



(19)
Bundesrepublik Deutschland
Deutsches Patent- und Markenamt

(10) **DE 602 24 292 T2 2008.12.11**

(12)

Übersetzung der europäischen Patentschrift

(97) EP 1 427 784 B1

(21) Deutsches Aktenzeichen: **602 24 292.4**

(86) PCT-Aktenzeichen: **PCT/IB02/03804**

(96) Europäisches Aktenzeichen: **02 775 012.4**

(87) PCT-Veröffentlichungs-Nr.: **WO 2003/025067**

(86) PCT-Anmeldetag: **16.09.2002**

(87) Veröffentlichungstag

der PCT-Anmeldung: **27.03.2003**

(97) Erstveröffentlichung durch das EPA: **16.06.2004**

(97) Veröffentlichungstag

der Patenterteilung beim EPA: **26.12.2007**

(47) Veröffentlichungstag im Patentblatt: **11.12.2008**

(51) Int Cl.⁸: **C08L 101/00 (2006.01)**

C08K 3/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

(30) Unionspriorität:

322637 P 17.09.2001 US

(84) Benannte Vertragsstaaten:

AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LI, LU, MC, NL, PT, SE, SK, TR

(73) Patentinhaber:

Cellresin Technologies, LLC, Minneapolis, Minn., US

(72) Erfinder:

BEAVERSON, Neil, Vadnais Heights, MN 55127, US; WOOD, Will, Arden Hills, MN 55112, US

(74) Vertreter:

Maiwald Patentanwaltsgesellschaft mbH, 80335 München

(54) Bezeichnung: **METALLNANOTEILCHEN ENTHALTENDES BARRIEREMATERIAL**

Anmerkung: Innerhalb von neun Monaten nach der Bekanntmachung des Hinweises auf die Erteilung des europäischen Patents kann jedermann beim Europäischen Patentamt gegen das erteilte europäische Patent Einspruch einlegen. Der Einspruch ist schriftlich einzureichen und zu begründen. Er gilt erst als eingeleitet, wenn die Einspruchsgebühr entrichtet worden ist (Art. 99 (1) Europäisches Patentübereinkommen).

Die Übersetzung ist gemäß Artikel II § 3 Abs. 1 IntPatÜG 1991 vom Patentinhaber eingereicht worden. Sie wurde vom Deutschen Patent- und Markenamt inhaltlich nicht geprüft.

Beschreibung

[0001] Die vorliegende Erfindung betrifft Materialien mit verbesserten Barriereeigenschaften und ein Verfahren zur Herstellung dieser Materialien. Die Erfindung betrifft insbesondere Barrierematerialien zum Verpacken, Aufbewahren oder Einwickeln von Artikeln wie beispielsweise verschmutzten wegwerfbaren oder waschbaren Windeln, welche flüchtige Substanzen und insbesondere riechende Substanzen freisetzen. Die vorliegende Erfindung betrifft weiterhin kunststoffbasierte Barrierematerialien zum Einfangen bzw. Abfangen von Fehlgeruchssubstanzen oder Fehlgeschmackssubstanzen, insbesondere von lichtinduzierten Fehlgeruchssubstanzen und Fehlgeschmackssubstanzen während der Lagerung von z. B. Getränken oder Nahrungsmitteln in Verpackungen wie Plastikflaschen oder beschichteten Pappkartons.

[0002] Viel Aufmerksamkeit wurde auf die Entwicklung von Materialien mit verbesserten Barriereeigenschaften im Hinblick auf beispielsweise kontaminierende Substanzen gerichtet. Auf dem Gebiet der Verpackung wird eine Vielzahl von Materialien verwendet. Insbesondere Materialien, die Polymere oder thermoplastische Verbindungen enthalten, sind weit verbreitet und werden in Form von beispielsweise Filmen, Beschichtungen, halbfesten oder festen Folienbahnen bzw. Behältern verwendet.

[0003] Die Verbesserung von Barriereeigenschaften, insbesondere gegenüber organischen Dämpfen, ist ein wichtiges Ziel bei der Herstellung von Materialien. Ein Hauptanwendungsgebiet liegt in der Bereitstellung von kunststoffbasierten Materialien, welche zur Verpackung von beispielsweise Nahrungsmittelprodukten einschließlich flüssiger und fester Produkte verwendet werden oder für Produkte die vor dem Eintritt von schädlichen Substanzen geschützt werden sollen oder Produkten, welche geschmacksbildende Substanzen oder schädliche und/oder unerwünschte flüchtige Substanzen während ihrer Lagerzeit emittieren.

[0004] Mobile bzw. flüchtige organische kontaminierende Materialien oder Substanzen können aus der Umwelt stammen, aber auch aus Materialien wie beispielsweise aus Druckchemikalien, Beschichtungchemikalien oder jeder kontaminierenden Substanz in recycelten Materialien und können selbstverständlich aus dem Produkt, welches eingewickelt oder verpackt werden soll, herrühren. Eine permeierende Substanz, kontaminierende Substanz oder flüchtige Substanz im Sinne der vorliegenden Erfindung ist eine Substanz, die in der Atmosphäre mit einer im wesentlichen detektierbaren Konzentration existieren kann und durch ein bekanntes Material hindurchgehen kann. Eine große Vielzahl von permeierenden Substanzen oder flüchtigen Substanzen ist bekannt.

[0005] Ein seit langer Zeit bekanntes Problem betrifft Materialien oder Behälter für die vorübergehende Lagerung von verschmutzten Windeln, Inkontinenzprodukten, medizinischen Verbandsmaterialien, Binden etc. Insbesondere die vorübergehende Lagerung von verschmutzten wegwerfbaren oder waschbaren Windeln vor ihrer finalen Entsorgung bzw. dem Waschen stellt ein langwährendes Problem dar. Die riechenden Substanzen, die von verschmutzten Windeln freigesetzt werden, sind höchst unerwünscht.

[0006] Üblicherweise werden verschmutzte Windeln in einem verschließbaren Behälter oder in einem wieder-verschließbaren Müllbeutel, der beispielsweise im Kinderzimmer platziert ist, gelagert bevor sie zu einem draußen befindlichen Lagerbehälter transportiert werden. Es ist weit verbreitet, Kunststoffwindeleimer mit einem dicht verschließbaren Deckel zur temporären Lagerung von verschmutzten Windeln zu verwenden. Diese Beutel oder Windeleimer reduzieren die Freisetzung von unerwünschten Gerüchen, wenn sie verschlossen werden. Jedoch ist es im Stand der Technik bekannt, dass die Barriereeigenschaften von beispielsweise thermoplastischen Müllbeuteln limitiert und nicht zufriedenstellend sind.

[0007] Weiterhin entweichen riechende Substanzen beim Öffnen des Beutels oder Behälters in die Umgebung, was zu einer extrem unerfreulichen Geruchsempfindung gegenüber der Person, die versucht eine weitere verschmutzte Windel abzulegen, führt. Mit anderen Worten, die Kunststoffmaterialien, die üblicherweise zur Herstellung von solchen Beuteln bzw. Windeleimern verwendet werden, tendieren dazu, vorübergehend Gerüche bzw. flüchtige Substanzen, die aus den Windeln freigesetzt werden, zu adsorbieren. Demgemäß werden die Müllbeutel bzw. Behälter selbst Quellen von riechenden Substanzen, unabhängig davon, ob sie Windeln enthalten oder nicht.

[0008] Ähnliche Probleme werden in Bezug auf Windeln selbst beobachtet, da diese üblicherweise sehr effiziente flüssigkeitsabsorbierende Eigenschaften, aber keine oder nur sehr geringe Barriereeigenschaften in Bezug auf unerfreuliche Gerüche, die aus verschmutzten Windeln freigesetzt werden, zeigen. Demgemäß ist die Unfähigkeit einen geeigneten Aufbau bereitzustellen, der die Feuchtigkeit von der Oberfläche von Windeln fern hält, die in Kontakt mit der Kinderhaut kommt und wenigstens teilweise die Freisetzung von riechenden, flüch-

tigen Substanzen verhindert, ein im Stand der Technik bekanntes Problem.

[0009] Wegwerfwindeln haben in den letzten Jahren eine gesteigerte kommerzielle Akzeptanz gefunden und es wurden viele verschiedene Konstruktionen vorgeschlagen und verwendet. Üblicherweise wird die feuchtigkeitsabsorbierende Funktion durch eine Multischichtwindel erreicht, welche eine fasrige, Vliesschicht umfasst, die in Kontakt mit der Kinderhaut gebracht wird, eine Schicht aus einem absorbierenden Material wie beispielsweise einem hochporösen, leicht kompaktierten Zellulosematerial und einer feuchtigkeitsundurchlässigen Stützschicht.

[0010] Die Vliesschicht ist oft aus einem porösen Material gefertigt und ihre Fasern weisen eine geringere Beinetzbarkeit gegenüber Wasser auf als die Fasern des absorbierenden Materials, was bei der Flüssigkeit zu einer Tendenz führt von der Vliesschicht zu der absorbierenden Einheit zu fließen. Flüssigkeit, die durch die absorbierende Einheit während der Abgabe (wenn der Fluss stark ist) durchtritt, wird durch die undurchlässige Stützschicht oder den Film für eine Zeit zurückgehalten die ausreicht, um die Absorption zu erlauben. Jedoch verhindert die äußere bzw. Stützschicht nicht dass flüchtige Substanzen bzw. Gerüche durch besagte Schicht permeieren.

[0011] Die oben angedeuteten Probleme in Bezug auf verschmutzte Windeln gelten im selben Maße für andere Materialien oder Behälter, beispielsweise für die vorübergehende Lagerung von Inkontinenzprodukten, medizinischen Verbänden, Binden oder jeden anderen Artikel, welcher flüchtige Substanzen emittiert. Ähnliche Probleme betreffen auch Materialien oder Behälter zur Lagerung von Getränken oder Nahrungsmitteln. Idealerweise sollen Materialien bzw. Behälter verhindern, dass Substanzen, die das Aroma oder den Geschmack des Inhaltes des Behälters beeinträchtigen würden, die Nahrungsmittel bzw. Getränke in dem Behälter verfälschen. Weiterhin ist es klar, dass die Barrierematerialien selbst keine Geschmacksstoffe aufweisen oder freisetzen sollten, die den Inhalt des Behälters oder der Verpackung beeinträchtigen können. Geschmacksveränderungen gehen oft auf lichtinduzierte Aromaveränderungen zurück.

[0012] Insbesondere gable-top-Kartons und Kunststoffflaschen sind in der Nahrungsmittelverpackungsindustrie weit verbreitet. Kartonagematerialien (Pappe) zur Verpackung von Flüssigkeiten werden typischerweise auf beiden Seiten mit Polyethylen beschichtet. Für Nahrungsmittelkartonageapplikationen wird das Polymer (beispielsweise LDPE und LLDPE und gelegentlich HDPE), welches in Kontakt mit dem Nahrungsmittel ist, auf die Pappe extrusionsbeschichtet. Die Extrusionsbeschichtung kann aus einer einzelnen Extrusionsschicht bestehen. Moderne gable-top-Behälter behalten die einfache Kartongeometrie bei, beinhalten jedoch Technologieverbesserungen, die über die letzten 60 Jahre an Entwicklung und kommerzieller Nutzung erzielt wurden. Heutzutage kann der Karton eine Vielzahl speziell entwickelter Schichten aufweisen, welche eine innere Barrièreschicht aus einem amorphen Nylon oder EVOH und äußere Schichten aus wärmeabdichtenden Olefinpolymeren umfassen. Aufgrund seiner exzellenten Dichteigenschaften, der geringen Kosten und dem minimalen Beitrag an geschmacksbeeinträchtigenden Substanzen wird LDPE häufig als Nahrungsmittelkontakte schicht verwendet.

[0013] Ernsthaftige Probleme betreffen Materialien oder Behälter zur Lagerung von Milchprodukten, da diese einen charakteristischen feinen, angenehmen und weichen Geschmack aufweisen, so dass das Vorhandensein von einem Fehlgeschmack oder Fehlgeruch leicht wahrnehmbar ist.

[0014] Lichtinduzierte Fehlgeschmackssubstanzen führen bei Milchprodukten zu einer geringeren Akzeptanz beim Verbraucher. Klare Kunststoffmilchflaschen und zu einem geringen Anteil polyethylenbeschichtete gable-top-Pappkartons reagieren in der Gegenwart von Licht und natürlich vorkommendem Riboflavin oder Cystein mit Sauerstoff unter Ausbildung einer Reihe von schwefelhaltigen Verbindungen (Methylmercaptan, Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid).

[0015] In WO 97/33044 wird die Verwendung von Cyclodextrin in festen oder halbfesten Zellulosebahnen offenbart. Das Cyclodextrin agiert als eine Barriere bzw. eine Falle für kontaminierende Substanzen. Die Barriereeigenschaften des Materials, welches in WO 97/33044 offenbart ist, basieren auf einem Einfangen von den jeweiligen permeierenden Substanzen im internen hydrophoben Raum der Cyclodextrinmoleküle. Das Cyclodextrinmaterial wird im allgemeinen in der Form von einem kompatiblen derivatisierten Cyclodextrin verwendet. Gemäß WO 97/33044 ist das bevorzugte Cyclodextrin ein derivatisiertes Cyclodextrin, welches wenigstens einen an das Cyclodextrinmolekül gebundenen Substituenten aufweist.

[0016] Weiterhin ist aus WO 97/30122 bekannt, dass die Barriereeigenschaften für ein thermoplastisches Polymer durch Bilden einer Barrièreschicht mit einem dispergierten kompatiblen Cyclodextrinderivat im Polymer

verbessert werden können.

[0017] WO 93/10174 betrifft thermoplastische Filme, welche eines oder mehrere Metallpulver, ausgewählt aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Zinkpulver und Manganpulver enthalten. WO 96/00260 betrifft einen thermoplastischen Film, welcher ein thermoplastisches Polymer und ein darin dispergiertes Cyclodextrinderivat umfasst, das Barriereeigenschaften bereitstellt.

[0018] Die Anmeldung betrifft einen thermoplastischen Film, welcher dadurch charakterisiert ist, dass der Film wenigstens 0,1 Gew.-%, vorzugsweise 0,5 bis 6 Gew.-%, basierend auf dem Gesamtgewicht der Mischung aus thermoplastischem Material und Füllstoff umfasst und weiterhin wenigstens ein Metallpulver, ausgewählt aus der Gruppe bestehend aus Aluminiumpulver, Magnesiumpulver, Manganpulver und Mischungen davon. Gemäß WO 93/10174 liegt die durchschnittliche Partikelgröße des Metallpulvers im Bereich von 5 bis 20 µm.

[0019] In keinem der vorgenannten Dokumente des Standes der Technik werden Barrierematerialien, welche modifiziertes Cyclodextrin in Kombination mit einer anderen reaktiven oder einschließenden Substanz, welche in ein entsprechendes Barrierematerialien inkorporiert ist, offenbart.

[0020] Überraschenderweise wurde jetzt gefunden, dass die Inkorporation von nanoskaligen Metallpartikeln in ein Cyclodextrin-enthaltendes Material zu einem "reaktiven" Barrierematerial mit exzellenten Barriereeigenschaften führt. Genauer gesagt wurde gefunden, dass das Vorhandensein von nanoskaligen Metall- oder Metalllegierungspartikeln in einem Barrierematerial, vorzugsweise einem thermoplastischen Material und noch mehr bevorzugt in einem thermoplastischen Film, wobei besagtes Material Cyclodextrinderivate umfasst, bei dem Erreichen von exzellenten Barriereeigenschaften vorteilhaft ist. Das gegenwärtig bevorzugte Metall ist Zink.

[0021] Gemäß der vorliegenden Erfindung wird ein Material mit verbesserten Barriereeigenschaften bereitgestellt, wobei das Material umfasst

- a) ein Matrixmaterial; und
- b) dispergiert in dem Matrixmaterial eine wirksam absorbierende Menge an Cyclodextrinmaterial, wobei das Cyclodextrinmaterial frei von Einschlußkomplexverbindungen ist und das Cyclodextrin ein α -Cyclodextrin, ein β -Cyclodextrin, ein γ -Cyclodextrin oder Mischungen davon mit Seitengruppen oder Substituenten umfasst, die das Cyclodextrin mit dem Matrixmaterial kompatibel machen, und nanoskalige Zinkpartikel.

[0022] "Nanoskalige Partikel" im Sinne der vorliegenden Erfindung sind vorzugsweise Partikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 10 bis 250 nm, mehr bevorzugt im Bereich von 40 bis 120 nm und am meisten bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 nm. Es wurde gemäß der vorliegenden Erfindung gefunden, dass die Verwendung von Partikeln mit einem durchschnittlichen Durchmesser von mehr als 1000 nm nachteilig ist. Beispielsweise führt die Inkorporation von mikroskaligen Partikeln in einem thermoplastischen Film mit einer Dicke im Bereich von 10 bis 20 µm zu einer Perforation des Films und verursacht Oberflächenunregelmäßigkeiten und kleine Löcher.

[0023] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden Zinkpartikel, d. h. Partikel die im wesentlichen aus metallischem Zink in unreagierter Form bestehen, verwendet. Die Zinkpartikel sind im wesentlichen frei von entsprechenden Oxiden.

[0024] Gemäß der vorliegenden Erfindung sollte das zu verwendende Cyclodextrinmaterial wenigstens einen geringen Feuchtigkeitsgehalt aufweisen, vorzugsweise einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1 Gew.-%, bezogen auf das Cyclodextrinmaterial.

[0025] Es wurde gemäß der vorliegenden Erfindung gefunden, dass die erfindungsgemäßen Barrierematerialien, welche Cyclodextrinderivate und nanoskalige Metallpartikel enthalten, insbesondere für die Verwendung oder die Herstellung von Materialien bzw. Behältern zur vorübergehenden Lagerung von verschmutzten Windeln, Inkontinenzprodukten, medizinischen Verbänden, Binden etc. geeignet sind, da das Material als eine wirksame Barriere gegenüber permeierenden Substanzen und insbesondere reaktiven permeierenden Substanzen, die beispielsweise von verschmutzten Windeln freigesetzt werden, fungiert.

[0026] Flüchtige Substanzen oder permeierende Substanzen, die beispielsweise von verschmutzten Windeln freigesetzt werden, umfassen niedermolekulare organische Säuren, organische Sulfide und Thiole, Amine, Ammonium und aromatische Alkohole. Die meisten dieser Verbindungen haben menschliche Wahrnehmungs-

grenzen im unteren ppb Bereich.

[0027] Die erfindungsgemäßen Barrierematerialien verhindern das Diffundieren bzw. Permeieren von unerfreulichen Gerüchen oder flüchtigen Substanzen durch die Barriere und sind auch in der Lage, permeierende Substanzen wenigstens teilweise dauerhaft zu fixieren oder zu komplexieren. Demgemäß emittiert ein entsprechender Barrierefilm, ein Müllbeutel oder Behälter selbst vorzugsweise keine Gerüche.

[0028] Weiterhin wurde gemäß der vorliegenden Erfindung gefunden, dass die erfindungsgemäßen Barriermaterialien oder Barriereschichten, die nanoskalige Metallpartikel und Cyclodextrin enthalten, welche in einer geeigneten Nahrungskontakt- und insbesondere Milchkontaktschicht einer Flasche oder eines Kartons dispergiert sind, in der Lage sind, lichtinduzierte Fehlgeschmacksverbindungen, welche in der Milch gebildet werden, abzufangen und dabei den Geschmack und die Lebensdauer während der Lagerung zu verbessern. Da die in der Milch entstehenden Fehlgeschmackssubstanzen sich in der Kontaktpolymerschicht lösen, reagieren die metallreaktiven Fehlgeschmackssubstanzen (beispielsweise Schwefelwasserstoff, Dimethylsulfid und Dimethyldisulfid) mit nanoskaligem Metall und werden durch Cyclodextrin komplexiert, wobei ihr Transport später während der Dauer der Lagerung aus dem Kontaktenschichtpolymer zurück in die Milch verhindert wird.

[0029] Das erfindungsgemäße Barrierematerial kann beispielsweise ein Film sein oder eine Beschichtung, eine halbfeste oder feste Folie oder auch ein Behälter, wie beispielsweise ein Windeleimer mit wenigstens einer Schicht oder einer Beschichtung, bestehend aus dem erfindungsgemäßen Material mit verbesserten Eigenschaften. Das erfindungsgemäße Material mit den verbesserten Barriereeigenschaften kann in Kombination mit jedem anderen Material verwendet werden. Beispielsweise kann das erfindungsgemäße Material mit Polymeren coextrudiert oder laminiert werden, so dass ein Zweischichtfilm, eine beschichtete Monoschicht, ein Bilayer- oder Multilayerfilm mit einem oder mehreren Beschichtungen auf einer Oberfläche oder beiden Oberflächen bereitgestellt wird. Vorzugsweise ist das Material mit den verbesserten Barriereeigenschaften ein thermoplastisches Material, mehr bevorzugt ein thermoplastisches Material in Form eines thermoplastischen Films, einer Dichtung, einer thermoplastischen Kappe oder einem festen Behälter.

[0030] Das erfindungsgemäße Matrixmaterial kann ein thermoplastisches Material sein, enthaltend Polymere, gefertigt aus Monomeren, enthaltend Ethylen, Propylen, Butylen, Butadien, Styrol und anderen. Weiterhin können solche thermoplastischen polymeren Materialien Poly(acrylonitril-co-butadien-co-styrol)polymere, acrylische Polymere wie etwa Polymethylmethacrylat, Poly-n-butylacrylat, Poly(ethylen-co-acrylsäure), Poly(ethylen-co-methacrylat) etc.; Zellophan, Zellulosematerialien einschließlich Zelluloseacetat, Zelluloseacetatpropionat, Zelluloseacetatbutyrat und Zellulosetriacetat etc.; Fluorpolymere einschließlich Polytetrafluoroethylen (Teflon®), Poly(ethylen-co-tetrafluoroethylen)copolymere, (Tetrafluoroethylen-co-propylen)copolymere, Polyvinylfluoridpolymere etc., Polyamide wie etwa Nylon 6, Nylon 6,6 etc.; Polycarbonate, Polyester wie etwa Polyethylen-co-terephthalat), Poly(ethylen-co-1,4-naphthalendicarboxylat), Poly(butylen-co-terephthalat); Polyimidmaterialien; Polyethylenmaterialien einschließlich Polyethylen niedriger Dichte; lineares Polyethylen niedriger Dichte, Polyethylen hoher Dichte, hochmolekulares Polyethylen hoher Dichte etc.; Polypropylen, biaxial orientiertes Polypropylen; Polystyrol, biaxial orientiertes Polystyrol; Vinylfilme einschließlich Polyvinylchlorid, (Vinylchlorid-co-vinylacetat)copolymere, Polyvinylidenchlorid, Polyvinylalkohol, (Vinylchlorid-co-vinylidendichlorid)copolymere, Spezialfilme einschließlich Polysulfon, Polyphenylensulfid, Polyphenylenoxid, Flüssigkristallpolyester, Polyetherketone, Polyvinylbutyral etc.

[0031] Gemäß einer bevorzugten Ausführungsform der vorliegenden Erfindung ist das Matrixmaterial ein thermoplastisches Material, mehr bevorzugt ein thermoplastischer Film, wobei das Material Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen niedriger Dichte (LDPE) und/oder lineares Polyethylen niedriger Dichte (LLDPE) und eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyester, Polyamide und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere umfasst. Ein besonders bevorzugtes Polyamid ist Nylon®.

[0032] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung umfasst das Matrixmaterial ein Zellulosematerial, vorzugsweise ein Gewebe oder eine Schicht umfassend eine kontinuierliche Anordnung von zufällig ausgerichteten Zellulosefasern.

[0033] Zellulosematerialien umfassen gebundene kleine diskrete Zellulosefasern. Solche Fasern sind typischerweise durch sekundäre Bindungen zusammengehalten, die höchst wahrscheinlich Wasserstoffbindungen sind. Um eine Zellulosebahn zu formen werden die Fasern zu einem groben Gewebe oder einer Bahn aus einer Wassersuspension oder Dispersion von Fasern auf einem Sieb geformt, mit Faserzusätzen, Pigmenten, Bindermaterialien, sekundären Bindermaterialien oder anderen Komponenten kombiniert. Zellulosematerialien können aus primären Faserquellen oder aus sekundären bzw. recycelten Fasermaterialien gefertigt werden.

Recycelte Materialien enthalten inhärent recycelte organische Materialien wie etwa Farbstoffe, Lösungsmittel, Beschichtungen, Klebstoffe, Rückstände von Materialien, welche die Faserquelle kontaktiert haben und Materialquellen.

[0034] Gemäß einer besonders bevorzugten Ausführungsform der Erfindung wird ein "reaktiver" Barrierefilm bereitgestellt, wobei der Film nanoskalige Zinkpartikel mit einem durchschnittlichen Durchmesser im Bereich zwischen 40 und 100 nm, eine wirksam absorbierende Menge an Cyclodextrinmaterial, vorzugsweise ein acetyliertes Cyclodextrinmaterial enthält, wobei das Matrixmaterial LDPE, LLDPE und HDPE umfasst. Besagter "reaktiver" Barrierefilm stellt exzellente Barriereeigenschaften bereit und ist insbesondere für die Herstellung von Taschen wie beispielsweise Müllbeuteln zur vorübergehenden Lagerung von verschmutzten Windeln geeignet. Die Dicke des resultierenden Barrierefilms ist vorzugsweise im Bereich von 5 und 65 µm, mehr bevorzugt im Bereich zwischen 10 und 50 µm.

[0035] Im Sinne der vorliegenden Erfindung kann ein Film auch eine Beschichtung sein, die auf ein anderes Filmmaterial oder einen anderen Filmbo gen auflaminiert ist. Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird ein Behälter, vorzugsweise ein Kunststoffwindeleimer mit einem dichtverschließbaren Deckel zur vorübergehenden Lagerung von verschmutzten Windeln bereitgestellt, welcher aus dem erfindungsgemäßen Barrierematerial besteht oder wenigstens mit einem Film oder einer Schicht aus dem Barrierematerial beschichtet ist.

[0036] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung werden Wegwerfwindeln bereitgestellt, die das erfindungsgemäße Barrierematerial aufweisen. Es ist bevorzugt eine Beschichtung oder einen Film des erfindungsgemäßen Barrierematerials auf die äußere oder Stützschicht der Wegwerfwindel aufzubringen, um die Emission von Gerüchen zu verhindern oder zu reduzieren.

[0037] Gemäß der vorliegenden Erfindung werden auch Nahrungsmittelkontaktverpackungen, insbesondere kunststoffbeschichtete Pappkartons oder Flaschen bereitgestellt, die das erfindungsgemäße Barrierematerial aufweisen. Es ist bevorzugt, eine Beschichtung oder einen Film aus dem erfindungsgemäßen Barrierematerial auf die Innenseite einer Flasche oder eines Kartons zu applizieren, um die Geschmackssubstanzen oder Fehlgerüche abzufangen.

[0038] Es ist ein weiterer Vorteil der erfindungsgemäßen Barrierematerialien, dass die Zinkpartikel, welche in dem Matrixmaterial dispergiert sind, antimikrobielle Eigenschaften aufweisen und somit dem Material oder dem Film antimikrobielle Eigenschaften verleihen.

[0039] Das Barrierematerial gemäß der vorliegenden Erfindung stellt einen verbesserten Barriewiderstand gegenüber einer Vielzahl von permeierenden Substanzen und/oder Verunreinigungen bereit. Die Diffusion der flüchtigen Substanzen durch das Barrierematerial wird durch das Hinzufügen von kompatiblem derivatisiertem Cyclodextrin und nanoskaligen Metallpartikeln zu dem verwendeten Material verhindert. Daher ist das erfindungsgemäße Material auch für viele Anwendungen einschließlich Nahrungsmittelkontaktverpackungen, flexible Verpackungen zum Wegwerfen von Erwachsenen- und Babywindeln, Inkontinenzprodukten, Krankenhaus- und Haushaltsabfall und auch für das Verpacken von pharmazeutischen Produkten, medizinischen Vorrichtungen und Dentalmaterialien geeignet.

[0040] Das bevorzugte Cyclodextrinderivat wird, basierend auf der Kompatibilität der funktionellen Gruppe mit dem Matrixmaterial, der thermischen Stabilität des Cyclodextrinmaterials und der Fähigkeit des Cyclodextrins Einschlusskomplexe mit flüchtigen Substanzen zu bilden, ausgewählt. Das Cyclodextrinderivat kann einen Substituenten an der Hydroxylgruppe des einzigen primären Kohlenstoffatoms und/oder einen Substituenten an einer oder beiden Hydroxylgruppen der sekundären Kohlenstoffatome enthalten.

[0041] Cyclodextrin wird üblicherweise mittels hochselektiver enzymatischer Synthese hergestellt. Es besteht aus 6, 7 oder 8 Glucosemonomeren, die in einem Donut-förmigen Ring angeordnet sind und jeweils als alpha-, beta-, bzw. gamma-Cyclodextrin bezeichnet werden. Diese spezielle Verknüpfung der Glucosemonomere verleiht dem Cyclodextrin eine feste, konusartige Molekülstruktur, die im Inneren hohl ist und ein spezifisches Volumen aufweist. Dieser innere Hohlraum stellt das wesentliche strukturelle Merkmal des Cyclodextrins dar und verleiht ihm die Fähigkeit Moleküle zu komplexieren (d. h. Aromaten, Alkohole, Halogenide und Wasserstoffhalogenide, Carbonsäuren und deren Ester und dergleichen). Das komplexierte Molekül muss bezüglich seiner Größe dem Kriterium genügen, dass es mindestens teilweise in den inneren Hohlraum des Cyclodextrins hineinpasst, was zur Bildung eines Einschlusskomplexes führt.

[0042] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist das Cyclodextrin auf einem alpha-Cyclodextrin (alpha-CD), einem beta-Cyclodextrin (beta-CD), einem delta-Cyclodextrin (delta-CD) oder Mischungen davon basiert. Ein bevorzugtes Cyclodextrindertivat ist, u. a., ausgewählt basierend auf der Kompatibilität der funktionellen Gruppe mit dem Matrixmaterial auf der einen Seite und der Fähigkeit des Cyclodextrins einen Einschlusskomplex mit den Zielsubstanzen auszubilden auf der anderen Seite.

[0043] Demgemäß besteht eine erste Anforderung in der Kompatibilität mit dem thermoplastischen oder Zellulosematerial sowie in der thermischen Stabilität während des Herstellungsverfahrens. "Kompatibel" bedeutet, dass das Cyclodextrinmaterial vorzugsweise gleichmäßig in dem Matrixmaterial dispergiert werden kann, seine Fähigkeit permeierende Materialien einzufangen oder zu komplexieren beibehält und in dem Polymer ohne wesentliche Reduktion in Bezug auf die Barriereeigenschaften verbleiben kann.

[0044] Zum zweiten muss die Größe des internen Hohlraums im Cyclodextrin (d. h. α , β , γ) berücksichtigt werden. Jede Modifikation mit funktionellen Gruppen muss geeignet sein, um einen Einschlusskomplex mit den anvisierten flüchtigen Substanzen oder Verunreinigungen auszubilden. Um ein spezifisches Ergebnis zu erreichen, können mehr als eine Hohlraumgröße bzw. funktionelle Gruppe notwendig sein. Beispielsweise haben Mischungen von α und/oder β , die γ -Cyclodextrin enthalten, eine größere Effizienz bei der Komplexierung von einigen flüchtigen Substanzen als Mischungen ohne γ -Cyclodextrin. Modellrechnungen am Computer haben gezeigt, dass Art und Zahl der funktionellen Gruppen am Ring verschiedene Komplexierungsenergien für spezifische Liganden (d. h. komplexierte Substanzen) bereitstellen. Diese Komplexierungsenergien ($\Delta E^{\text{sterisch}}$ und $\Delta E^{\text{elektrostatisch}}$) können für ein spezifisches Derivat, eine Hohlraumgröße und einen Liganden berechnet werden. Daher ist die Einschlusskomplexierung zu einem gewissen Grad vorhersagbar. Beispielsweise haben die Erfinder herausgefunden, dass acetyliertes α -Cyclodextrin, β -Cyclodextrin und acetyliertes γ -Cyclodextrin sehr wirksame Cyclodextrinderivate in Bezug auf die Verbesserung der Barriereeigenschaften der erfindungsgemäßen Barriermaterialien sind.

[0045] Das kompatible Cyclodextrinderivat gemäß der vorliegenden Erfindung ist eine Verbindung welche im Wesentlichen frei von Einschlusskomplexen ist. Für diese Erfindung bedeutet der Begriff „im Wesentlichen frei von einem Einschlusskomplex“, dass die Quantität des dispergierten Cyclodextrinmaterials in der Polymermasse einen großen Anteil an Cyclodextrin aufweist welches frei von Polymerverunreinigungen, einer permeierenden Substanz oder anderen Einschlussverbindungen im Inneren des Cyclodextrinmoleküls ist. Eine Cyclodextrinverbindung wird typischerweise ohne irgendwelche Einschlussverbindungen der Polymermasse hinzugefügt und mit dieser vermischt, jedoch kann während der Herstellung etwas Komplexierung auftreten.

[0046] Prinzipiell kann das bevorzugte Cyclodextrinderivat einen Substituenten an der Hydroxylgruppe des einzigen primären Kohlenstoffatoms und einen Substituenten an einem oder beiden Hydroxylgruppen der sekundären Kohlenstoffatome tragen. Aufgrund der Geometrie des Cyclodextrinmoleküls und der Chemie der Ringsubstituenten zeigen nicht alle Hydroxylgruppen die gleiche Reaktivität. Jedoch kann das Cyclodextrinmolekül mit Sorgfalt und geeigneten Reaktionsbedingungen so umgesetzt werden, dass man ein derivatisiertes Molekül mit einer bestimmten Zahl von Hydroxylgruppen erhält, welche mit einem einzigen Substituententyp derivatisiert sind. Außerdem ist die gezielte Synthese eines derivatisierten Moleküls mit zwei unterschiedlichen Substituenten oder drei unterschiedlichen Substituenten ebenfalls möglich. Diese Substituenten können zufällig verteilt oder auf eine spezielle Hydroxylgruppe gerichtet sein. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung kann ein weiter Bereich an Substituenten bzw. Seitengruppen an dem Molekül verwendet werden. Diese derivatisierten Cyclodextrinmoleküle können Alkylether, Silylether, Alkylester umfassen, einschließlich Cyclodextrinester, wie z. B. Tosylate, Mesylate und andere damit verwandte Sulfoderivate, Hydrocarbylaminocyclodextrin, Alkylphosphono- und Alkylphosphatcyclodextrin, Imidazol-substituiertes Cyclodextrin, Pyridin-substituiertes Cyclodextrin, Cyclodextrin, welches Hydrocarbyl-Schwefel-basierte funktionelle Gruppen enthält, mit Silizium-enthaltenden funktionellen Gruppen substituiertes Cyclodextrin, Carbonat und carbonatsubstituiertes Cyclodextrin, mit Carbonsäuren und verwandten Verbindungen substituiertes Cyclodextrin und andere.

[0047] Acylgruppen, die als kompatibel machende funktionelle Gruppen verwendet werden können, umfassen Acetyl-, Propionyl-, Butyryl-, Trifluoracetyl-, Benzoyl- und Acryloyl-Gruppen. Die Bildung solcher Gruppen an der Hydroxylgruppe des Cyclodextrinmoleküls geht auf bekannte Reaktionen zurück. Die Acylierungsreaktion kann durchgeführt werden, indem man das geeignete Säureanhydrid, Säurechlorid und bekannte Syntheseverfahren einsetzt.

[0048] Zur Herstellung eines alkylierten Cyclodextrins können Cyclodextrinmaterialien auch mit Alkylierungsmitteln umgesetzt werden. Typische Beispiele für Alkylgruppen, die zur Bildung des alkylierten Cyclodextrins geeignet sind, beinhalten Methyl-, Propyl-, Benzyl-, Isopropyl-, tertär-Butyl-, Allyl-, Trityl-, Alkylbenzyl- und an-

dere übliche Alkylgruppen. Solche Alkylgruppen können mit herkömmlichen präparativen Verfahren hergestellt werden, beispielsweise durch Umsetzen der Hydroxylgruppe mit einem Alkylhalogenid bei geeigneten Bedingungen oder mit einem alkylierenden Alkylsulfatreaktanden.

[0049] Tosyl-(4-Methylbenzolsulfonyl-), Mesyl-(Methylsulfonyl-) oder andere verwandte Alkyl- oder Arylsulfonyl-bildende Reagenzien können ebenfalls zur Herstellung von kompatibel machendem Cyclodextrin eingesetzt werden.

[0050] Sulfonyl-enthaltende funktionelle Gruppen können eingesetzt werden, um entweder die sekundäre Hydroxylgruppe oder die primäre Hydroxylgruppe der Glucosereste am Cyclodextrinmolekül zu derivatisieren. Die Reaktionen können unter Einsatz eines Sulfonylchlorid-Reaktanden durchgeführt werden, der entweder mit dem primären oder sekundären Hydroxyl wirksam reagiert. Das Sulfonylchlorid wird in Abhängigkeit der Anzahl der Hydroxylgruppen im Molekül, die substituiert werden sollen, im geeigneten Mol-Verhältnis eingesetzt. Sulfonylgruppen können mit Acyl- oder Alkylgruppen kombiniert werden.

[0051] Das Sulfonyl-derivatisierte Cyclodextrinmolekül kann eingesetzt werden, um durch nukleophile Substitution der Sulfonatgruppe mit einem Azidion das Aminoderivat aus dem mit der Sulfonylgruppe substituierten Cyclodextrinmolekül zu generieren. Die Azidoderivate werden durch Reduktion anschließend in substituierte Aminoverbindungen umgewandelt. Diese Azido- oder Aminocyclodextrinderivate wurden in großer Zahl hergestellt. Beispiele für Stickstoff enthaltende Gruppen, die für die Erfindung eingesetzt werden, umfassen Acetylarnino-Gruppen(-NHAc), Alkylarnino-, einschließlich Methylarnino-, Ethylarnino-, Butylarnino-, Isobutylarnino-, Isopropylarnino-, Hexylarnino- und andere Alkylarninosubstituenten. Die Amino- oder Alkylarninosubstituenten können außerdem gegenüber anderen Verbindungen reaktiv sein, die mit dem Stickstoffatom reagieren, um die Aminogruppe weiter zu derivatisieren.

[0052] Das Cyclodextrinmolekül kann auch mit heterozyklischen Molekülen substituiert sein, einschließlich Imidazol-Seitengruppen, Histidin, Imidazolgruppen, Pyridin und substituierte Pyridingruppen.

[0053] Cyclodextrinderivate können mit schwefelhaltigen funktionellen Gruppen modifiziert werden, um in das Cyclodextrin kompatibel machende Substituenten einzuführen. Abgesehen von den oben angegebenen Sulfonylacylierenden Gruppen können zum Derivatisieren von Cyclodextrin schwefelhaltige Gruppen eingesetzt werden, die auf Basis von Sulphydryl-Chemie hergestellt werden. Solche schwefelhaltigen Gruppen umfassen Methylthio(-SMe), Propylthio(-SPr), t-Butylthio(-S-C(CH₃)₃), Hydroxyethylthio-(-S-CH₂CH₂OH), Imidazolylmethythio-, Phenylthio-, substituierte Phenylthio-, Aminoalkylthiogruppen und andere. Auf der Grundlage der oben erläuterten Ether- oder Thioetherchemie kann Cyclodextrin hergestellt werden, welches Substituenten aufweist, die mit einer Hydroxylaldehyd-, Keton- oder Carbonsäure-Funktionellität enden. Cyclodextrine mit Derivaten, welche unter Verwendung von Silizium-organischer Chemie hergestellt sind, können kompatibel machende funktionelle Gruppen enthalten.

[0054] Es können Cyclodextrinderivate mit funktionellen Silizium-organische Verbindungen enthaltenden Gruppen, hergestellt werden, die hier als „silicon ether“ bezeichnet werden. Siliziumorganische Gruppen betreffen im allgemeinen Gruppen mit einem einfach substituierten Siliziumatom oder einem sich wiederholenden Silizium/Sauerstoff-Gerüst mit Substituentengruppen. Typischerweise trägt ein wesentlicher Anteil der Siliziumatome in den Silizium-organischen Substituenten Kohlenwasserstoff-(Alkyl- oder Aryl-)Substituenten. Mit Siliziumorganischen Verbindungen substituierte Materialien besitzen im allgemeinen eine erhöhte thermische und oxidative Stabilität und chemische Inertheit. Weiterhin erhöhen die Siliziumorganischen Gruppen die Beständigkeit gegenüber Verwitterung, bewirken eine Durchschlagfestigkeit und verbessern die Oberflächenspannung. Die Molekülstruktur der Silizium-organische Gruppe kann variieren, da die Silizium-organische Gruppe ein einzelnes Siliziumatom oder zwei bis zwanzig Siliziumatome im Silizium-organischen Rest aufweisen kann, linear oder verzweigt sein kann, eine große Anzahl von sich wiederholenden Silizium/Sauerstoff-Gruppen aufweisen kann und außerdem mit einer Vielzahl von funktionellen Gruppen substituiert sein kann. Für die Zwecke der vorliegenden Erfindung sind eine Silizium-organische Gruppe enthaltende Substituenten bevorzugt, einschließlich Trimethylsilyl-, gemischte Methyl-Phenylsilyl-Gruppen etc.

[0055] In bevorzugten Ausführungsformen der vorliegenden Erfindung umfasst das Cyclodextrinmaterial Substituenten, die eine Silylethergruppe, eine Alkylethergruppe und/oder eine Alkylestergruppe aufweisen. Gemäß der vorliegenden Erfindung umfassen die Alkylestersubstituenten vorzugsweise Acetylgruppen, Propylgruppen und/oder Butylgruppen, die Alkylethersubstituenten vorzugsweise Methylgruppen, Ethylgruppen und/oder Propylgruppen und die Silylethersubstituenten vorzugsweise Methylgruppen, Ethylgruppen, Propylgruppen und/oder Butylgruppen.

[0056] Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt die Menge an Cyclodextrinderivat in dem Matrixmaterial vorzugsweise im Bereich von etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,1 bis 1 Gew.-%, basierend auf dem Matrixmaterial.

[0057] Gemäß der vorliegenden Erfindung liegt die Menge an Zink im Matrixmaterial vorzugsweise im Bereich von etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa 0,025 bis 0,50 Gew.-%, basierend auf dem Matrixmaterial.

[0058] Polymere und Zellulosematerialien, die für die vorliegende Erfindung verwendet werden, können auch andere Additive enthalten, die die Leistungsfähigkeit des Cyclodextrins nicht nachteilig beeinflussen, so wie beispielsweise Katalysatoren, Stabilisatoren, Verfahrensstoffe, Füllstoffe, Pigmente, Farbstoffe und Antioxidantien.

[0059] Bei Filmen wird im allgemeinen angenommen, dass sie eine Stärke von 0,25 Millimeter (mm) oder weniger aufweisen, typischerweise von 0,01 bis 0,20 mm. Eine Folie kann eine Dicke von etwa 0,25 mm bis zu mehreren Zentimetern und typischerweise 0,3 bis 3 mm aufweisen. Filme oder Folien können in Kombination mit anderen, strukturellen Einheiten etc. durch Laminierung verwendet werden. Wichtige Eigenschaften beinhalten die Zugfestigkeit, Dehnbarkeit, Steifheit, Reißfestigkeit und Widerstand; optische Eigenschaften beinhalten Trübung, Transparenz; chemischen Widerstand wie etwa Wasserabsorption und Transmission in Bezug auf eine Vielzahl von permeierenden Materialien einschließlich Wasserdampf und andere permeierende Substanzen; elektrische Eigenschaften wie etwa dielektrische Konstante; und Dauerhaftigkeitseigenschaften einschließlich Schrumpfen, Cracking, Wetterfestigkeit etc.

[0060] Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es auch vorgesehen Beschichtungszusammensetzungen enthaltend ein Matrixmaterial, welches das erfindungsgemäße Cyclodextrinderivat und nanoskalige Zinkpartikel enthält, zu applizieren, um die Barriereeigenschaften des beschichteten Artikels zu verbessern. Üblicherweise applizieren Beschichtungsmaschinen eine flüssige Zusammensetzung, welche ein filmbildendes Material, Additive, welche das Ausbilden und Aufrechterhalten der Beschichtungszusammensetzung stützen können, zusammen mit einer wirksamen Menge an substituiertem Cyclodextrinmaterial und nanoskaligen Metallpartikeln enthält.

[0061] Gemäß einer weiteren Ausführungsform der vorliegenden Erfindung wird das modifizierte Cyclodextrin und das nanoskalige Zink in einem thermoplastischen Material dispergiert. Das resultierende Barrierematerial kann ein homogenes Material sein, welches aus einer einzelnen Schicht besteht. Gemäß der vorliegenden Erfindung ist es auch vorgesehen, strukturierte Barrierematerialien bereitzustellen bzw. herzustellen, beispielsweise durch Coextrusion oder Laminierung, wodurch ein Zweischichtfilm, eine beschichtete Monoschicht, eine Doppelschicht oder Mehrfachschicht oder Pappe-Folie-Kunststoffkompositmaterialien, die ein oder mehrere Beschichtungen auf der Oberfläche oder auf beiden Oberflächen aufweisen, gebildet werden.

[0062] Wenn das Matrixmaterial ein thermoplastisches Material ist, kann das erfindungsgemäße Barrierematerial, enthaltend wenigstens ein thermoplastisches Polymer, ein modifiziertes Cyclodextrin und nanoskaliges Zink durch beispielsweise das folgende Verfahren hergestellt werden:

In einem ersten Schritt wird das Cyclodextrin-haltige thermoplastische Material durch physikalisches Vermischen und Dispergieren des in geringeren Mengen vorliegenden Bestandteils, d. h. des modifizierten Cyclodextrins, in den Hauptbestandteil, d. h. des Polymer, beispielsweise durch Extrusion hergestellt. Geeignete Extrusionstechniken beinhalten die sogenannte "direkte Inkorporation" und die "Masterbatch-Zugabe". Bei beiden Verfahren ist es bevorzugt, einen Doppelschnecken-Extruder mit co-rotierender Trommelsegmenten zu verwenden. Es ist selbstverständlich auch möglich, gegenläufig rotierende oder Einschnecken-Extruder zum Vermischen bzw. für die Dispergierung des Cyclodextrinmaterials in das polymere Material zu verwenden. Es ist klar, dass das modifizierte Cyclodextrin einzeln oder in Kombination mit anderen geeigneten Additiven oder Hilfsstoffen zugesetzt werden kann.

[0063] Nach dem Mischen oder Dispergieren des Cyclodextrinmaterials in das polymere Material werden die nanoskaligen Zinkpartikel in dem erhaltenen geschmolzenen Kunststoff dispergiert. Die reaktiven Zinkpartikel, die hinzugefügt werden müssen, sind üblicherweise in einem Mineralöl dispergiert, um das Zink vor Sauerstoff und Feuchtigkeit zu schützen. Das Mineralöl wird aus dem Kunststoff abgezogen, z. B. im Extruder unter Anwendung von Wärme und Vakuum. Das resultierende Material wird beispielsweise aus dem Extruder gepumpt und pelletiert.

[0064] Jedoch ist es auch möglich, die Zink- oder Metallpartikel zu dem Matrixmaterial hinzuzufügen und anschließend das Cyclodextrinmaterial hinzuzugeben, um erfindungsgemäße Barrierematerialien zu erhalten.

[0065] Selbstverständlich können die thermoplastischen Materialien zu Barrierefilmen geformt werden, indem eine Vielzahl von Verfahren verwendet wird, einschließlich thermoplastische Blasextrusion, Extrusion linear biaxial ausgerichteter Filme und durch Spritzgießen von geschmolzenem thermoplastischem Harz, Monomer- oder Polymer-(wässrig oder organisches Lösungsmittel)Dispersionen. Diese Verfahren sind wohlbekannte Herstellungsverfahren.

[0066] Die vorhergehende Diskussion illustriert die verschiedenen Ausführungsformen der Anmeldung und die Barriereeigenschaften der Dichtungsverbindungen und Verschlusselemente der Erfindung. Die nachfolgenden Beispiele und Daten erläutern die Erfindung weiter.

Masterbatchcompoundieren von mikro- und nanoskaligem Zink

[0067] Ein segmentierter co-rotierender Trommel (neun Trommeln) Compoundierungs-Extruder (Warner Pfleiderer Corporation ZSK-30mm) wurde mit einer Anström-Zuführzone für Film-Grade Polyethylen hoher Dichte (HDPE) und Triacetylalphacyclodextrin konfiguriert. Ein Gewichtsverlust-Beschicker wurde für die Zuführung von HDPE in die erste Trommel verwendet. Ein zweiter Gewichtsverlustmikro-Beschicker führt das Cyclodextrin in die erste Trommel mit 1,82 lbs/std zu. Die zwei Materialien wurden dann geschmolzen und unter dispersivem und distributivem Mischen vermischt, gefolgt von einer Schmelzdichtung. Das compoundierte Material wurde mit 23,6 kg pro Stunde mit einer Schmelztemperatur von 270°C extrudiert. Die Schnecken wurden bei 400 U/min bei 90% Drehmoment rotiert. Als nächstes wurde eine Zinkmischung durch eine Injektionsdüse unter Verwendung einer langsam zu dosierenden Injektionspumpe (Ministatic Pump, hergestellt von Manostatic) in einen niedrig befüllten Abschnitt der Abstromschnecke in Trommel 4 eingeführt. Eine Schmelzdichtung vor der Zinkinjektion isoliert die Injektionszone von der Atmosphäre, so dass sichergestellt wird, dass nur geschmolzenes Material in Kontakt mit der Zinkmischung gelangt. Die Zinkmischung (gepumpt mit 82,5 Gramm/Std.) mit 0,467 Gramm Zink/Milliliter Mineralöl wurde dann unter Verwendung von Schermischelementen inkorporiert. Das Material passiert dann durch eine Entgasungszone (betrieben bei einem Vakuum von 660 mm Hg) bevor es durch eine vierlöchrige Strangdüse austritt. Die Stränge passieren durch ein Wasserbad und zwei Lufttrockner, bevor sie in den Strangschneider eintreten. Die fertigen Pellets werden dann in eine Stickstoff-gespülte Mylar/Folien-Komposittasche, die mit einem Taschenabdichter abgedichtet wurde, um atmosphärische Kontamination bis zu der Verwendung zu verhindern, platziert. Zwei Masterbatches (Zink und Cyclodextrin) wurden unter Verwendung dieser Compoundierungsmethode produziert.

[0068] Die Masterbatch-Formulierung #1 enthielt 95,15% HDPE, 0,35% nanoskalige Zinkpartikel (80–100 nm) und 3,5% Triacetylalphacyclodextrin. Die Masterbatch-Formulierung #2 enthielt 95,15% HDPE, 0,35% mikroskalige Zinkpartikel (durchschnittliche Größe 9,790 nm) und 3,5% Triacetylalphacyclodextrin. Die mikro- und nanoskaligen Zinkmaterialien wurden von Aldrich Chemical bezogen und Triacetylalphacyclodextrin wurde von Wacker Biochem Corporation hergestellt. Das Hexanolösungsmittel in dem Nanozinkmaterial wurde durch ein leichtes Mineralöl (Aldrich) ausgetauscht.

[0069] Eine dritte Masterbatch-Formulierung wurde mit Triacetylalphacyclodextrin ohne Zink produziert. Die Extruderschneckenanordnung produzierte ein compoundiertes Material bei 23,5 kg pro Stunde und einer Schmelztemperatur von 265°C. Die Schnecken wurden bei 400 U/min bei 90% Drehmoment rotiert. Das Material passierte dann eine Entgasungszone (betrieben mit einem Vakuum von 660 mm Hg), bevor es durch eine vierlöchrige Strangdüse austritt. Die Stränge passieren ein Wasserbad und zwei Lufttrockner, bevor sie in den Strangschneider eintreten. Die fertigen Pellets wurden in einer Stickstoff-gespülten Mylar/Folien-Komposittasche platziert und mit Wärme versiegelt.

Masterbatch-Formulierungen	Masterbatch-Zusammensetzungen (Gew.-% in HDPE)		
	Nanozink Partikelgröße 80–100 nm	Mikrozink Durchschnittl. Partikelgröße 9,790 nm	Triacetyl α-CD Substitutionsgrad = 3,0
Formulierung #1	0,35 Gew.-%		3,5 Gew.-%
Formulierung #2*		0,35 Gew.-%	3,5 Gew.-%
Formulierung #3*			3,5 Gew.-%

* Vergleichsbeispiel

Tabelle 1. HDPE-Masterbatch-Formulierungen

Filmherstellung

[0070] Eine Serie von Filmen wurde unter Verwendung von Polyethylenharz hoher Dichte und den drei Masterbatch-Formulierungen in Tabelle 1 durch Blasfilmextrusion in Filme umgewandelt (Tabelle 2). Die Filme wurden auf einer Killion-Blasfilmlinie im Labormaßstab geblasen. Der Extruder wurde mit einer Schnecke mit 19 mm Durchmesser (24:1 L/D-Verhältnis), welche bei 72 U/min mit einem Ausstoß von 1,8 kg/Stunde für eine 20 μm Filmdicke und bei 122 U/min mit einem Ausstoß von 3,6 kg/Stunde für eine 50 μm Filmdicke betrieben wurde, ausgestattet. Der Extruder wird mittels Rieselzufuhr nur mit einem Gilmgrade HDPE als Vergleichsprobe und mit Masterbatch-Formulierungen #1, #2 und #3, die durch mechanisches Rühren vor der Verwendung vermischten wurden (10:1 – Gewicht zu Gewicht – Ursprungsharz zu Masterbatch) betrieben.

[0071] Die Blasfilmlinie mit kreisförmiger Filmdüse hat einen 31,75 mm Durchmesser und ist bei 270°C betrieben. Der extrudierte Polymerschlauch hat einen Durchmesser von 23 cm für beide Filmdicken. Die zwei Extruderzonen werden bei 238°C und 240°C betrieben. Der Extruder zu Film-Düsenadapter wird bei 238°C betrieben.

geblasener Film Identifikation	Masterbatch Formulierungen	Blasfilmzusammensetzung (Gew.-%)			
		HDPE	Nanozink	Mikrozink	Triacetyl α -CD
Film #1		100%			
Film #2	Formulierung #1	99,615%	0,035%		0,35%
Film #3	Formulierung #2*	99,615%		0,035%	0,35%
Film #4	Formulierung #3*	99,65%			0,35%

* Vergleichsbeispiel

Tabelle 2. HDPE-Glasfilm-Testproben

Filmoberflächenanalyse

[0072] Die Flächen des geblasenen Films wurden in Bezug auf eingeschlossene Zinkpartikel unter Verwendung eines Elektronenmikroskop (SEM) mit variablem Druck, welches mit einer ansteigenden Spannung von 20 kV betrieben wurde, untersucht. Die [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) sind SEM-Mikrographen von Film#3 (Mikrozink) und Film#2 (Nanozink) Oberflächen bei 2,500 \times -Vergrößerung. Die eingeschlossenen Partikel, die in dem Mikrozinkfilm durch SEM gefunden wurden, wurden dann durch energiedispersive Spektroskopie analysiert. Die Röntgenspektren der in [Fig. 1](#) gezeigten Zinkpartikel sind in [Fig. 3](#) dargestellt.

[0073] Es wurden signifikante Unterschiede bezüglich der Mikrozink- und Nanozinkfilmoberflächen durch SEM gefunden und diese Unterschiede sind durch Vergleich der Mikrographen in

[0074] [Fig. 1](#) und [Fig. 2](#) klar sichtbar. Der Mikrozink-enthaltende Film zeigt zahlreiche in der Oberfläche eingeschlossene Zinkpartikel. Die in [Fig. 1](#) gezeigten Partikel haben einen Durchmesser von annähernd 6 μm (6 000 nm). Keine Zinkpartikel wurden in der Nanozinkfilmoberfläche detektiert. Die Bedeutung dieser Feststellung besteht darin, dass eingeschlossene mikrometerskalige Zinkpartikel in der Oberfläche des Films Defekte, wie etwa Löcher, und möglicherweise auch einen vollständigen Durchbruch durch die ganze Dicke des Films verursachen können. Partikel in der Filmoberfläche können einen Kapillarfluss ermöglichen, was ein unerwünschtes Merkmal im dünnen Barrierefilm darstellt.

Statische Permeationstests

[0075] Die Permeation durch eine Barriere kann dargelegt werden, soweit die Membran bei einer Zeit Null (t_0) zunächst frei von Permeatdämpfen ist. Der Druck p_2 der Permeate an der Anstromfläche der Membran wird durch die Konzentration c_2 an der Oberflächenschicht erhöht. Diffusion ist ein Maß dafür, wie schnell Permeate

über den Konzentrationsgradienten in eine Membran eindringen und für die Zeit, die benötigt wird, um einen Gleichgewichtszustand zu erreichen. Der Abstrom-seitige Druck, p_1 , ist, obwohl messbar, bei kurzen Zeiten vernachlässigbar im Vergleich zu dem Anstrom-seitigen Druck p_2 . Die Menge an Dampf, die durch die thermoplastische Barriere permeiert, wächst über die Zeit linear an, sobald der Gleichgewichtszustand erreicht ist. Bei längeren Zeiten wird der Anstromdruck p_2 mit dem Abstromdruck p_1 gleich sein.

[0076] Wenn ein Gas oder ein Dampfpermeat nicht mit dem Polymer in einer Membran wechselwirkt, ist der Permeabilitätskoeffizient, P , üblicherweise charakteristisch für das Permeat-Polymer-System. Dies ist der Fall bei der Permeation von vielen Gasen wie etwa Wasserstoff, Stickstoff und Sauerstoff durch viele Polymere. Wenn ein Permeat mit den Molekülen des Polymers in Wechselwirkung tritt, wie es bei organischen Permeaten der Fall ist, ist P nicht mehr konstant und kann vom Druck, der Filmdicke und anderen Bedingungen abhängen. In diesen Fällen repräsentiert ein einzelner P -Wert nicht die charakteristische Permeabilität der Membran. Die Gleichung 1 zeigt die Dimensionen von P :

$$P = \frac{(\text{Permeatmenge})(\text{Filmdicke})}{(\text{Fläche})(\text{Zeit})(\text{Druckabfall durch den Film})} \quad (1)$$

[0077] In diesen Fällen wird die Transmissionsgeschwindigkeit, Q , oft für praktische Zwecke verwendet, wenn der Dampfdruck des Permeats bei einer spezifischen Temperatur über den Film angewendet wird. Die Permeabilität von Membranen gegenüber Wasser und organischen Verbindungen wird häufig auf diese Weise ausgedrückt. Gleichung 2 zeigt die Dimensionen von Q :

$$Q = \frac{(\text{Permeatmenge})(\text{Filmdicke})}{(\text{Fläche})(\text{Zeit})} \quad (2)$$

[0078] Eine der Hauptvariablen bei der Bestimmung des Permeationskoeffizienten ist der Druckabfall durch den Film. Weil die Transmissionsgeschwindigkeit, Q , weder den Druck noch die Konzentration des Permeats in ihren Dimensionen beinhaltet, ist es erforderlich, entweder den Dampfdruck oder die Konzentration des Permeats unter den Messbedingungen zu kennen, um Q mit P zu korrelieren. Bei der Permeationstestmethode im geschlossenen Volumen, die unten beschrieben ist, wird p_2 an der Anstrom-seitigen Fläche des Films nicht konstant gehalten, da eine bestimmte Menge an Permeat der Anstromzelle eingeführt wird. Der Abstrom-seitige Druck p_1 wird gemessen und als Massenfluss [Parts per Million – $\mu\text{L/L}$ (vol./vol.)] über die Zeit festgehalten.

[0079] Der Dampf, welcher durch den Film permeiert, nimmt linear über die Zeit zu, sobald der Gleichgewichtszustand erreicht wurde, wie in [Fig. 1](#) gezeigt. Bei längerer Zeit wird der Anstrom-seitige Druck p_2 mit dem Abstrom-seitigen Druck p_1 gleich sein.

[0080] Wenn der lineare Anteil des Gleichgewichtszustandes zurückextrapoliert wird zu $Q = 0$, wo der Abschnitt $t = 0$ (Zeitdifferenz) ist, dann zeigt Gleichung 3 die Dimensionen von D :

$$D = \frac{1^2}{60} \quad (3)$$

[0081] Aus einem Experiment kann die Transmissionsrate aus dem Anstieg der asymptotischen Linie berechnet werden, die Diffusionsgeschwindigkeit kann durch den Zeitabstand θ und die Gleichgewichtskonzentration $p_2 = p_1$ bei längeren Zeiten berechnet werden.

Permeation organischer Dämpfe

[0082] Das Permeationsverfahren bei geschlossenem Volumen beinhaltet experimentelle Techniken zur Messung des Transportes organischer Moleküle durch eine polymere Filmstruktur unter Verwendung eines statischen Konzentrationsgradienten. Hochauflösende Gaschromatographie (HRGC) unter Verwendung eines Flammenionisationsdetektors (FID) oder mit einem Elektrodeneinfangdetektor (ECD) wird zur Messung der kumulativen Permeatkonzentration im Abstrom eingesetzt.

[0083] Dieses Verfahren beinhaltet experimentelle Techniken die dafür ausgerichtet sind, den Fluss einer einzelnen permeierenden Substanz oder von co-permeierenden Substanzen durch den Testfilm zu messen. HRGC betrieben mit einem FID oder ECD wird zur Messung der Änderung der kumulativen Permeatkonzentration über die Zeit in der Abstromzelle verwendet. Die Abstrompermeate werden quantitativ durch Festphasenmikroextraktion (SPME) aus der Abstromzelle gesammelt und durch HRGC/FID oder ECD analysiert. Die individuellen Permeatkonzentrationen werden durch Kalibrierungsstandards bestimmt und in $\mu\text{L/L}$ oder Parts

per Million (vol./vol.) unter Verwendung der Gasgesetze gemessen.

Instrumentelle Bedingungen

[0084] Die Standardkonzentrationen der Permeate wurden durch Verdünnung einer Vorratslösung hergestellt, welche die in einer 1%igen Triton x 100 wässrigen Lösung hergestellten Permeate enthielt. Die Arbeitsverdünnungen wurden so hergestellt, dass Zugaben von 1 μ L bis 20 μ L der verdünnten Vorratslösung die Permeatmasse für die 1 200 mL Anstromzelle bereitgestellt haben. Die folgenden SPME HRGC/ECD und HRGC/ECD-Instrumentbedingungen, welche bei der Analyse verwendet wurden, sind in Tabelle 3 bereitgestellt.

Methode	Copermeate	Chloressigsäure
Zielpermeate:	Hexanal Buttersäure Isovaleriansäure	Chloressigsäure
Proebentechnik: Faser: Sorptionszeit Desorptionszeit	Festphasenmikroextraktion (SPME) Carbowax/Divinylbenzol (70 mm) 10 min. bei Raumtemperatur 3 min. bei 250°C	Festphasenmikroextraktion (SPME) Carbowax/Divinylbenzol (70 mm) 2 min. bei Raumtemperatur 1 min. bei 220°C
Säule: Dimensionen: Filmdicke: Trägergas: Headpressure:	DB-Wax (J&W) 30 M x 0,25 mm i. d. 0,25 mm Helium 22 psi (mL/min)	Retention gap 3 M x 0,25 mm i. d. unbeschichtet Helium 8 psi (0,35 mL/min)
Injectiionsweise: Detektor: Detekortemper.: Injektortemper.: Anfangstemper.: Haltezeit: Temperatur Rate: Endtemperatur Haltezeit: Gesamtanalyse-Zeit:	Split (4,0 mL) Flammenionisation (FID) 300°C 250°C 100°C 2 Minuten 15°C/min. 220°C 2 Minuten 12 Minuten	ohne Spalt Elektroneneiufang (ECD) 290°C (60 mL/min Nitrogen) 220°C 50°C 3 Minuten 0°C/min. 50°C 3 Minuten

Tabelle 3: Verfahrensbedingungen für den Gaschromatographen und die Festphasenmikroextraktion

[0085] Filmproben (~ 20 μ m und ~ 50 μ m dick x 13,5 cm im Durchmesser) wurden in einer Dampfpermeationsvorrichtung mit geschlossenem Volumen getestet (siehe [Fig. 5](#)). Das Permeationsverfahren mit dem experimentellen geschlossenen Volumenraum weist zwei Glaskompartimente (d. h. Zellen), welche durch den zu untersuchenden Film separiert sind, auf (wirksame Filmfläche = 143 cm^2). Die Anstromzelle hat ein Volumen von 1 200 mL und die Abstromzelle ein Volumen von 280 mL. Der Testfilm wird zwischen der Anstrom- und Abstromzelle platziert; die Zellen werden unter Verwendung von weichen Aluminiumklemmringen zusammengeklemmt, um den Testfilm zwischen den Glaszellflanschen fest abzudichten und Schrauben, um die beiden Zellen fest zusammenzuziehen. Zwei Permeatstandards wurden hergestellt. Der erste Permeatstandard enthält Chloressigsäure. Der zweite Permeatstandard enthält Hexanal, Buttersäure und Isovaleriansäure. Die jeweiligen physikalischen und chemischen Parameter der Permeate sind in Tabelle 1 dargestellt. Die Permeate werden in einer deionisierten Wasser/Tensid-Mischung (Triton x100) dispergiert. Die Permeat-Wasser/Tensid-Mischung wird dann in die größere Anstromzelle injiziert, wobei eine Konzentration p_2 zum Zeitpunkt t_0 bereitgestellt wird, wie in Tabellen 6 und 7 gezeigt. Die Permeatkonzentration p_2 in der Abstromzelle wird in Parts per Million – μ L/L (vol./vol.) – unter Verwendung der Gasgesetze gemessen.

Permeat	Molekular-Gewicht	Siedepunkt (°C)	Diffusion ¹ D, m ² /sek.	Dissoziationskonstante in wässriger Lösung		
				K	pK	Temp. °C
Buttersäure	88,11	162	$1,54 \times 10^{-12}$	$1,54 \times 10^{-5}$	4,81	20
Isovaleriansäure	102,13	176	$9,02 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-5}$	4,77	25
Chloressigsäure	94,50	189	$6,98 \times 10^{-13}$	$1,40 \times 10^{-3}$	2,85	25
Hexanal	100,16	131	$9,32 \times 10^{-13}$	NA	NA	

1. Bestimmt durch Verzögerung im HDPE-Blasfilm

Tabelle 4: Tabelle mit Identifikation der physikalischen und chemischen Parameter der Testpermeate

Beispiel 1

[0086] Quantitative Abschätzung der Zinkfilmkapazitäten. Die Filmreaktivität und Kapazität wurde gemessen indem ein zinkhaltiger Film in einen Zylinder gekrümmmt wurde und in einem Glasgefäß platziert wurde, welches anschließend verschlossen und mit dem reaktiven Testdampf befüllt wurde. Der Dampf teilt sich auf beide Seiten des Films auf. Bei diesem Test wird die Dampfkonzentration im Gasraum des Glasgefäßes als Funktion über die Zeit gemessen. Diese Daten werden dann verwendet, um eine quantitative Abschätzung zu treffen, wie sich diese reaktiven Barrieren verhalten. Die nano- und mikrozinkhaltigen Filme sind bei diesem Experiment im Hinblick auf ihr Gewicht identisch (1,664 Gramm) und die Fläche des Nanozinkfilms und des Mikrozinkfilms beträgt annähernd 384 cm². Die Wirkung der chemischen Reaktion zwischen Chloressigsäuredampf und Zink in dem Film besteht in einem Abfall der Dampfkonzentration in dem Gefäß. Der Partitionskoeffizient und Diffusionskoeffizient wird für beide Testfilme identisch sein, da das HDPE-Polymer identisch ist. Bei längeren Zeiten (> 60 min.) zeigt der Test das Ausmaß der Reaktion zwischen Nano- und Mikrozinkfilmen und die Reaktionsgeschwindigkeit. Die Wirkung der chemischen Reaktion besteht in einem Anstieg der Aufnahme von Chloressigsäure in dem zinkhaltigen Film, was wiederum zu entsprechender Abnahme im Gasraum führt. Vier sequentielle 1 µl-Injektionen mit in Methanol gelöster Chloressigsäure (4,84 µg/µL) wurden in ein Glasgefäß durch ein Gummiseptum getätigt. Die erste Injektion wurde zum Zeitpunkt Null gemacht, dann wurden drei weitere Injektionen bei 60, 85 und 110 Minuten getätigt. Der Gasraum wurde gemessen indem alle fünf Minuten nach der zweiten Chloressigsäureinjektion bei 60 Minuten eine Kompositprobe unter Verwendung eines Zweiminuten-SPME-Probenintervalls beginnend bei vier Minuten und endend bei sechs Minuten. Die Abstrom-SPME-Proben wurden mittels HRGC/ECD (Verfahrensbedingungen gemäß Tabelle 3) analysiert. Die Ergebnisse sind in Tabelle 5 gezeigt und in [Fig. 6](#) gezeichnet.

Konzentration von Chloressigsäure im Gasraum des Gefäßes (Gasraumkonzentration in Mikrogramm – µg)															
Chloressigsäure-Zugaben	Inj.					Inj.					Inj.				
verstrichene Zeit (min.) Beispiel Konzentr.	60 µg	65 µg	70 µg	75 µg	80 µg	85 µg	90 µg	95 µg	100 µg	105 µg	110 µg	115 µg	120 µg	125 µg	130 µg
Film #2 (Nanozink)	0,336	0,363	0,443	0,460	0,400	0,409	0,507	0,540	0,539	0,560	0,617	0,829	0,819	0,798	0,750
Film #3 (Mikrozink) Vergleichsbeispiel	0,569	0,713	0,775	0,666	0,656	0,763	1,21	1,30	1,15	1,06	1,09	1,68	1,90	1,71	1,60

Tabelle 5: Gasraumkonzentration von Chloressigsäure (in µg) als eine Funktion der Zeit für Gefäße, welche Nanozink (Film #2) und Mikrozink (Film #3) enthaltende Filmkomposite enthalten. Vier sequentielle Zugaben von jeweils 4,84 µg Chloressigsäure wurden zu den abgedichteten Gefäßen, welche die Filme enthielten, zum Zeitpunkt = 0, 60, 85 und 110 Minuten zugegeben.

[0087] Dieses Experiment bietet eine funktionelle Kapazitätsabschätzung für die Nano- und Mikrozinkbarrieren. Eine lineare Regression bezüglich der kleinsten Quadrate passt zu der Chloressigsäurekonzentration als

eine Funktion der Zeit und zeigt einen 0,0070 µg/min Abfall für Nanozink und 0,0176 µg/min für Mikrozink. Die Essigsäurekonzentration für den Mikrozinkfilm ist 2,5 mal höher als für den Nanozinkfilm über einen Zeitraum von 60 Minuten bis 130 Minuten. Überrascherweise war die Menge an Essigsäuredampfreduktion im Gasraum nach der sequentiellen Injektion von 4,84 µg für Nanozink signifikant größer als für Mikrozink (siehe [Fig. 6](#)). Wenn Chloressigsäure eine größere Chance hat mit einem Zinkpartikel während ihres verzweigten Diffusionspfades in der Polymatrix zu kollidieren, dann sind die Reduktionen pro Zeiteinheit umso größer. Dies ist insbesondere wichtig für reaktive Permeate mit schnellen Diffusionskoeffizienten. Das Beispiel demonstriert klar, dass eine größere Zahl an kleineren Partikeln in einem vorgegebenen dünnen Filmvolumen signifikanter ist als große Partikel, wenn beide Zinkpartikel innerhalb des Filmvolumens die gleiche Masse aufweisen. Der Effekt der schnelleren chemischen Reaktionsgeschwindigkeit besteht in einem Anstieg der Permeataufnahme während der Diffusion und somit zu einer größeren Verzögerung des Transports durch die Membran.

Beispiel 2

[0088] Diffusionsverzögerung. Dieses Verfahren beinhaltet experimentelle Techniken die gestaltet wurden um den Trichloressigsäurefluss über einen 20 µm dicken Testfilm bei kurzen Zeiten zu messen. Mit ECD betriebenes HRGC wurde verwendet, um die Änderung in der kumulativen Chloressigsäurekonzentration über die Zeit in der Anstromzelle bei 22°C zu messen. Bei einer Minute und dann alle fünf Minuten wurde eine Kompositprobe mittels SPME aus der Abstromzelle entnommen und durch HRGC/ECD unter Verwendung eines Zweiminuten-SPME-Probenintervalls, beginnend bei vier Minuten und endend mit sechs Minuten (Verfahrensbedingungen wie in Tabelle 3) analysiert. Die Chloressigsäurekonzentration wurde durch Kalibrierungsstandard bestimmt. Tabelle 6 enthält die Konzentration p_2 der Chloressigsäure in der Anstromzelle zur Zeit $t = 0$ und die Diffusionsverzögerung basiert auf dem linearen Anteil der Gleichgewichtspermeation der Chloressigsäure, welche zurück extrapoliert wird auf die Zeitachse für den Film #1 (Vergleichsprobe), Film #2 (Nanozink), Film #3 (Mikrozink) und Film #4 (Triessig- α -Cyclodextrin).

	Konzentr. p_2 bei Zeit = 0	Zeitdiffusionsverzögerung (Filmdicke = 20 µm)		
	alle Proben	Film #1 (Vergleichsprobe)	Film #2 (Nanozink)	Film #3* (Mikrozink)
Permeat	nL/L	D, m ² /sek.	D, m ² /sek.	D, m ² /sek.
Chloressigsäure	144,6	$6,98 \times 10^{-13}$	$8,40 \times 10^{-14}$	$1,44 \times 10^{-13}$
nL/L = Parts per Billion				

* Vergleichsbeispiel

Tabelle 6. Diffusionsverzögerung von Chloressigsäure gemessen durch statische Permeation unter Verwendung von Gasraum HRGC/ECD im Film #1 (Vergleichsprobe), Film #2 (Nanozink) und Film #3 (Mikrozink). Die Permeationszellentemperatur wurde bei 22°C aufrechterhalten und die Filmdicke betrug 20 µm.

[0089] Tabelle 6 zeigt die Diffusionsverzögerung von Chloressigsäure für Mikrozink, welche 4,8 mal größer ist als die für Film #1 (Vergleichsprobe), während Film #2 (Nanozink) eine signifikant größere Verzögerung von 8,3 mal mehr als Film #1 (Vergleichsprobe) zeigte. Die Verzögerung von Film #2 ist 1,7 mal größer als die von Film #3 für Chloressigsäure. Die Wirkung von dem nanoskaligen Zink stellt einen signifikanten Anstieg in der Diffusionsverzögerung dar.

Beispiel 3

[0090] Beispiel 3 zeigt wie die Resultate, die in den Beispielen 1 und 2 gewonnen wurden, mit anderen Charakteristika der Diffusion kombiniert werden können um zu zeigen, wie viel besser die Barrierefilme mit Nanozink gemacht werden können. Dieses Verfahren beinhaltet experimentelle Techniken, die dafür ausgestaltet sind, den Fluss der drei Copermeate (Hexanal, Buttersäure und Isovaleriansäure) über einen 50 µm Testfilm zu messen. Ein mit einem FID betriebenes HRGC wurde verwendet, um die Änderung der kumulativen Copermeatkonzentration über die Zeit in der Anstromzelle zu messen. Alle dreißig Minuten wurde eine Kompositprobe durch SPME aus der Abstromzelle entnommen und durch HRGC/FID unter Verwendung eines Fünfzehn-Minuten-SPME-Probenintervalls, beginnend bei 90 Minuten und endend bei 105 Minuten (Probenintervallmittelpunkt 97,5 Minuten) gefolgt von einem Dreißig-Minuten-Intervall bis 240 Minuten und dem finalen Probenmittelpunktintervall bei 1,440 Minuten analysiert. Die Hexanal-, Buttersäure- und Isovaleriansäurekonzentration wurde mit Kalibrierungsstandards bestimmt und in µL/L bzw. Parts per Million (vol./vol.) unter Verwen-

dung der Gasgesetze gemessen. Tabelle 7 enthält die Konzentration p_2 von jedem Copermeat in der Abstromzelle bei $t = 0$ und die kumulative Permeatkonzentration im Abstrom von jedem Copermeat in Tabelle 7. Die kumulativen Permeatkonzentrationen in Tabelle 7 sind als eine Funktion der Zeit in [Fig. 7](#), [Fig. 8](#) und [Fig. 9](#) aufgemalt.

Hexanal-Konzentration p_2 zur Zeit = 0 0,400 $\mu\text{L/L}$	Hexanal-Konzentration ($\mu\text{L/L}$) – p_1 zur Zeit (Filmdicke = 50 μm)			
Zeit (min.)	Film #1 (Vergleichsprobe)	Film #2 (Nanozink)	Film #3* (Mikrozink)	Film #4 (TA- α -CD)*
97,5	0,025	0,028	0,032	0,018
127,5	0,033	0,033	0,039	0,020
187,5	0,060	0,052	0,052	0,025
247,5	0,069	0,065	0,077	0,028
1447,5	0,174	0,112	0,089	0,029
$\mu\text{L/L}$ = Parts per Million (vol./vol.)				
Buttersäure-Konzentration p_2 zur Zeit = 0 6,08 $\mu\text{L/L}$	Buttersäure-Konzentration ($\mu\text{L/L}$) – p_1 zur Zeit (Filmdicke = 50 μm)			
Zeit (min.)	Film #1 (Vergleichsprobe)	Film #2 (Nanozink)	Film #3* (Mikrozink)	Film #4 (TA- α -CD)*
97,5	0,432	0,337	0,621	0,817
127,5	0,529	0,336	0,649	0,837
187,5	0,698	0,383	0,712	0,946
247,5	0,710	0,418	0,829	1,05
1447,5	0,786	0,425	1,20	0,952
$\mu\text{L/L}$ = Parts per Million (vol./vol.)				
Isovalerian-Konzentration p_2 zur Zeit = 0 6,15 $\mu\text{L/L}$	Isovaleriansäure-Konzentration ($\mu\text{L/L}$) – p_1 zur Zeit (Filmdicke = 50 μm)			
Zeit (min.)	Film #1 (Vergleichsprobe)	Film #2 (Nanozink)	Film #3 (Mikrozink)*	Film #4 (TA- α -CD)*
97,5	0,313	0,042	0,051	0,210
127,5	0,340	0,056	0,115	0,224
187,5	0,384	0,092	0,233	0,271
247,5	0,447	0,130	0,260	0,317
1447,5	0,636	0,085	0,356	0,524
$\mu\text{L/L}$ = Parts per Million (vol./vol.)				

* Vergleichsprobe

Tabelle 7. Copermeate, gemessen mittels statischer Permeation unter Verwendung von Gasraum HRGC/ECD im Film #1 (Vergleichsprobe), Film #2 (Nanozink), Film #3 (Mikrozink) und Film #4 (Triacetyl- α -CD). Die Permeationszellentemperatur wurde bei 22°C gehalten und die Filmdicke betrug 50 μm .

[0091] Die funktionelle Performance der vier Filme in Tabelle 7 wurde mit einem Fokus auf kurze Zeiten, bei denen die Filme gerade beginnen durchlässig zu werden, evaluiert. Bei längeren Zeiträumen während der Gleichgewichtskonzentrationen $p_2 = p_1$ ist die Barriere nicht mehr wirksam. Die Diffusionsgeschwindigkeit wird sowohl durch die Permeabilität des Barrierepolymers als auch durch die Verzweigtheit des diffundierenden Permeats bestimmt. Die Verzögerung wird sowohl durch diese Charakteristika als auch durch die Reaktivität der Barriere beeinflusst. Daher wird eine bessere Barriere entwickelt, indem man die Permeabilität der Barrie-

re, deren Verzweigtheit oder deren Reaktivität geändert. Tabelle 7 zeigt die Testergebnisse, welche diese Prinzipien demonstrieren, indem entweder die Geschwindigkeit der organischen Permeation durch den HDPE-Film abnimmt oder die Verzögerungszeit, die benötigt wird, dass organische Permeate den HDPE-Film durchwandern, erhöht wird.

[0092] Das erste Copermeat, Hexanal, ist ein nicht-reaktives Permeat in Bezug auf Zink, wird aber durch das Cyclodextrin eingefangen (komplexiert). [Fig. 7](#) zeigt klar, dass Film #4 (TA- α -CD) eine längere Verzögerungszeit, einen geringeren Gleichgewichtspermeationsabfall und eine signifikantere Reduktion im Gleichgewicht bei längeren Zeiten aufweist. Film #2 und Film #3 haben eine ähnliche Funktionellität bei kurzen und längeren Zeiten. In allen Fällen besitzen Filme #2, 3 und 4 eine bessere Barriereeigenschaften als Film #1 (Vergleichsprobe).

[0093] Das zweite Copermeat, Buttersäure, ist ein reaktives Permeat in Bezug auf das reaktive Zink, wird jedoch nicht durch das Cyclodextrin eingefangen (komplexiert). Buttersäure diffundiert am schnellsten von den drei Permeaten und seine Dissoziationskonstante ($pK = 4,81$) ist größer als die von Isovaleriansäure ($pK = 4,81$) und Chloressigsäure ($pK = 2,85$). Der Unterschied bei der Reaktivität von Film #2 (Nanozink) ist signifikant größer als der von Film #3 (Mikrozink), wie in [Fig. 8](#) gezeigt. Die Reaktionsgeschwindigkeit (d. h. die Menge an chemischer Veränderung über die Zeit) zwischen dem Permeat und Zink, wobei ein neues immobiles Permeat gebildet wird, im Film ist sehr wichtig. Wenn das Permeat schnell diffundiert und die Reaktion langsam ist, dann werden nur eine geringe oder keine Änderung in dem Permeationsprofil beobachtet. Die Barriereperformance von Film #3 (Mikrozink) ist schlechter als die von Film #1 (Vergleichsprobe), während Film #2 (Nanozink) eine signifikant verbesserte Barriereperformance zeigt. Die schlechten Barriereeigenschaften in Bezug auf Buttersäure für Film #3 (Mikrozink) gehen auf Löcher, Oberflächendefekte und andere Unregelmäßigkeiten in den geblasenen Filmen zurück, welche die intrinsischen Barriereeigenschaften von HDPE verändern.

[0094] Das dritte Copermeat, Isovaleriansäure, ist ein reaktives Permeat in Bezug auf Zink und wird durch das Cyclodextrin bis zu einem gewissen Grad eingefangen (komplexiert). Isovaleriansäure diffundiert am langsamsten von den drei Permeaten und seine Dissoziationskonstante (pK) ist geringer als die von Buttersäure aber größer als die von Chloressigsäure. Der Unterschied in Bezug auf die Reaktivität von Film #2 (Nanozink) ist wiederum signifikant größer als #3 (Mikrozink), wie in [Fig. 9](#) gezeigt. Die langsamere Diffusionsgeschwindigkeit von Isovaleriansäure und die geringere Dissoziationskonstante (pK) verbessert seine Reaktivität mit Film #3 (Mikrozink) im Vergleich zu Buttersäure. Die Barriereperformance von Film #3 (Mikrozink) ist signifikant schlechter als die von Film #2 (Nanozink). In allen Fällen haben die Filme #2, 3 und 4 eine bessere Barriereperformance als Film #1 (Vergleichsprobe).

Beispiel 4

[0095] Sensorische Evaluierung von durch den Film permeierenden Gerüchen. Ein synthetisches Konzentrat von Windelgerüchen (hergestellt von Bush Bake Allen. Ltd.) wurde verwendet, um die Geruchsbarriereperformance der geblasenen Filme in Tabelle 1 zu evaluieren.

[0096] Die Analyse des "unverdünnten" Geruchskonzentrats durch chromatographische Massenspektrometrie ergab annähernd fünfzehn Hauptverbindungen (Tabelle 8). Die generelle Klasse von Chemikalien, welche in den synthetischen Geruch enthalten sind, sind organische Säuren, Schwefel, Stickstoff und aromatische Alkoholverbindungen. Die meisten der in Tabelle 7 identifizierten Verbindungen haben menschliche Wahrnehmungsgrenzen im unteren Parts per Billion-Bereich und für eine Verbindung, 3-Methylindol (Skatol), eine Grenze im unteren Parts per Trillion-Bereich.

Organische Säure	Schwefel	Stickstoff	aromatischer Alkohol
Essigsäure		Ammoniak	
Buttersäure	Schwefelkohlenstoff	4-Methylmorpholin	
Isovaleriansäure	Mercaptoessigsäure	4-Methyl-4-oxidmorpholin	
Hexansäure	2-Naphthalinthiol	Dimethylhydantoin	
Oktansäure		3-Methylindol	
		Hexanamid	

Tabelle 8. Verbindungen, die in der synthetischen Geruchsmischung durch gaschromatographische Massenspektrometrie identifiziert wurden.

[0097] Die Detektion von synthetischen Windelgeruchsverbindungen in dem Standardpermeationstest bei Konzentrationen, die den realen, unerwünschten sensorischen Werten entsprechen, ist nicht möglich, da die menschliche sensorische Wahrnehmungsgrenze für diese Verbindungen weit unter dem Detektionslimit bei instrumentellen Analyseverfahren für diese Verbindungen liegt. Die instrumentellen Analysetechniken für die statische Permeation wurden daher verworfen und durch sensorische Techniken (d. h. die menschliche Nase) ersetzt.

[0098] Die experimentelle Windelgeruchsreduktionsperformance durch den Film wurde in einer statischen Permeationszelle gemessen, die von "Mason bran glass canning jars" konstruiert wurde. Jedes Gefäß hat ein Volumen von annähernd 450 ml. Zwei Schraubdeckel wurden mit Epoxidklebstoff aneinandergefügt, um die beiden Gefäße, wie in [Fig. 10](#) gezeigt, aneinander zu fügen. Eines der Gefäße diente als Reservoir für die Windelgerüche und das Anbringen des Films erfolgte durch Dehnen des Films über die Gefäßöffnung und Aufschrauben des Deckels über den Film. Das andere Gefäß diente als Sammelreservoir für die permeierenden Geruchsverbindungen. Das Gefäß wird in den gegenüberliegenden Deckel hineingeschraubt und regelmäßig während des Tests entfernt, um die Gerüche zu evaluieren. Teflonband wird auf dem Glasgefäßhals vor dem Zusammenbauen verwendet, um eine sichere Abdichtung der Gefäße während des Tests zu gewährleisten. Die Sensorpunkte in Bezug auf die Gerüche werden über die Zeit aufgezeichnet, um ein Geruchspermeationsprofil zu erhalten.

[0099] Das Windelgeruchskonzentrat wurde $1\ 500 \times$ in deionisiertem Wasser verdünnt. Fünf (5) Milliliter der Geruchslösung wird auf ein Filterpapier auf der Geruchsreservoirseite transferiert. Als nächstes wird der Testfilm über das offene Ende des Gefäßes platziert, wobei etwa 3,5 cm des Films über den Gefäßrand hinausragen. Dann wird der doppelseitige Verschluss aufgeschraubt, gefolgt von dem Geruchsevaluationsgefäß. Nachdem der Film mit dem Schraubverschluss abgedichtet wurde, wurde der über den Schraubdeckelverschluss herausstehende Film abgeschnitten. Fünf (5) Millimeter der Lösung entsprechen einer Masse an aktiven Geruchsverbindungen von annähernd 650 µg. Die Masse an aktiven Geruchsverbindungen, die injiziert wurde, ist größer als die Kapazität des in dem Verfahren verwendeten Testfilms. Die hohe Verdünnung des Geruchs mit deionisiertem Wasser wurde vorgenommen, um hohe Wasserdampfkonzentrationen in dem Geruchsreservoir bereitzustellen, um die Umgebung innerhalb eines Windellagersacks zu simulieren. Das Geruchsevaluierungsgefäß wurde heruntergeschraubt und in Bezug auf Geruch evaluiert und dann wieder angebracht.

[0100] Acht (8) Geruchsevaluierungen werden über eine 24-ständige Testperiode in Bezug auf Geruchsintensität vorgenommen. Die Filme wurden in den ersten drei Stunden (einmal pro Stunde) häufiger evaluiert, um die Diffusionsverzögerung abzuschätzen und dann nach sechs, acht, vierzehn, achtzehn und vierundzwanzig Stunden. Eine Achtpunkte-Kategorieskala von 0 = kein Geruch bis 8 = sehr starker Geruch wurde verwendet. Geruchssensorpunkte für den Film und die aufgezeichneten Profile über die Zeit für die Filmproben sind in [Fig. 11](#) dargestellt.

	Windel Geruchssensorpunkte* (Filmdicke = 50 µm)				
Zeit (min.)	Film #1 (Vergleichsprobe)	Film #2 (Nanozink)	Film #3** (Mikrozink)	Film #4 (TA- α -CD)**	
60	0,5	0	1	0	
120	1,0	0	1,5	1,0	
180	1,5	0	2,5	1,0	
300	3,0	1,5	3,0	2,0	
840	4,0	2,0	3,0	2,0	
1200	4,5	3,0	5,0	4,0	
1560	5,5	3,0	5,0	4,0	

Schlüssel: 0 = kein Geruch; 1 = gerade wahrnehmbarer Geruch; 2 = sehr leichter Geruch; 3 = leichter Geruch; 4 = leichter bis mäßiger Geruch; 5 = mäßiger Geruch; 6 = mäßiger bis starker Geruch; 7 = starker Geruch; 8 = sehr starker Geruch

* Durchschnitt der wiederholten Tests

** Vergleichsbeispiel

[0101] Die Testergebnisse in Tabelle 11 zeigen eine signifikante Verbesserung für Film #2 (Nanozink) gegenüber Film #1 (Vergleichsprobe) sowohl in Hinblick auf die Diffusionsverzögerung (mehr als 5-fache Verbesserung) als auch gegenüber der Gleichgewichtspermeation (annähernd eine 1,8-fache Verbesserung) nach 26 Stunden. Die Diffusionsverzögerung ist am kritischsten, da sie ein Zurückhalten der Geruchspermeation (und nicht nur eine Reduktion der Gerüche) bedeutet das es weniger wahrscheinlich ist, dass eine Windellagertasche z. B. Gerüche über die Zeit emittiert, die dann den Lagereimer kontaminieren oder Wohnräume.

[0102] Die geruchssensorischen Profile für die Filme in [Fig. 11](#) zeigen, dass Film #3 (Mikrozink) eine schlechtere Verzögerung und Gleichgewichtsprofil aufweist als Film #1 (Vergleichsprobe). Dieses Ergebnis wird in diesem Test klarer gezeigt und hängt so mit der Art der Permeate zusammen wie auch mit der humanen Detektion der Permeate im Vergleich zur instrumentalen Detektion – im Vergleich zu Beispiel 3. Die schlechte Geruchssperformance für Film #3 (Mikrozink) ist wahrscheinlich auf Löcher, Oberflächendefekte und andere Unregelmäßigkeiten in den geblasenen Filmen zurückzuführen, welche die intrinsischen Barriereeigenschaften von HDPE reduzieren. Für die Kombination einer reaktiven Nanozinkbarriere und einer aktiven Cyclodextrinbarriere wurde gezeigt, dass sie diffundierende organische Permeate signifikant besser zurückhalten als Cyclodextrin allein oder Mikrozink und Cyclodextrin.

Patentansprüche

1. Ein Material mit verbesserten Barriereeigenschaften, wobei das Material umfasst:
 - a) ein Matrixmaterial; und
 - b) dispergiert in dem Matrixmaterial, eine wirksam absorbierende Menge an Cyclodextrin-Material, wobei das Cyclodextrin frei von Einschlusskomplexverbindungen ist und das Cyclodextrin ein α -Cyclodextrin, ein β -Cyclodextrin, ein γ -Cyclodextrin oder Mischungen davon mit Seitengruppen oder Substituenten umfasst, die das Cyclodextrin mit dem Matrixmaterial kompatibel machen, und nanoskalige Zinkpartikel, die im wesentlichen aus metallischem Zink in unreagierter Form bestehen.
2. Material gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Zinkpartikel einen durchschnittlichen Durchmesser im Bereich von 10 bis 250 nm, vorzugsweise im Bereich von 40 bis 120 nm und am meisten bevorzugt im Bereich von 60 bis 100 nm aufweisen.
3. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ein thermoplastisches Material ist, vorzugsweise ein thermoplastisches Material in Form eines thermoplastischen Films, eines Dichtungseinsatzes, eines thermoplastischen Deckels oder eines festen Behälters.
4. Material gemäß Anspruch 3, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Material ausgewählt ist aus der Gruppe bestehend aus Polyolefinen, Polyester, Polyamiden, Ethylen-Vinylalkohol-Copolymeren, Ethylen-Vinylacetat-Copolymeren, Polystyrol, Polystyrol-Copolymeren, Polyvinylchlorid, Polyvinylidenchlorid (Vinylchlorid-Co-Vinylacetat)-Copolymeren, Polyetherketonen und Mischungen davon.
5. Material gemäß Anspruch 3 oder 4, dadurch gekennzeichnet, dass das thermoplastische Material ein Polyolefin ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyethylen hoher Dichte (HDPE), Polyethylen geringer Dichte (LDPE) und lineares Polyethylen geringer Dichte (LLDPE) und eine Verbindung ausgewählt aus der Gruppe umfassend Polyester, Polyamide und Ethylen-Vinylalkohol-Copolymere umfasst.
6. Material gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, dass das Matrixmaterial ein Zellulosematerial ist, vorzugsweise ein Gewebe oder eine Schicht, die eine kontinuierliche Anordnung von zufällig ausgerichteten Zellulosefasern umfasst.
7. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an Cyclodextrinderivat in dem Matrixmaterial im Bereich zwischen etwa 0,01 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise zwischen etwa 0,1 bis 1 Gew.-%, basierend auf dem Matrixmaterial liegt.
8. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Cyclodextrinmaterial wenigstens einen geringen Feuchtigkeitsgehalt, vorzugsweise einen Feuchtigkeitsgehalt von etwa 1 Gew.-%, basierend auf dem Cyclodextrinmaterial aufweist.
9. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass die Menge an nanoskaligen Zinkpartikeln im Matrixmaterial im Bereich zwischen etwa 0,1 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von etwa

0,025 bis 0,50 Gew.-%, basierend auf dem Matrixmaterial liegt.

10. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Cyclodextrinmaterial Substituenten mit einer Silylether-Gruppe, einer Alkylether-Gruppe und/oder einer Alkylester-Gruppe umfasst.

11. Material gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylester-Substituenten Acetyl-Gruppen, Propyl-Gruppen und/oder Butyl-Gruppen umfassen.

12. Material gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Alkylether-Substituenten Methyl-Gruppen, Ethyl-Gruppen und/oder Propyl-Gruppen umfassen.

13. Material gemäß Anspruch 10, dadurch gekennzeichnet, dass die Silylether-Substituenten Methyl-Gruppen, Ethyl-Gruppen, Propyl-Gruppen und/oder Butyl-Gruppen umfassen.

14. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material wenigstens zwei Schichten umfasst, wobei wenigstens eine Schicht das Matrixmaterial, das Cyclodextrinmaterial und die nanoskaligen Zinkpartikel umfasst.

15. Material gemäß Anspruch 14, dadurch gekennzeichnet, dass die Cyclodextrinmaterialenthaltende Schicht eine Anstrichschicht oder eine Laminatfilmschicht ist.

16. Material nach einem der vorhergehenden Ansprüche, dadurch gekennzeichnet, dass das Material in Form einer beschichteten Monoschicht, Bischicht oder Mehrfachschicht, einer Metallfolie oder einer Pappe mit einem oder mehreren Extrusionsbelägen auf einer Oberfläche oder auf beiden Oberflächen, einem beschichteten Zellulosegewebe oder einem Zellulosegewebe/Film-Laminat, wobei das Cyclodextrinmaterial und die nanoskaligen Zinkpartikel Teil des Gewebes, des Films und/oder der Beschichtung sind, vorliegt.

17. Verfahren zur Herstellung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16, wobei das Verfahren die folgenden Schritte umfasst:

a) physikalisches Vermischen und Dispergieren eines modifizierten Cyclodextrins in dem Matrixmaterial, vorzugsweise durch Extrusion, und
b) Dispergieren der nanoskaligen Zinkpartikel in dem cyclodextrinhaltigen Matrixmaterial.

18. Verfahren gemäß Anspruch 17, dadurch gekennzeichnet, dass die nanoskaligen Zinkpartikel in einem Mineralöl dispergiert zu dem Cyclodextrinmaterial hinzugefügt werden.

19. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 5 oder 7 bis 16 als ein Barrierematerial in einem Behälter, vorzugsweise einem Windeleimer aus Kunststoff mit einem dicht abschließenden Deckel, wobei der Behälter vorzugsweise aus dem Barrierematerial besteht oder mit wenigstens einem Film oder einer Schicht aus dem Barrierematerial beschichtet ist.

20. Verwendung von einem Material gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 als ein Barrierematerial in einer Wegwerfwindel, wobei das Barrierematerial vorzugsweise als eine Beschichtung oder ein Film auf der äußeren bzw. Stützschicht der Windel aufgebracht ist.

21. Verwendung eines Materials gemäß einem der Ansprüche 1 bis 16 in Verpackungsmaterialien, vorzugsweise in Nahrungsmittel-Verpackungsmaterialien.

Es folgen 6 Blatt Zeichnungen

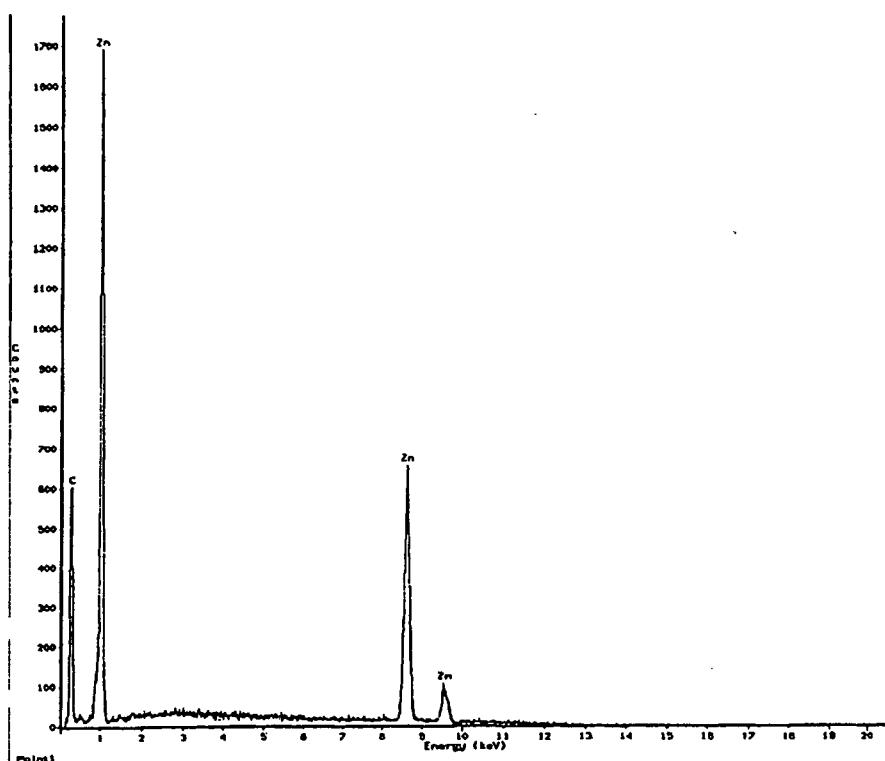
Anhängende Zeichnungen



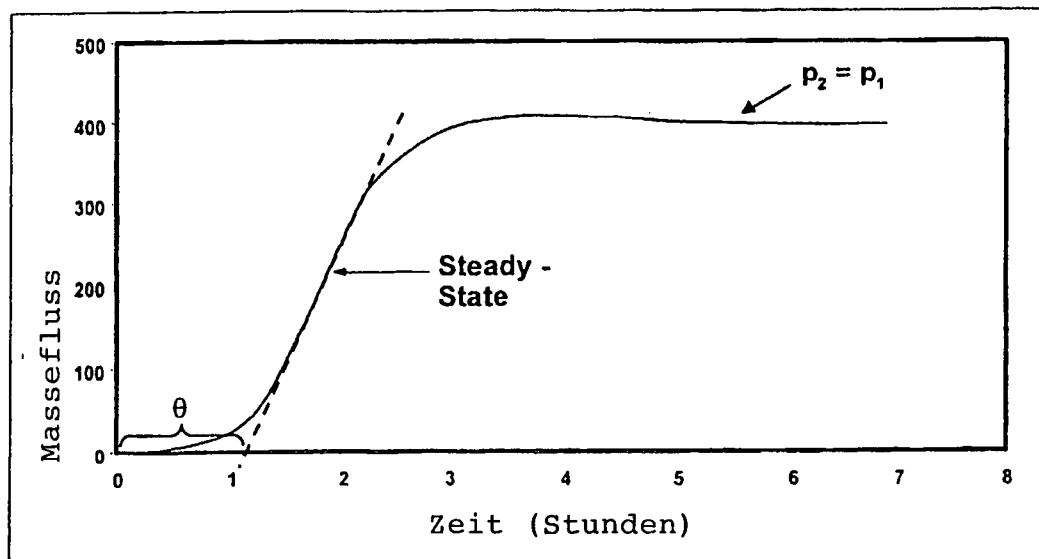
Figur 1 SEM micrograph von Film #3 (Mikrozink)



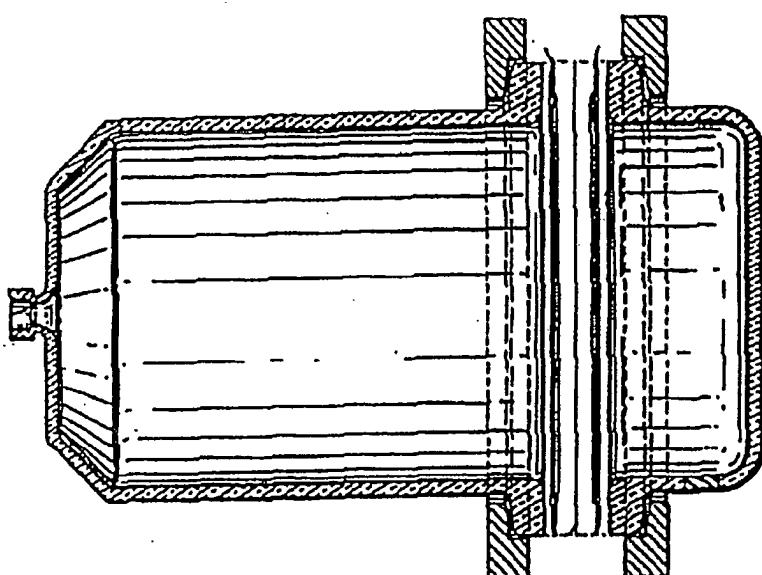
Figur 2 SEM micrograph von Film #2 (Nanozink)



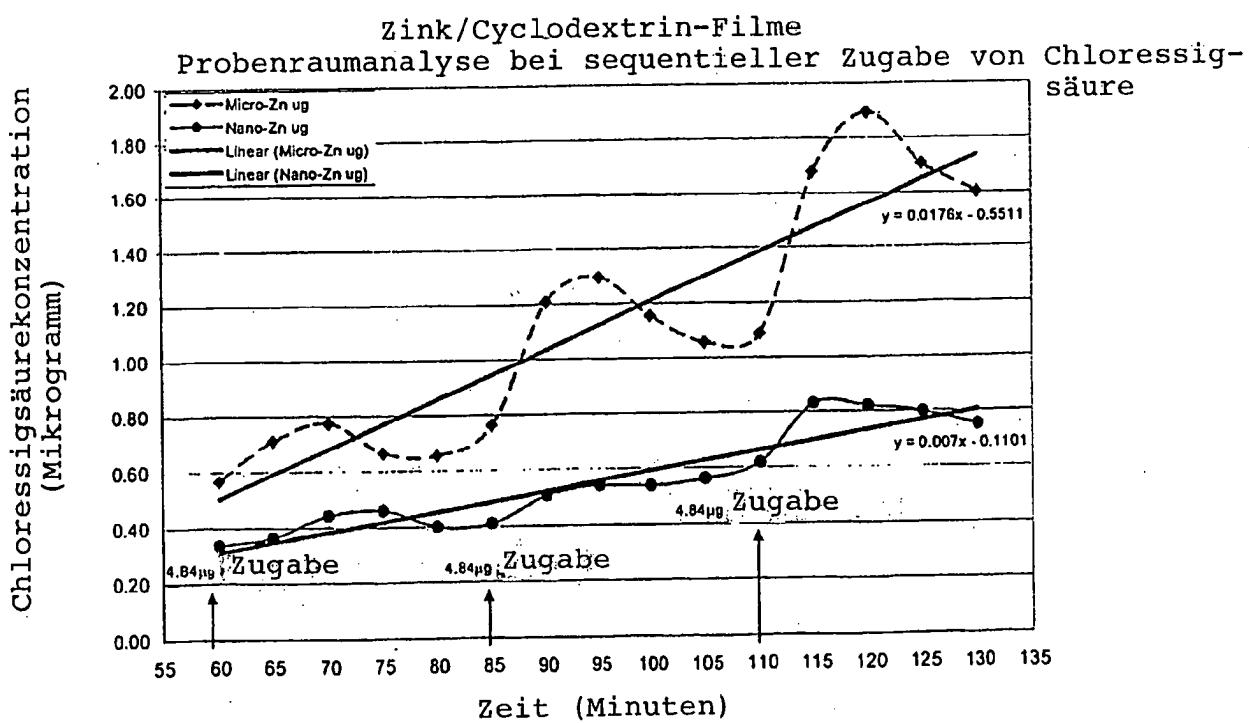
Figur 3 Energiedispersives Röntgenspektrum (Film #3) in Fig.1



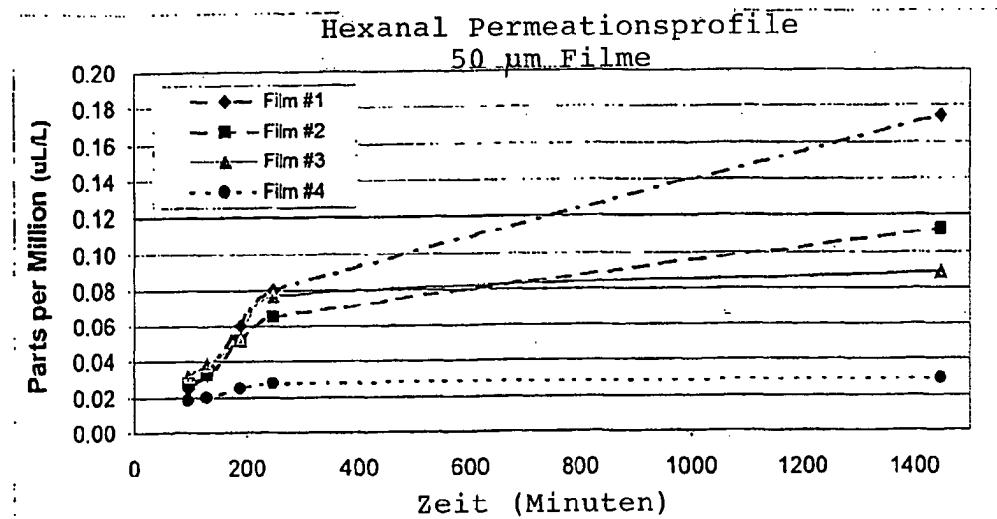
Figur 4 Typisches Permeationsprofil mit Verzögerungszeit θ , steady-state und Gleichgewichtskonzentration $p = p$



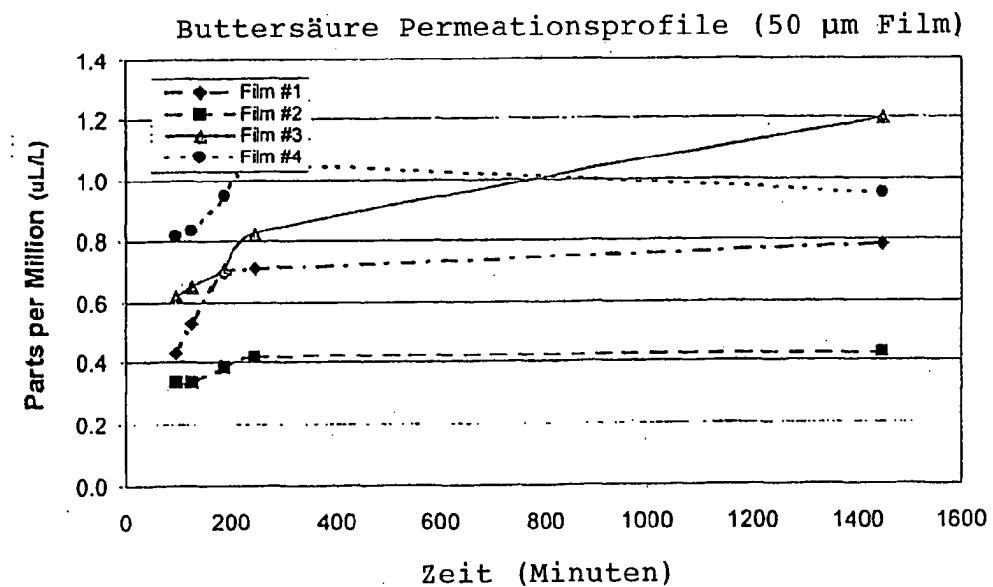
Figur 5 Glaspermationszelle mit geschlossenem Volumen mit Aluminiumdichtringen und Film



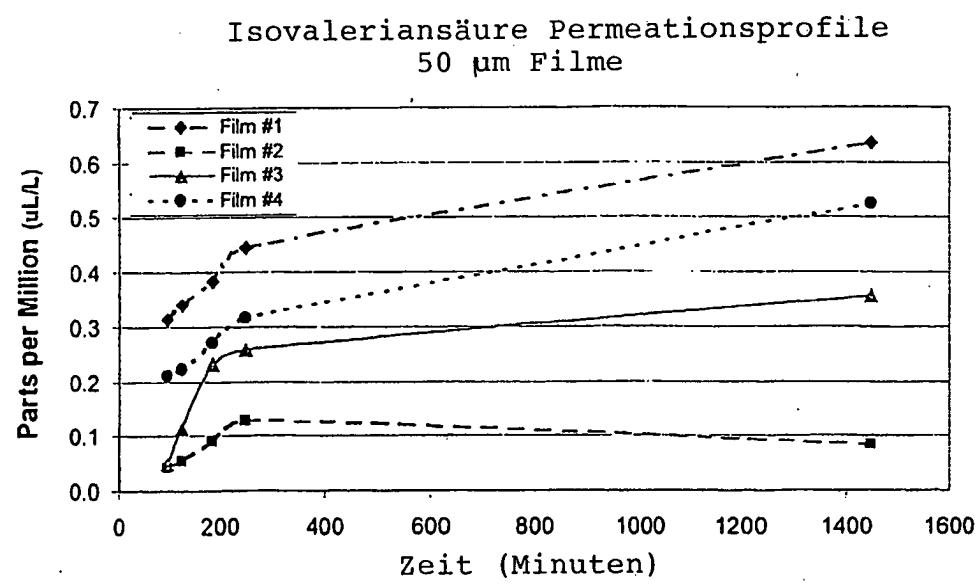
Figur 6 Chloressigsäurekonzentrationen im Probenraum des Gefäßes versus Zeit für Film #2 (Nanozink) und Film #3 (Mikrozink) mit wenigstens quadratischer linearer Regression und linearer Regressionsliniengleichung.



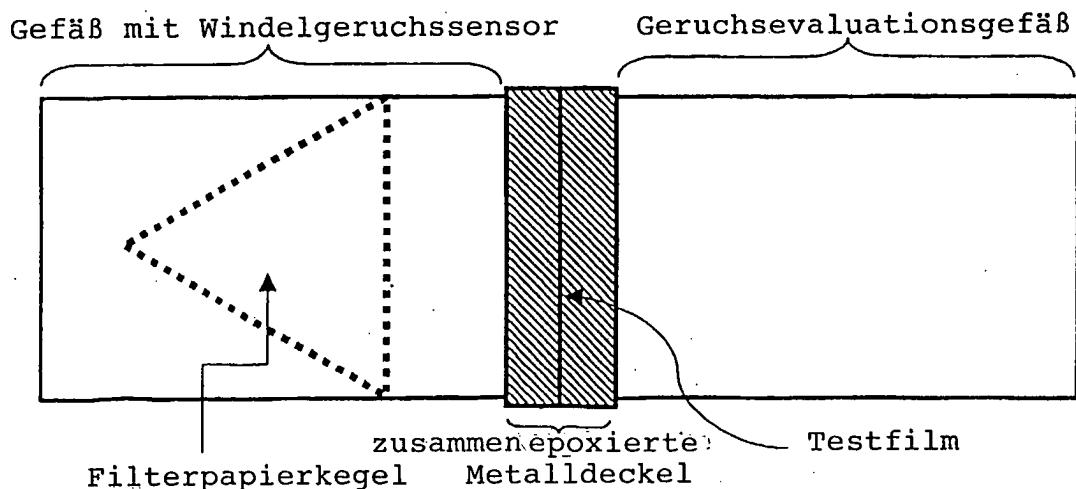
Figur 7 Hexanal-Profile im geschlossenen Volumen für Film #1, Film #2, Film #3 und Film #4 als Funktion der Zeit. Permeationstemperatur 22°C und alle Filmdicken bei 50 μm .



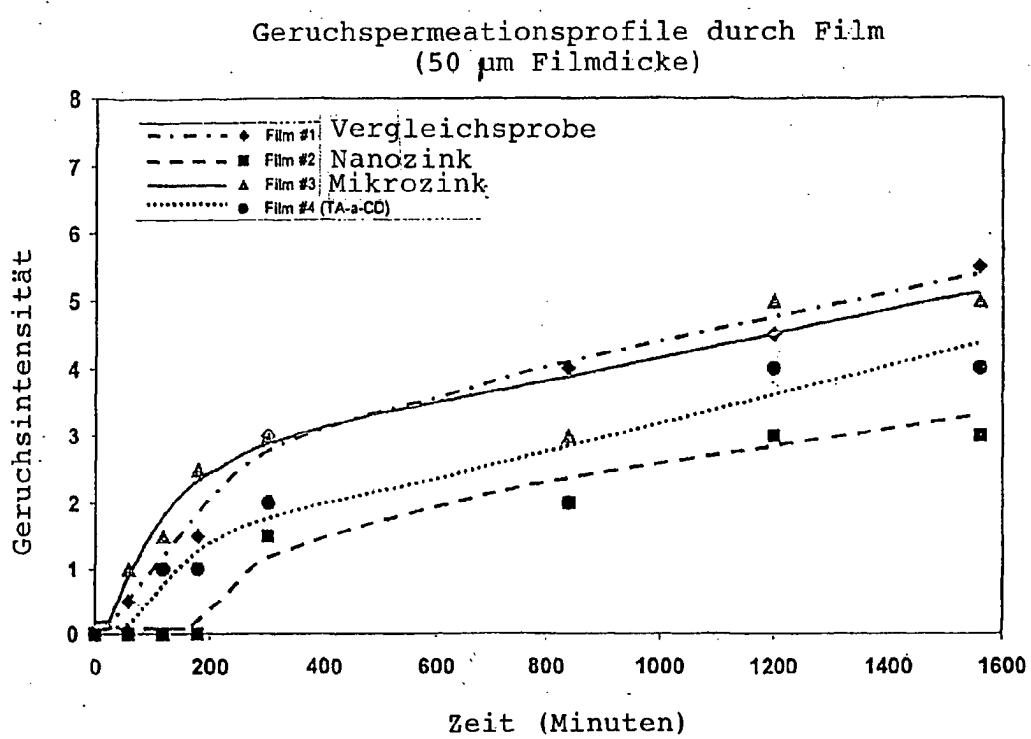
Figur 8 Buttersäure-Profile im geschlossenen Volumen für Film #1, Film #2, Film #3 und Film #4 als Funktion der Zeit. Permeationstemperatur 22°C und alle Filmdicken bei 50 μm .



Figur 9 Isovaleriansäure im geschlossenen Volumen für Film #1, Film #2, Film #3 und Film #4 als Funktion der Zeit. Permeationstemperatur 22°C und alle Filmdicken bei 50 μm .



Figur 10 Statische Permeationszellen im geschlossenen Volumen mit sensorischem Geruchsdämpfpermeationstest



Figur 11 Geruchspermeationsprofile im geschlossenen Volumen für Film #1, Film #2, Film #3 und Film #4 als Funktion der Zeit. Permeationstemperatur 22°C und alle Filmdicken bei 50 μm .