tiempo de desorción:	1 minuto a 240°C
Columna:	Restek Rtx-5
Dimensiones:	3 m x 0,25 mm d.i.
Espesor de película:	0,25 µm
Gas portador:	Helio
Presión de cabeza:	29 psi (42 cm/s) (sic)
Modo de inyección:	División (30 ml/min)
Detector:	Ionización de llama (FID)
Temp. del detector:	330°C
Temp. del inyector:	240°C
Temp. inicial:	80°C
Retención inicial:	0 minutos
Tasa de temperatura:	20°C/minuto
Temperatura final:	185°C
Retención final:	1 minuto
Tiempo total del análisis:	6,25 minutos

Las concentraciones de soluto en el espacio de cabeza se calculan para la pendiente de la curva de calibración o factor de respuesta (RF) de cada compuesto. Las concentraciones se expresan como µl de volumen de soluto gaseoso por botella de Volumen Cerrado utilizando las ecuaciones de las Leyes de los Gases.

Concentración de Compuesto en ppm: Área del Pico/Pendiente de la Curva de Calibración

RF específico del Compuesto = Concentración de Compuesto en ppm/Área del Pico

Concentración de Compuesto en ppm: Área del Pico x RF

Ejemplo 1

Eficiencia Cuantitativa de Sorción de la Tela Soplada en Fusión

La reactividad y capacidad de la tela soplada en fusión se midió por introducción de telas de test en un frasco de vidrio que se sella subsiguientemente y se llena luego con un vapor de test reactivo. A lo largo del periodo de test de 30 minutos, el vapor del espacio de cabeza se reparte en la fibra. La concentración de vapores se mide en el espacio de cabeza del frasco de vidrio al cabo de un tiempo especificado (30 minutos). Estos datos se utilizan para medir cuantitativamente la eficiencia de la tela sorbente. El efecto medido de la tecnología anfótera y la ciclodextrina en la matriz de fibras es una reducción en la concentración de vapores en el frasco comparada con la fibra de PP sin la

ES 2 350 397 T3

tecnología activa. El coeficiente de reparto y el coeficiente de difusión eran muy similares para las telas de test con y sin la tecnología activa, dado que el polímero PP representa más del 90% en peso en las muestras de tecnología activa. La eficiencia de la tela de test soplada en fusión es entonces función de la sorción de los solutos de amina y ácido carboxílico en la fibra de tela soplada en fusión, dando como resultado una disminución correspondiente en el espacio de cabeza. Se realizó una inyección de 0,2 μ l de los solutos de amina y ácido carboxílico en la pared del frasco de vidrio y se selló inmediatamente. El espacio de cabeza se midió tomando una muestra de la composición en el tiempo 30 minutos después de la inyección del estándar de amina o el estándar de ácido carboxílico utilizando un intervalo de toma de muestras de la SPME de tres (3) minutos. Las muestras del espacio de cabeza de la SPME se analizan por HRGC/FID (condiciones del método, Tablas 8 y 9). Los resultados cuantitativos se proporcionan en la Tabla 10.

TABLA 10

Concentración del espacio de cabeza de aminas y ácidos carboxílicos como partes por millón (μ l/l) (volumen/volumen utilizando las Leyes de los Gases) después de 30 minutos de la introducción para los frascos de vidrio sellados que contienen composiciones de tela que contienen ciclodextrina y/o ciclodextrina

ID de la muestra	Aminas		Ácidos carboxílicos	
	Butilamina	Propilamina	Ácido butírico	Ácido isovalérico
	PPM*	PPM*	PPM*	PPM*
Tela #1	61,2	34,4	39,6	24,4
Tela #2	6,65	7,90	36,2	24,0
Tela #3	9,17	12,6	35,6	22,8
Botella sin fibra	99,0	71,3	107	89,7
PPM* = (μ l/l - vol/vol por las Leyes de los Gases)				

Este experimento proporciona las estimaciones de capacidad funcional para la fibra soplada en fusión que contiene ciclodextrina anfótera y/o injertada al cabo de 30 minutos. Los ejemplos de fibra soplada en fusión de la Tabla 9 demuestran claramente que los sitios adsorbentes que contienen la fibra PP (grupos polímeros positivos y negativos y ciclodextrina), sorben e inmovilizan más moléculas de soluto en el espacio de cabeza que la fibra PP sin sitios adsorbentes o reactivos. La concentración en el espacio de cabeza durante el periodo de test (30 minutos) demuestra la eficacia de las telas de test para eliminar moléculas volátiles de aminas y ácidos carboxílicos del espacio de cabeza.

Debe reconocerse que la elección de carbonato de calcio y la concentración utilizada en este caso es sólo un ejemplo de esta invención y no pretende limitar la elección del catión metálico o la concentración utilizada. Pueden utilizarse otros metales divalentes o trivalentes para alterar la reactividad, densidad o por razones de costes. La variación del número de grupos ácido carboxílico neutralizados con el catión metálico alterará la relación entre la eliminación del ácido y la eliminación de la base, permitiendo así formulaciones adaptadas para aplicaciones y usos específicos.

Preparación de los Discos Utilizados Para el Test de Permeación

Composición de una α -Ciclodextrina al 10% en Copolímero Anhídrido Maleico-Etileno

Se preparó una mezcla madre con 10% de ciclodextrina utilizando un extrusor de tornillos gemelos corrotatorios de 24 mm con una relación L/D de 29/1, con dos puertas de adición y dos secciones de mezcla posteriores a las puertas de adición. El barril del extrusor estaba provisto de una matriz de cordones con 3 orificios de 3 mm. La formulación está constituida por 10% de alfa-ciclodextrina, 56% de copolímero anhídrido maleico-etileno, y 34% de polietileno de baja densidad NA 204-000. La alfa-ciclodextrina se secó hasta un nivel de humedad < 0,1% y se alimentó un copolímero anhídrido maleico-etileno con un índice de fluidez de 14 y una concentración de anhídrido maleico de 1,8% en la primera puerta de adición. Después que el copolímero se funde y se mezcla con la ciclodextrina, se alimentó en la segunda puerta de adición un polietileno de baja densidad NA 204-000 con un índice de fluidez de 7. El material combinado se pasó luego a través de la segunda sección de mezcladura, se extruyó a través de la matriz, se pasó a través de un baño de agua y se peletizó.

ES 2 350 397 T3

Composición de las Formulaciones de Test

Se prepararon composiciones de test utilizando una Cubeta Mezcladora Brabender® equipada con elementos mezcladores en sigma. Se mezclaron cargas de 41 gramos durante 4 minutos a una temperatura de la cubeta de 150°C, y 80 rpm durante 4 minutos.

Formulación de Control A:

NA 204-000 (Equistar Chemical, LP) LDPE 3,28 g

NA 420-000 (Equistar Chemical, LP) LDPE 37,72 g

Formulación de Alfa-Ciclodextrina B:

Mezcla madre de Alfa-Ciclodextrina 10% 3,28 g

NA 420-000 (Equistar Chemical, LP) LDPE 37,72 g

Formulación Anfótera C:

Carbonato de calcio (Aldrich Chemical 23,9216) 0,033 g

NA 204-000 (Equistar Chemical, LP) LDPE 3,28 g

NA 420-000 (Equistar Chemical, LP) LDPE 37,69 g

Moldeo por Inyección y Corte de las Muestras de Test

Las muestras de test se moldearon utilizando una máquina moldeadora de inyección de sobremesa, Atlas Laboratory Mixing Molder equipada con una copa de mezcladura de 4 cc, y un molde de 1,125 pulgadas (28,58 mm) de diámetro x 0,045 pulgadas (1,14 mm). La temperatura de procesamiento era 170°C, 140 rpm, 2 minutos de tiempo de residencia y temperatura del molde de 75°C. Se cortó un disco de 0,875 pulgadas (22,22 mm) del centro de la muestra moldeada utilizando un punzón con orificio de 0,875 pulgadas (22,22 mm).

Permeación en Volumen Cerrado

El método de permeación utilizado para medir la eficiencia de la invención anfótera se explica en términos de una membrana rodeada por un Volumen Cerrado. La membrana y el volumen están inicialmente exentos de soluto. En el tiempo cero, se expone la membrana a una concentración de soluto. La concentración en el Volumen Cerrado se mide luego a lo largo del tiempo respecto al soluto. Se mide la eficiencia de las membranas para retrasar el transporte de soluto en el Volumen Cerrado. Este método se ilustra en la Figura 1. La permeación a través de una membrana de barrera puede explicarse cuando la membrana está exenta inicialmente en el tiempo cero (t_0) de vapor permeante.

La presión del permeante p_2 en la cara de aguas arriba de la membrana se aumenta proporcionando una concentración en la capa superficial c_2 . La presión aguas abajo, p_1 , si bien puede medirse, es insignificante en todo momento con relación a la presión de aguas arriba p_2 . La cantidad de vapor que atraviesa por permeación la membrana de barrera aumenta linealmente con el tiempo una vez que se ha alcanzado el estado estacionario y continúa aumentando hasta que se alcanza el equilibrio. Para tiempos grandes, la presión aguas arriba p_2 será igual a la presión aguas abajo p_1 . Un ejemplo de perfil de permeación estática en volumen cerrado que ilustra $p_2 = p_1$ y $t_{1/2}$ se proporciona en la Figura 2.

Se utilizan mezclas de test de las formulaciones A, B y C de discos monocapa y permeante para crear un perfil de permeación. Se determinó que el tiempo cuando $p_2 = p_1$ (permeación de equilibrio) era aproximadamente veinte (20) horas para la formulación A.

Método Analítico

El método de permeación implica técnicas experimentales para medir el transporte de moléculas orgánicas a través de una estructura de polímero, utilizando un gradiente de concentración estático. Se utiliza cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) operada con detector de ionización de llama (FID) para medir la concentración acumulada de permeantes aguas abajo. El soluto en el espacio de cabeza se recoge cuantitativamente por microextracción en fase

ES 2 350 397 T3

sólida (SPME) de la botella de test y se analiza por HRGC/FID. La concentración de solutos en el espacio de cabeza de la botella se determina a partir de estándares de calibración y se mide en μl de volumen de soluto gaseoso por Volumen Cerrado de la botella utilizando las ecuaciones de las Leyes de los Gases.

- 5 Se testan muestras de disco moldeadas cortadas en matriz (45 mils (milésimas de pulgada) de grosor x 0,875 in. (22,22 mm) de diámetro y con un peso de 485 mg) en un dispositivo de permeación de vapores en volumen cerrado (véase la Figura 1). El dispositivo de permeación en volumen cerrado consiste en una botella IChem® de 250 ml con septos de cierre roscado refrentados con Teflón® (es decir, Volumen Cerrado) y un vial de vidrio de 20 ml provisto de cierre roscado fenólico con orificio en la parte superior del cierre. El cierre roscado fenólico tiene una sorción de permeantes mínima. El cierre se utiliza para sellar el disco de test (membrana) en el vial de 20 ml que contiene la presión de permeante p_z en el tiempo cero. El orificio en la parte superior del cierre permite que la mezcla permeante atraviese por permeación el disco sin impedimento penetrando en el Volumen Cerrado con presión aguas abajo, p_i en el tiempo cero. Se mide a eficiencia de las membranas para retardar el transporte de soluto en el Volumen Cerrado.
- 10
- 15 Se prepararon por separado dos mezclas estándar complejas de permeantes, una que contenía aminas y otra que contenía ácidos carboxílicos, combinando volúmenes líquidos “puros” de cada compuesto. Todos los compuestos de test se obtuvieron de Sigma-Aldrich, Milwaukee, WI. Las mezclas de permeantes de aminas y ácidos carboxílicos se muestran en la Tabla 11.

20 TABLA 11

Estándares de permeación de stocks de ácidos carboxílicos y aminas

25 **Estándar #1 - Ácido Carboxílico**

		<u>Estándar de Stock</u>					
	p.e.	MW	Densidad	ureza	μl	mg	Composición, %
30	Etanol	78	44,05	0,790	150	118,5	51,2%
	Valeraldehído	103	86,13	0,810	60	48,6	21,0%
	Tolueno	110	92,14	0,865	50	43,3	18,7%
35	Ácido butírico	162	88,11	0,964	10	9,6	4,2%
	Ácido			99,0%			
				0,937	12	11,2	4,9%
	isovalérico	177	102,13	99,0%			
40	Total				282	231,2	100,0%
	Densidad Aproximada				0,820		

45 **Estándar #2 - Amina**

		<u>Estándar de Stock</u>					
	p.e.	MW	Densidad		μl	mg	Composición, %
50	Etanol	21	44,05	0,785	150	117,8	57,7%
	Valeraldehído	103	86,13	0,810	50	40,5	19,8%
	Tolueno	153	114,19	0,818	20	16,4	8,0%
	n-Butilamina	78	73,14	0,740	20	14,6	7,2%
55	Dipropilamina	110	101,19	0,738	20	14,8	7,2%
	Total				260	204,17	100,0%
	Densidad Aproximada				0,785		

- 60 Discos moldeados de test cortados en matriz, con un peso de 0,485 gramos se disponen como tapa sobre viales de vidrio de 20 ml que contienen $0,5 \mu\text{l}$ de soluto “puro” de amina o ácido carboxílico, se inyecta soluto (sic) en el vial utilizando una jeringuilla de $0,5 \mu\text{l}$ y se aprieta rápidamente el cierre. El vial de 20 ml se introduce en una botella IChem® de 250 ml con septos de cierre roscado refrentados con Teflón®. La botella se pone luego en un horno a 50°C durante 6 horas antes de tomar la muestra del espacio de cabeza por SPME, y se toman muestras nuevamente a las
- 65 22,5 horas. Se inyecta la SPME necesaria a través de los septos de cierre y se analiza de acuerdo con los métodos de las Tablas 8 y 9.

ES 2 350 397 T3

Resultados de los Tests de Permeación

Este método implica técnicas experimentales diseñadas para medir el flujo de permeantes a través del disco de test. La metodología del test simula las condiciones de test de vida útil aceleradas utilizando una temperatura elevada de almacenamiento en celda de 50°C. Se utiliza HRGC operada con un FID para medir el cambio en la concentración acumulada de la mezcla de permeantes en la IChem® de 250 ml. Al final de 6 horas y 22,5 horas, se recoge una muestra por microextracción en fase sólida (SPME) de la IChem® de 250 ml y se analiza por HRGC/FID. La concentración de permeantes se determina a partir de estándares de calibración y se mide en $\mu\text{l/l}$ o partes por millón (vol/vol) utilizando las Leyes de los Gases. La Tabla 12 contiene la concentración p_2 de los estándares de ácido carboxílico y amina en la IChem® de 20 ml para t_0 (con relación al volumen de 250 ml), y la concentración p_1 de permeantes en la IChem® de 250 ml a las 6 horas y las 22,5 horas. Los resultados de permeación para las tres muestras de disco se proporcionan en las Tablas 12 y 13.

TABLA 12

Concentración de Permeantes Medida por Permeación Estática utilizando HRGC/FID del Espacio de Cabeza en las Formulaciones A, B y C - Temperatura de la Celda de Permeación Mantenido a 50°C

Permeante	Conc. p_2 @ Tiempo = 0	Concentración					
		p_1 @ Tiempo = 6 horas			p_1 @ Tiempo = 22,5 horas		
	Todas las Muestras $\mu\text{l/l}$	Form. #A $\mu\text{l/l}$	Form. #B $\mu\text{l/l}$	Form. #C $\mu\text{l/l}$	Form. #A $\mu\text{l/l}$	Form. #B $\mu\text{l/l}$	Form. #C $\mu\text{l/l}$
Etanol	370	16	5,5	10	81	40	50
Pentanal	78	8,1	5,4	3,8	30	25	32
Tolueno	65	16	11	8,2	34	32	38
Ácido butírico	15	0,05	0,01	ND	4,6	3,3	2,1
Ácido isovalérico	15	2,7	ND	ND	3,2	1,7	1,2
Total							
$\mu\text{l/l}$ = Partes por Millón							

ES 2 350 397 T3

TABLA 13

Concentración de Permeantes Medida por Permeación Estática utilizando HRGC/FID del Espacio de Cabeza en las Formulaciones A, B y C - Temperatura de la Celda de Permeación Mantenido a 50°C

Permeante	Conc.	Concentración					
	p ₂ @ Tiempo = 0	p ₁ @ Tiempo = 6 horas			p ₁ @ Tiempo = 22,5 horas		
	Todas las Muestras µl/l	Form. #A µl/l	Form. #B µl/l	Form. #C µl/l	Form. #A µl/l	Form. #B µl/l	Form. #C µl/l
Etanol	370	16	5,5	10	81	40	50
Pentanal	78	8,1	5,4	3,8	30	25	32
Tolueno	65	16	11	8,2	34	32	38
Ácido butírico	15	0,05	0,01	ND	4,6	3,3	2,1
Ácido isovalérico	15	2,7	ND	ND	3,2	1,7	1,2
Total							
µl/l = Partes por Millón							

Los discos de las Tablas 12 y 13 demuestran el mecanismo de atrapamiento “activo” trifuncional de la invención. Las moléculas orgánicas se ven complejadas/atrapadas en el poro de la ciclodextrina. Los discos de test contienen alfa-ciclodextrina que tiene un tamaño de cavidad de 5,7 Å. El tamaño de cavidad alfa acomoda moléculas más pequeñas como etanol y pentanal - así como los ácidos carboxílicos y las aminas - más fácilmente que el tolueno. Los resultados de la permeación respaldan esto. Las moléculas básicas (v.g. butilamina y dipropilamina) se eliminan por barrido con los grupos de los ácidos maleico/succínico en el polímero, y las moléculas ácidas (v.g., ácido butírico y ácido isovalérico) se eliminan por barrido con los grupos básicos en el polímero. Los resultados de permeación en las Tablas 12 y 13 demuestran que la invención puede actuar como una barrera eficiente contra una mezcla diversa de vapores peligrosos y olorosos que se difunden a través de la membrana de polímero. La eficiencia y especificidad de la membrana de la invención puede modificarse utilizando ciclodextrinas de diferente tamaño de poro (v.g., alfa, beta y gamma) o mezclas de ciclodextrinas, y variando el número de grupos de ácido carboxílico neutralizados con el catión metálico, que alteran la relación entre la eliminación de ácidos y de bases, haciendo posible con ello formulaciones adaptadas para aplicaciones y usos específicos.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero termoplástico que comprende:

- (a) una mezcla de una resina poliolefínica y una resina poliolefínica modificada con ácido carboxílico,
- (b) una ciclodextrina unida a dicha poliolefina modificada con ácido, y
- (c) una cantidad eficaz de grupos carboxilato de metal alcalinotérreo en dicha resina modificada;

en donde el compuesto de ciclodextrina está sustancialmente exento de un complejo de inclusión en el poro central de la ciclodextrina.

2. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una cadena principal de polimetileno que comprende grupos unidos covalentemente y sustituidos aleatoriamente que comprenden un compuesto de ciclodextrina.

3. La composición de polímero termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno o copolímeros de polietileno.

4. La composición de polímero termoplástico de cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno o copolímeros de polipropileno.

5. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1, en donde la resina poliolefínica modificada con ácido carboxílico tiene un grupo ácido carboxílico derivado de anhídrido maleico, anhídrido citracónico, anhídrido itacónico o sus ácidos correspondientes con inclusión de ácido fumárico.

6. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una ciclodextrina alfa, beta o gamma o mezclas de las mismas unida a un carbono de la cadena principal del polímero a través de un resto ácido maleico o a un carbono en un grupo colgante a través de un resto ácido maleico.

7. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 6, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno o copolímeros de polietileno.

8. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 6, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno o copolímeros de polipropileno.

9. Una composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1, en donde la resina poliolefínica modificada comprende un derivado de ciclodextrina que tiene al menos un grupo sustituyente en el anillo de ciclodextrina.

10. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 9, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno o copolímeros de polietileno.

11. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 9, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno o copolímeros de polipropileno.

12. Una película que comprende la composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1.

13. La película de la reivindicación 12, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una cadena principal de polimetileno que comprende grupos unidos covalentemente sustituidos de modo aleatorio que comprenden un compuesto de ciclodextrina.

14. La película de la reivindicación 12, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno o copolímeros de polietileno.

15. La película de la reivindicación 12, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno o copolímeros de polipropileno.

16. La película de la reivindicación 12, en donde la resina poliolefínica modificada con ácido carboxílico tiene un grupo de ácido carboxílico, en donde dicho grupo es ácido maleico, ácido citracónico, ácido itacónico o ácido fumárico.

17. La película de la reivindicación 12, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una alfa, beta o gamma ciclodextrina o mezclas de las mismas unida(s) a un carbono de la cadena principal del polímero a través de un resto ácido maleico o a un carbono en un grupo colgante a través de un resto ácido maleico.

ES 2 350 397 T3

18. La película de la reivindicación 12, en donde la resina poliolefínica modificada comprende un derivado de ciclodextrina que tiene al menos un grupo sustituyente en el anillo de ciclodextrina.

19. La película de la reivindicación 18, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno.

20. La película de la reivindicación 18, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno.

21. Una fibra que comprende la composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1.

22. La fibra de la reivindicación 21, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una cadena principal de polimetileno que comprende grupos sustituidos enlazados covalentemente, que comprenden un compuesto de ciclodextrina.

23. La fibra de la reivindicación 21, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno.

24. La fibra de la reivindicación 21, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno.

25. La fibra de la reivindicación 21, en donde la resina poliolefínica modificada con ácido carboxílico tiene un grupo ácido carboxílico, en donde dicho grupo es ácido maleico o ácido fumárico.

26. La fibra de la reivindicación 21, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una alfa, beta o gamma ciclodextrina o mezclas de las mismas unida(s) a un carbono de la cadena principal del polímero a través de un resto ácido maleico o a un carbono en un grupo colgante a través de un resto ácido maleico.

27. La fibra de la reivindicación 26, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno.

28. La fibra de la reivindicación 26, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno.

29. Una tela no tejida que comprende fibras que comprenden la composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1.

30. La tela de la reivindicación 29, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una cadena principal de polimetileno que comprende grupos sustituidos enlazados covalentemente que comprenden un compuesto de ciclodextrina.

31. La tela de la reivindicación 29, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno.

32. La tela de la reivindicación 29, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno.

33. La tela de la reivindicación 29, en donde la resina poliolefínica modificada con ácido carboxílico tiene un grupo ácido carboxílico, en donde dicho grupo es ácido maleico o ácido fumárico.

34. La tela de la reivindicación 29, en donde la resina poliolefínica modificada comprende una alfa, beta o gamma ciclodextrina o mezclas de las mismas unida(s) a un carbono de la cadena principal del polímero a través de un resto ácido maleico o a un carbono en un grupo colgante a través de un resto ácido maleico.

35. La tela de la reivindicación 34, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polietileno.

36. La tela de la reivindicación 34, en donde la resina poliolefínica modificada comprende polipropileno.

37. Una tela multiestratificada, que comprende fibras que comprenden la composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1.

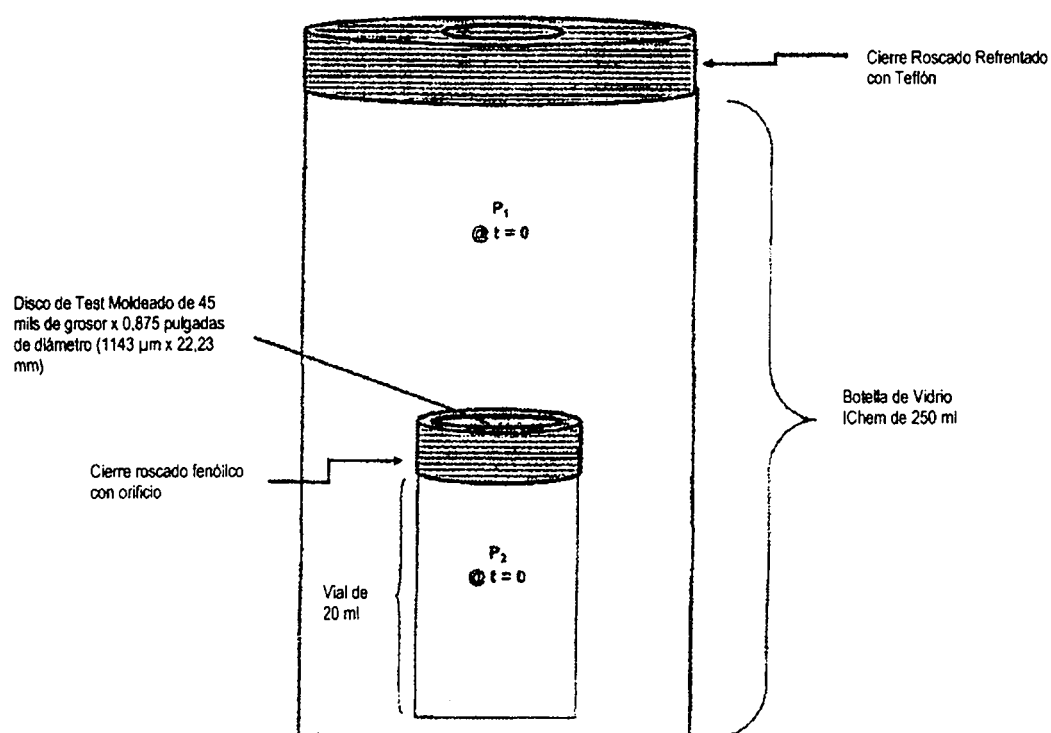


Figura 1. Concentración de soluto dentro de un volumen sellado con una membrana rodeada por un Volumen Cerrado.

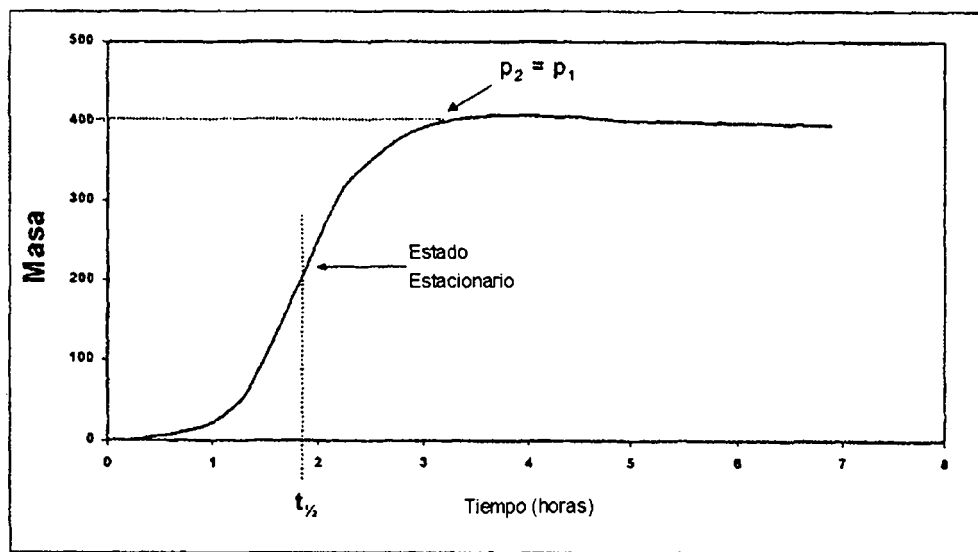


Figura 2. Ilustración del Perfil de Permeación Estática de Volumen Cerrado