



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 298 398**

⑯ Int. Cl.:

C08L 101/00 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 7/04 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **02775012 .4**

⑯ Fecha de presentación : **16.09.2002**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1427784**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **16.06.2004**

⑯ Título: **Material barrera que comprende partículas metálicas nanodimensionales.**

⑯ Prioridad: **17.09.2001 US 322637 P**

⑯ Titular/es: **Cellresin Technologies, L.L.C.**
4567 West 80th Street
Minneapolis, Minnesota 55437, US

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.05.2008

⑯ Inventor/es: **Beaverson, Neil y
Wood, Will**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.05.2008

⑯ Agente: **Gallego Jiménez, José Fernando**

ES 2 298 398 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Material barrera que comprende partículas metálicas nanodimensionales.

5 La invención se refiere a materiales que tienen propiedades barrera mejoradas y a un procedimiento para la fabricación de dichos materiales. La invención se refiere especialmente a materiales barrera para embalar, almacenar y envolver artículos tales como por ejemplo pañales sucios lavables o desechables que liberan sustancias volátiles, especialmente malos olores. La presente invención se refiere también a materiales barrera basados en plástico para atrapar o capturar malos olores o malos sabores, especialmente malos olores y malos sabores inducidos por la luz, 10 durante el almacenamiento por ejemplo de bebidas o alimentos en embalajes tales como botellas de plástico o cajas de cartón recubiertas.

15 Se ha dirigido mucha atención al desarrollo de materiales que tienen propiedades barrera mejoradas con respecto a por ejemplo contaminantes. En el campo del embalaje se usan una variedad de materiales. Especialmente los materiales que comprenden compuestos termoplásticos o poliméricos están ampliamente extendidos y se usan por ejemplo en forma de películas, recubrimientos, contenedores o láminas rígidas o semirrígidas.

20 La mejora de las propiedades barrera, especialmente las propiedades barrera de vapor orgánico es un objetivo importante para los fabricantes de materiales. Un campo principal de aplicación es en la provisión de materiales basados en plástico usados para embalar por ejemplo productos alimenticios incluyendo productos sólidos y líquidos, productos que deberían ser protegidos de la entrada de productos o sustancias dañinas que emiten sustancias aromatizantes o volátiles no deseados y/o dañinas durante su vida útil.

25 Las sustancias o el material orgánico contaminante, móvil o volátil, puede derivar del entorno, pero también del material como por ejemplo de una sustancia química para impresión, una sustancia química de recubrimiento o de cualquier contaminante en un material reciclado y puede derivar por supuesto de los productos a envolver o embalar. Un permeante, contaminante o volátil según la presente invención es una sustancia que puede existir en la atmósfera en una concentración sustancial detectable y puede ser transmitida a través de un material conocido. Se conoce una gran variedad de materiales permeantes o volátiles.

30 35 Un problema conocido desde hace mucho tiempo se refiere a los materiales o contenedores para el almacenamiento temporal de pañales sucios, productos incontinentes, vendajes, compresas, etcétera. Especialmente el almacenamiento temporal de pañales sucios lavables o desechables previamente al lavado o a la eliminación final representa un problema conocido desde hace mucho tiempo. Los malos olores que emanan de los pañales sucios son altamente indeseables.

40 45 Normalmente los pañales sucios se almacenan en un contenedor bloqueable o bolsa de basura desechable, que se coloca por ejemplo en la enfermería, antes de transportarlos a un recipiente de almacenamiento exterior. Es común el uso de cubos de plástico para pañales con una tapa hermética para el almacenamiento temporal de los pañales sucios. Dichas bolsas o cubos de pañales reducen la liberación de olores incómodos cuando están sellados. Sin embargo, las propiedades barrera por ejemplo de las bolsas de basura termoplásticas conocidas en la técnica son limitadas y no son satisfactorias.

50 Además, una vez abierta la bolsa o contenedor, los malos olores escapan a la zona proporcionando una sensación extremadamente incomoda a la persona que intenta colocar otro pañal sucio en el interior de la misma. También, particularmente los cubos de pañales tienden a retener los malos olores incluso después de que los pañales han sido retirados. En otras palabras, los materiales plásticos usados normalmente para fabricar dichas bolsas o cubos de pañales tienden a absorber temporalmente los olores o sustancias volátiles emitidas desde los pañales. Por lo tanto, la propia bolsa de basura o contenedor se convierte en una fuente de malos olores independientemente de si contiene pañales o no.

55 Se observan problemas similares en relación a los propios pañales, ya que normalmente pueden tener unas propiedades de absorción de humedad muy eficientes pero muestran propiedades barrera nulas o muy bajas con respecto a los olores incómodos emitidos desde un pañal sucio. Por lo tanto, un problema de la técnica anterior es el de la incapacidad para proporcionar una construcción adecuada que mantenga la humedad lejos de la superficie del pañal que hace contacto con la piel del niño y evite al menos parcialmente la liberación de sustancias volátiles aromáticas.

60 Los pañales desechables han encontrado una aceptación comercial creciente en años recientes y se han propuesto y usado muchas construcciones diferentes. Normalmente, las funciones de absorción de humedad se consiguen mediante un pañal mult capa que comprende una capa orientada al exterior fibrosa que debe hacerse contactar con la piel del niño, una capa de un material absorbente tal como por ejemplo un material celulósico ligeramente compactado, altamente poroso y una lámina de refuerzo impermeable a la humedad.

65 La capa orientada al exterior a menudo está realizada de un material poroso y sus fibras tienen una menor mojabilidad para el agua que las fibras del material absorbente, resultando en una tendencia a que el líquido fluya desde la capa protectora a la unidad absorbadora. El líquido que pueda pasar a través de la unidad absorbadora durante la descarga (cuando el flujo es rápido) es retenido por una película o lámina de refuerzo impermeable durante el tiempo

ES 2 298 398 T3

suficiente para permitir que tenga lugar la absorción. Sin embargo, la capa de refuerzo o exterior no previene que las sustancias volátiles u olores pasen a través de dicha capa.

Los problemas indicados anteriormente con relación a los pañales sucios se aplican en la misma extensión a otros materiales o contenedores por ejemplo para almacenar temporalmente productos incontinentes, vendajes, compresas o cualquier otro artículo emisor de sustancias volátiles. Similares problemas se refieren también a los materiales o contenedores para almacenar bebidas o alimentos. Idealmente, los materiales o contenedores deberían prevenir que cualquier sustancia que pudiese afectar al aroma o al sabor del contenido de los contenedores adultere el alimento o la bebida en el contenedor. Además, es evidente que el material barrera no debería tener o liberar sus propios aromas que puedan impartir a los contenidos del contenedor o embalaje. Las modificaciones del sabor de los contenidos de un contenedor son debidos a menudo a cambios de aroma inducidos por la luz.

Especialmente las cajas de cartón con gablete en la parte superior y las botellas de plástico están muy generalizadas en la industria del embalaje alimentario. El cartón para embalar líquidos (cartón) se recubre normalmente por ambos lados con polietileno. Para aplicaciones de cartón para alimentos, el polímero de contacto con productos alimenticios (por ejemplo LDPE y LLDPE, y ocasionalmente HDPE) se recubre por extrusión sobre el cartón. El recubrimiento por extrusión puede ser una única capa de extrusión. Los modernos cartones con gablete retienen la geometría simple del cartón pero incluyen refinamientos tecnológicos adquiridos durante 60 años de desarrollo y uso comercial. En la actualidad, el cartón puede tener una pluralidad de capas diseñadas especialmente que comprenden una capa barrera interior de nylon amorfo o EVOH y capas exteriores de polímeros de olefina sellables por calor. Frecuentemente se usa LDPE como la capa de contacto con el producto debido a sus excelentes propiedades selladoras, bajo costo y mínima contribución al mal olor.

Problemas serios se relacionan con los materiales o contenedores para almacenar productos lácteos ya que tienen un sabor suave, soso y un gusto suave característicos, de manera que la presencia de un mal sabor o un mal olor es fácilmente reconocible. Los malos sabores inducidos por la luz hacen que los productos lácteos sean menos aceptables para los consumidores. Las botellas de leche de plástico transparente, y en una menor extensión las cajas de cartón con gablete en la parte superior con recubrimiento de polietileno, en la presencia de luz y cisteína o riboflavina natural reaccionan con el oxígeno para formar una serie de compuestos que contienen azufre (metil mercaptano, sulfuro de hidrógeno, dimetil sulfuro y dimetil disulfuro).

En WO 97/33044 se describe el uso de ciclodextrina en láminas celulósicas rígidas o semirrígidas. La ciclodextrina actúa como una barrera o trampa para los contaminantes. Las propiedades barrera del material descrito en WO 97/33044 se basan en la contención de los permeantes respectivos en la cavidad hidrofóbica interior de la molécula ciclodextrina. El material ciclodextrina se usa generalmente en la forma de una ciclodextrina derivada compatible. Según WO 97/33044 la ciclodextrina preferente es una ciclodextrina derivada que tiene al menos un grupo sustituyente unido a la molécula ciclodextrina.

Además, es sabido a partir de WO 97/30122 que las propiedades barrera de un polímero termoplástico pueden mejorarse formando una capa barrera con un derivado de ciclodextrina compatible dispersado en el polímero.

WO 93/10174 está dirigida a películas termoplásticas que contienen uno o más polvos metálicos seleccionados de entre polvo de aluminio, polvo de magnesio, polvo de zinc y polvo de manganeso. WO 96/00260 se refiere a una película termoplástica que comprende un polímero termoplástico y un derivado de ciclodextrina dispersado que proporciona propiedades barrera.

La solicitud va dirigida a una película termoplástica que está caracterizada porque la película comprende al menos 0,1% en peso, preferentemente entre 0,5% y 6% en peso, en base al peso total de la mezcla de termoplástico y relleno, de al menos un polvo metálico, seleccionado de entre el grupo que comprende polvo de aluminio, polvo de magnesio, polvo de manganeso y mezclas de los mismos. Según WO 93/10174 el tamaño medio de partícula de los polvos metálicos está en el intervalo de 5 μm a 20 μm .

En ninguno de los documentos de la técnica anterior indicados anteriormente, se dan a conocer materiales barrera que contienen ciclodextrina modificada en combinación con otro reactivo o sustancia de atrape incorporada a un material barrera correspondiente.

Sorprendentemente, se ha descubierto en la actualidad que la incorporación de partículas metálicas nanodimensionales en un material que contiene ciclodextrina conlleva a un material barrera "reactivo" que tiene excelentes propiedades barrera. Más específicamente, se ha descubierto que la presencia de partículas de aleación metálica o metal nanodimensionales en un material barrera, preferentemente un material termoplástico y más preferentemente una película termoplástica, en la que dicho material comprende derivados de ciclodextrina, es ventajosa para conseguir excelentes propiedades barrera. El metal preferente en la actualidad es zinc.

Según la presente invención se proporciona un material que tiene propiedades barrera mejoradas, en el que el material comprende:

- (a) un material matriz; y

(b) dispersada en el material matriz, una cantidad absorbente efectiva de un material ciclodextrina; en el que la ciclodextrina está libre de un compuesto con un complejo de inclusión y la ciclodextrina comprende una α -ciclodextrina, una β -ciclodextrina, una γ -ciclodextrina o mezclas de las mismas, que tienen fracciones laterales o sustituyentes que convierten la ciclodextrina en compatible con el material matriz, y

partículas de zinc nanodimensionales.

La expresión “partículas nanodimensionales” en la presente invención se refiere preferentemente a partículas que tienen un diámetro medio comprendido en el intervalo de 10 nm a 250 nm, más preferentemente en el intervalo de 40 nm a 120 nm y más preferentemente en el intervalo de 60 nm a 100 nm. Se ha descubierto en la presente invención que el uso de partículas que tienen un diámetro medio de más de 1.000 nm es desfavorable. Por ejemplo, la incorporación de partículas microdimensionales en una película termoplástica que tiene un grosor comprendido en el intervalo de 10 μm a 20 μm lleva a la perforación de la película, y causa imperfecciones superficiales o pequeñas perforaciones.

15 Según la presente invención, se usan partículas de zinc, es decir, partículas que consisten sustancialmente en zinc metálico, en forma no reaccionada.

Las partículas de zinc son esencialmente libres de los óxidos correspondientes.

20 Según la presente invención el material ciclodextrina a usar debería tener al menos un bajo contenido de humedad, preferentemente un contenido de humedad de aproximadamente el 1% en peso en base al material ciclodextrina.

25 Se ha descubierto en la presente invención que los materiales barrera de la invención que contienen derivados de ciclodextrina y partículas metálicas nanodimensionales son particularmente adecuados para el uso como o para la fabricación de materiales o contenedores para almacenar temporalmente pañales sucios, productos incontinentes, vendajes, compresas, etcétera, ya que el material funciona como una barrera efectiva contra los permeantes, especialmente permeantes reactivos, emitidos desde por ejemplo pañales sucios.

30 Los volátiles o permeantes emitidos desde por ejemplo pañales sucios comprenden ácidos orgánicos de bajo peso molecular, sulfuros orgánicos y tioles, aminas, amoníaco y alcoholes aromáticos. El umbral de sensibilidad humana para la mayoría de estos compuestos es de pocas partes por mil millones. Los materiales barrera de la invención previenen que los volátiles y olores incómodos se difundan o traspasen la barrera y son capaces también de fijar al menos parcialmente o enlazar de manera permanente los permeantes difundidos. Por lo tanto, una película barrera, bolsa de basura o contenedor correspondiente preferentemente no emite malos olores por sí mismo.

35 Además, se ha descubierto en la presente invención que las capas barrera o los materiales barrera de la invención que contienen partículas metálicas nanodimensionales y ciclodextrina dispersada en una capa adecuada en contacto con alimentos y especialmente en contacto con leche de una botella o un cartón puede atrapar los compuestos de mal sabor inducidos por la luz formados en la leche, mejorando de esta manera el sabor e incrementando la vida útil.
40 Debido a que los malos sabores solubilizan en contacto con la capa polimérica, los malos sabores reactivos al metal (por ejemplo, sulfuro de hidrógeno, dimetil sulfuro y dimetil disulfuro) reaccionan con el metal nanodimensional y son enlazados por la ciclodextrina previniendo su posterior transporte durante la vida útil fuera de la capa polimérica de contacto de nuevo a la leche.

45 El material barrera según la presente invención puede ser por ejemplo una película, un recubrimiento, una lámina rígida o semirrígida o también un contenedor, tal como por ejemplo un cubo de pañales que tiene al menos una capa o recubrimiento que comprende el material de la invención con propiedades barrera mejoradas. El material de la invención con propiedades barrera mejoradas puede ser usado en combinación con cualquier otro material. Por ejemplo, el material barrera de la invención puede ser coextruido o laminado con polímeros proporcionando una película de dos capas, una película multicapa, bicapa o monocapa recubierta, con uno o más recubrimientos sobre una superficie o ambas superficies. Preferentemente, el material con propiedades barrera mejoradas es un material termoplástico, más preferentemente un material termoplástico en la forma de una película termoplástica, una capa selladora, una tapa termoplástica o un contenedor rígido.

50

55 El material matriz según la presente invención puede ser un material termoplástico incluyendo polímeros realizados a partir de monómeros que incluyen etileno, propileno, butileno, butadieno, estireno y otros. Además, tales materiales poliméricos termoplásticos incluyen polímeros poli(acrilonitrilo-co-butadieno-co-estireno), polímeros acrílicos tales como polimetilmetacrilato, poli-n-butil acrilato, poli(etileno-co-ácido acrílico), poli(etileno-co-metacrilato), etcétera; celofán, celulósicos que incluyen acetato de celulosa, acetato propionato de celulosa, acetato butirato de celulosa y triacetato de celulosa, etcétera; fluoropolímeros que incluyen politetrafluoroetileno (Teflón®), copolímeros de poli (60 etileno-co-tetrafluoroetileno), copolímeros de (tetrafluoroetileno-co-propileno), polímeros de fluoruro de polivinilo, etcétera, poliamidas tales como nylon 6, nylon 6,6, etcétera; policarbonatos; poliésteres tales como poli(etileno-co-tereftalato), poli(etileno-co-1,4-naftaleno dicarboxilato), poli(butileno-co-tereftalato); materiales polimida; materiales de polietileno que incluyen polietileno de baja densidad; polietileno lineal de baja densidad, polietileno de alta densidad, polietileno de alta densidad de alto peso molecular; etcétera; polipropileno, polipropileno orientado biaxialmente; poliestireno, poliestireno orientado biaxialmente; películas de vinilo que incluyen cloruro de polivinilo, copolímeros de (cloruro de vinilo-coacetato de vinilo), cloruro de polivinilideno, alcohol de polivinilo, copolímeros de (cloruro de vinilo-co-dicloruro de vinilideno); películas especializadas que incluyen polisulfona, sulfuro de polifenileno, óxido de polifenileno, poliésteres de cristal líquido, poliéster cetonas, polivinilbutiral, etc.

Según una forma de realización preferente de la presente invención el material matriz es un material termoplástico, más preferentemente una película termoplástica, en el que el material comprende polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y/o polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y un compuesto seleccionado de entre el grupo que comprende poliéster, poliamidas y copolímeros etileno-alcohol vinílico. Una poliamida especialmente preferente es Nylon®.

Según otra forma de realización de la presente invención el material matriz comprende un material celulósico, preferentemente una malla o una capa que comprende una ordenación continua de fibra celulósica orientada aleatoriamente.

Los materiales celulósicos están comprendidos de pequeñas fibras celulósicas discretas unidas. Normalmente, dichas fibras se mantienen unidas entre sí mediante enlaces secundarios que, muy probablemente, son enlaces de hidrógeno. Para formar una lámina celulósica, la fibra se forma en una lámina o malla rugosa sobre una fina pantalla a partir de una suspensión de agua o dispersión de fibra, combinado con aditivos de fibra, pigmentos, material ligante, materiales ligantes secundarios u otros componentes. Los materiales celulósicos pueden realizarse a partir de fuentes primarias de fibras y a partir de materiales fibrosos reciclados o secundarios. El material reciclado contiene inherentemente material orgánico reciclado tal como tintas, solventes, recubrimientos, adhesivos, residuos de materiales que entraron en contacto con la fuente de fibra y otras fuentes de material.

Según una forma de realización particularmente preferente de la invención se proporciona una película barrera "reactiva", en la que la película contiene partículas de zinc nanodimensionales con un diámetro medio comprendido en el intervalo de 40 nm a 100 nm, una cantidad efectiva absorbente de un material ciclodextrina, preferentemente un material ciclodextrina acetilada, en el que el material matriz comprende LDPE, LLDPE y HDPE. Dicha película barrera "reactiva" proporciona excelentes propiedades barrera y es particularmente adecuada para la fabricación de bolsas tales como por ejemplo bolsas de basura para el almacenamiento temporal de pañales sucios. El grosor de la película barrera resultante está preferentemente en el intervalo de 5 μm a 65 μm , más preferentemente en el intervalo de 10 μm a 50 μm .

En el sentido de la presente invención una película puede ser también un recubrimiento laminado a otra película o material. Según otra forma de realización de la presente invención se proporciona un contenedor, preferentemente un cubo de plástico con una tapa hermética para el almacenamiento temporal de pañales sucios que comprende el material barrera de la invención o está recubierto al menos con una película o capa del material barrera.

Según otra forma de realización de la invención se proporcionan pañales desechables que tienen el material barrera de la invención. Es preferente aplicar un recubrimiento o película del material barrera de la invención sobre la capa exterior o de refuerzo de un pañal desechable para prevenir o reducir la emisión de malos olores.

Según la presente invención se proporcionan también embalajes que contactan con alimentos, especialmente cajas de cartón recubiertas de plástico o botellas, que tienen el material barrera de la invención. Es preferente aplicar un recubrimiento o película del material barrera de la invención sobre el lado interior de una botella o cartón para atrapar los malos olores y malos sabores.

Otro beneficio adicional de los materiales barrera de la invención es que las partículas de zinc dispersadas en el material matriz tienen propiedades antimicrobianas y de esta manera proporcionan propiedades antimicrobianas al material o película.

El material barrera de la presente invención proporciona resistencia barrera mejorada a una variedad de permeantes y/o impurezas. La difusión de sustancias volátiles a través del material barrera es prevenida añadiendo ciclodextrina derivada compatible y partículas metálicas nanodimensionales al material usado. Por lo tanto, el material de la invención es adecuado también para muchas aplicaciones incluyendo el embalaje de contacto con alimentos, embalaje flexible para desechar pañales de adultos y niños, productos incontinentes, desechos de hospitales y hogares y también para el embalaje de productos farmacéuticos, dispositivos médicos y materiales dentales.

El derivado de ciclodextrina preferente se selecciona en base a la compatibilidad del grupo funcional con el material matriz, la estabilidad térmica del material ciclodextrina y la capacidad de la ciclodextrina para formar un complejo de inclusión con sustancias volátiles. El derivado de ciclodextrina puede contener un sustituyente en el único hidroxilo del carbono principal y/o un sustituyente en uno o en ambos hidroxilos del carbono secundarios.

La ciclodextrina es producida normalmente mediante una síntesis enzimática altamente selectiva. Consiste generalmente en seis, siete u ocho monómeros de glucosa dispuestos en un anillo con forma toroidal, que se denotan como alfa-, beta- o gama-ciclodextrina, respectivamente. El enlace específico de los monómeros de glucosa proporciona a la ciclodextrina una estructura molecular cónica truncada rígida con una cavidad interior de un volumen específico. Esta cavidad interior es una característica estructural clave de la ciclodextrina, proporcionando la capacidad para enlazar moléculas (por ejemplo, aromáticas, alcoholes, haluros y haluros de hidrógeno, ácidos carboxílicos y sus ésteres, etcétera). La molécula enlazada debe satisfacer el criterio de tamaño de encajar al menos parcialmente en la cavidad interior de la ciclodextrina, resultando en un complejo de inclusión.

Según la presente invención la ciclodextrina se basa en una alfa-ciclodextrina (alfa-CD), una beta-ciclodextrina (beta-CD), una delta-ciclodextrina (delta-CD) o mezclas de las mismas. Un derivado de ciclodextrina preferente se

selecciona, entre otras características, en base a la compatibilidad del grupo funcional con el material matriz por una parte y la capacidad de la ciclodextrina para formar un complejo de inclusión con las sustancias diana por otra parte.

Por lo tanto, un primer requerimiento es la compatibilidad con el material termoplástico o celulósico así como una estabilidad térmica en el proceso de fabricación. El término “compatible” se refiere a que preferentemente el material ciclodextrina puede ser dispersado uniformemente en el material matriz, puede mantener la capacidad de atrapar o enlazar materiales permeantes o impurezas polímericas, y puede permanecer en el polímero sin reducciones sustanciales en las propiedades barrera.

Segundo, debe considerarse el tamaño de la cavidad interior de la ciclodextrina (es decir, α , β , γ). Cualquier modificación del grupo funcional derivado debe ser adecuada para formar un complejo de inclusión con las impurezas o volátiles diana. Para conseguir un resultado específico, puede ser necesario proporcionar más de un tamaño de cavidad y grupo funcional. Por ejemplo, las mezclas de α y/o β que contienen γ -ciclodextrina tienen eficiencias de enlace superiores para ciertas sustancias volátiles que las mezclas sin γ -ciclodextrina. El modelado computacional indica que el tipo y el número de grupos funcionales en el anillo proporciona diferentes energías de enlace para ligandos específicos (es decir, sustancias enlazadas). Estas energías de enlace ($\Delta E^{\text{estérica}}$ y $\Delta E^{\text{electrostática}}$) pueden calcularse para un derivado, un tamaño de cavidad y un ligando específicos. Por lo tanto, el enlace de inclusión es predecible hasta cierto punto. Por ejemplo, los presentes inventores descubrieron que la α -ciclodextrina acetilada, β -ciclodextrina y γ -ciclodextrina acetilada son derivados de ciclodextrina muy efectivos para mejorar las propiedades barrera del material barrera de la invención.

El derivado de ciclodextrina compatible según la presente invención es un compuesto sustancialmente libre de un complejo de inclusión. Para la presente invención, la expresión “sustancialmente libre de un complejo de inclusión” se refiere a que la cantidad del material ciclodextrina dispersado en el material matriz contiene una gran fracción que tiene ciclodextrina libre de un contaminante, un permeante u otro compuesto de inclusión en el interior de la molécula de ciclodextrina. Normalmente, un compuesto de ciclodextrina se añade y se mezcla en la matriz sin ningún compuesto de inclusión pero puede ocurrir cierto enlace durante la fabricación.

En principio, el derivado de ciclodextrina preferente puede contener un sustituyente en el único hidroxilo del carbono principal y un sustituyente en uno o en ambos hidroxilos del carbono secundarios. Debido a la geometría de la molécula de ciclodextrina, y a la química de los sustituyentes de anillo, los grupos hidroxilo no tienen la misma reactividad. Sin embargo, con cuidado y con condiciones de reacción efectivas, la molécula de ciclodextrina puede ser reaccionada para obtener una molécula derivada que tiene un cierto número de grupos hidroxilo derivados con un único tipo de sustituyente. La síntesis dirigida adicional de una molécula derivada con dos sustituyentes diferentes o tres sustituyentes diferentes es también posible. Estos sustituyentes pueden ser colocados aleatoriamente o de manera dirigida a un hidroxilo específico. Para los propósitos de la presente invención, un gran rango de fracciones sustituyentes laterales pueden ser usadas en la molécula. Estas moléculas de ciclodextrina derivadas pueden incluir éter de alquilo, éter de sililo, éster de alquilo, incluyendo ésteres de ciclodextrina tales como tosilatos, mesilato y otros derivados de azufre relacionados, hidrocarbilo-amino ciclodextrina, alquil fosfono y alquil fosfato ciclodextrina, ciclodextrina sustituida con imidazoil, ciclodextrina sustituida con piridina, grupo funcional ciclodextrina que contiene sulfuro de hidrocarbilo, ciclodextrina sustituida con grupo funcional que contiene silicio, carbonato y ciclodextrina sustituida con carbonato, ciclodextrina sustituida con ácido carboxílico y similares y otros.

Los grupos acilo que pueden usarse como grupos funcionales de compatibilización incluyen grupos acetilo, propionilo, butirilo, trifluoroacetilo, beonzoilo y acriloilo. La formación de dichos grupos en los hidroxilos de la molécula de ciclodextrina implica reacciones bien conocidas. La reacción de acilación puede conducirse usando anhídrido de ácido, cloruro de ácido adecuados y protocolos sintéticos bien conocidos.

Los materiales de ciclodextrina pueden ser reaccionados también con agentes alquilantes para producir una ciclodextrina alquilada. Entre los ejemplos típicos de grupos alquilo útiles para formar la ciclodextrina alquilada se incluyen grupos metilo, propilo, bencilo, isopropilo, butilo terciario, alilo, tritilo, alquil-bencilo y otros grupos alquilo comunes. Dichos grupos alquilo pueden hacerse usando procedimientos preparatorios convencionales, tales como reaccionando el grupo hidroxilo bajo las condiciones apropiadas con un haluro de alquilo o con un reactivo sulfato de alquilo alquilante.

Tosil(4-metilbenceno sulfonilo), mesil(metano sulfonilo) u otros reactivos de formación de alquil o aril sulfonilo relacionados pueden ser usados también en la producción de moléculas de ciclodextrina compatibilizada.

Los grupos funcionales que contienen sulfonilo pueden usarse para derivar los grupos hidroxilo secundarios o el grupo hidroxilo primario o cualquiera de las fracciones glucosa en la molécula ciclodextrina. Las reacciones pueden conducirse usando un reactivo cloruro de sulfonilo que puede reaccionar efectivamente con el hidróxilo principal o el secundario. El cloruro de sulfonilo es usado en proporciones molares adecuadas en función del número de grupos hidroxilo diana en la molécula que requieren sustitución. Los grupos sulfonilo pueden combinarse con grupos acilo o alquilo.

La molécula ciclodextrina derivada con sulfonilo puede usarse para generar el derivado amino a partir de la molécula ciclodextrina sustituida con grupo sulfonilo mediante el desplazamiento nucleofílico del grupo sulfonato por un ión-azida. Los derivados azida son convertidos a continuación en compuestos amino sustituidos mediante reducción.

Un gran número de estos derivados ciclodextrina azido o amino han sido producidos. Entre los ejemplos de grupos que contienen nitrógeno que pueden ser útiles en la invención se incluyen grupos acetilamino (--NHAc), alquilamino que incluyen metilamino, etilamino, butilamino, isobutilamino, isopropilamino, hexilamino y otros sustituyentes alquilamino. Además los sustituyentes amino o alquilamino pueden ser reactivos con otros compuestos que reaccionan 5 con el átomo de nitrógeno para derivar además el grupo amino.

La molécula ciclodextrina puede ser sustituida también con núcleos heterocíclicos entre los que se incluyen grupos imidazola laterales, histidina, grupos imidazola, piridino y grupos piridino sustituidos.

10 Los derivados de ciclodextrina pueden ser modificados con grupos funcionales que contienen azufre para introducir sustituyentes de compatibilización en la ciclodextrina. Además de los grupos acilantes de sulfonilo indicados anteriormente, los grupos que contienen azufre producidos en base a la química del sulfhidrilo pueden usarse para derivar la ciclodextrina. Tales grupos que contienen azufre incluyen metiltio (--SMe), propiltio (--SPr), t-butiltio (--S--C (CH₃)₃), hidroxietiltio (--S--CH₂CH₂OH), imidazolilmetiltio, feniltio, feniltio sustituido, aminoalquiltio y otros. En 15 base a la química del éter o del tioéter expuesta anteriormente, puede prepararse la ciclodextrina que tiene sustituyentes que terminan con una funcionalidad ácido carboxílico o hidroxilo aldehído cetona. La ciclodextrina con derivados formados usando la química de la silicona puede contener grupos funcionales de compatibilización.

20 Pueden prepararse derivados de ciclodextrina con grupos funcionales que contienen silicona, denominados en la presente memoria éter de silicio. Los grupos silicona generalmente se refieren a grupos con un único átomo de silicio sustituido o un esqueleto de silicio-oxígeno repetitivo con grupos sustituyentes. Normalmente, una proporción significativa de átomos de silicona en el sustituyente de silicona presentan sustituyentes de hidrocarbilo (alquilo o arilo). Los materiales sustituidos con silicona tienen generalmente una estabilidad térmica y oxidativa incrementada e inactividad química. Además, los grupos silicona incrementan la resistencia a la intemperie, añaden resistencia 25 dieléctrica y mejoran la tensión superficial. La estructura molecular del grupo silicona puede ser variada debido a que el grupo silicona puede tener un único átomo de silicio o de dos a veinte átomos de silicio en la fracción silicona, puede ser lineal o ramificado, tener un gran número de grupos silicona-oxígeno repetitivos y puede ser sustituido además con una variedad de grupos funcionales. Para los propósitos de la presente invención son preferentes las 30 fracciones sustituyentes que contienen silicona simple entre los que se incluyen trimetilsililo, grupos metilo fenilo sililo mixtos.

35 En formas de realización preferentes de la presente invención el material ciclodextrina comprende sustituyentes que tienen un grupo éter de sililo, un grupo éter de alquilo y/o un grupo éster de alquilo. Según la presente invención los sustituyentes éster de alquilo comprenden preferentemente fracciones acetilo, fracciones propilo y/o fracciones butilo, los sustituyentes éter de alquilo comprenden preferentemente fracciones metilo, fracciones etilo y/o fracciones propilo y los sustituyentes éter de sililo comprenden preferentemente fracciones metilo, fracciones etilo, fracciones propilo y/o fracciones butilo.

40 Según la presente invención la cantidad de derivado de ciclodextrina en el material matriz está preferentemente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,01% y 5% en peso, preferentemente entre aproximadamente 0,1% y 1% en peso, en base al material matriz.

45 Según la presente invención la cantidad de zinc en el material matriz está preferentemente en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,01% y 5% en peso, preferentemente entre aproximadamente 0,025% y 0,50% en peso, en base al material matriz.

Los polímeros y materiales celulósicos usados en la presente invención pueden contener también otros aditivos, que no afectan adversamente al comportamiento de la ciclodextrina, tales como catalizadores, estabilizadores, auxiliares del procesamiento, rellenos, pigmentos, tintes y antioxidantes.

50 Normalmente se considera que las películas tienen un grosor de 0,25 milímetros (mm) o inferior, normalmente entre 0,01mm y 0,20 mm. Las láminas pueden estar comprendidas entre aproximadamente 0,25 mm y varios centímetros, típicamente desde 0,3 mm a 3 mm de grosor. Pueden usarse películas o láminas en combinación con otras láminas, unidades estructurales, etcétera mediante laminación. Entre las propiedades importantes se incluyen la resistencia a la tracción, elongación, rigidez, dureza, resistencia al desgarro y resistencia; entre las propiedades ópticas se incluyen turbidez, transparencia; resistencia química tal como absorción de agua y transmisión de una variedad de materiales permeantes que incluyen vapor de agua y otros permeantes; propiedades eléctricas tales como la constante dieléctrica; y propiedades de conservación que incluyen contracción, agrietamiento, resistencia a la intemperie, etc.

55 Según la presente invención se contempla también la aplicación de composiciones de recubrimiento que contienen un material matriz que comprende los derivados de ciclodextrina de la invención y partículas de zinc nanodimensionales para mejorar las propiedades barrera del artículo recubierto. Las máquinas recubridoras normalmente aplican una composición líquida que contiene material de formación de capa, aditivos que pueden ayudar a formar y mantener la composición de recubrimiento junto con la cantidad efectiva del material ciclodextrina sustituido y partículas metálicas nanodimensionales.

60 Segundo otra forma de realización de la presente invención la ciclodextrina modificada y el zinc nanodimensional son dispersados en un material termoplástico. El material barrera resultante puede ser un material homogéneo que consiste en una única capa. En la presente invención se contempla también proporcionar o fabricar materiales barrera

estructurados, por ejemplo mediante coextrusión o laminación, proporcionando de esta manera una película de dos capas, una película multicapa, bicapa o monocapa recubierta, o materiales compuestos cartón-hoja-plástico que tienen uno o más recubrimientos sobre una superficie o sobre ambas superficies.

5 Si el material matriz es un material termoplástico, el material barrera de la invención que comprende al menos un polímero termoplástico, una ciclodextrina modificada y zinc nanodimensional puede ser creado por ejemplo mediante el siguiente procedimiento:

10 En una primera etapa se prepara una ciclodextrina que contiene material termoplástico mezclando y dispersando físicamente el componente menor, es decir la ciclodextrina modificada en el componente mayor, es decir el polímero, por ejemplo mediante extrusión. Entre las técnicas de extrusión adecuadas se incluyen las conocidas como “incorporación directa” y “adición de mezcla maestra”. En cualquiera de los procedimientos es preferente el uso de extrusoras de tambores segmentados co-rotatorios de doble husillo. Por supuesto, también es posible usar extrusoras de un solo husillo o contra-rotatorios para mezclar o dispersar el material ciclodextrina en el material polimérico. Es obvio que la ciclodextrina modificada puede añadirse individualmente o en combinación con otros aditivos o adyuvantes adecuados.

15 Despues de mezclar y dispersar el material ciclodextrina en el material polimérico las partículas de zinc nanodimensionales son dispersadas en el plástico fundido resultante. Las partículas de zinc reactivas a añadir son dispersadas normalmente en un aceite mineral para proteger el zinc del oxígeno y de la humedad. El aceite mineral es separado del plástico por ejemplo en la extrusora usando calor y vacío. El material resultante es por ejemplo bombeado fuera de la extrusora y es peletizado.

20 Sin embargo, también es posible añadir las partículas metálicas o de zinc al material matriz y a continuación añadir el material ciclodextrina para obtener los materiales barrera según la presente invención.

25 Por supuesto, los materiales termoplásticos pueden formarse en películas barrera usando una variedad de procedimientos entre los que se incluyen extrusión de termoplástico con soplado, extrusión lineal de película orientada biaxialmente y moldeo a partir de resina termoplástica fundida, dispersión de monómero o polímero (solvente orgánico o acuoso). Estos procedimientos son procedimientos de fabricación bien conocidos.

30 La exposición anterior ilustra varias formas de realización de la solicitud y las propiedades barrera de los compuestos de sellado y elementos de cierre de la invención. Los datos y ejemplos siguientes ejemplifican de manera adicional la invención.

35 *Composición de la mezcla maestra de zinc micro y nano dimensional*

Una extrusora de compuestos de tambor segmentado (nueve tambores) co-rotativos (Warner Pfleiderer Corporation ZSK-30 mm) fue configurada con una zona de alimentación aguas arriba para polietileno de alta densidad (HDPE) de calidad película y triacetil alfa-ciclodextrina. Se usa una dosificadora de pérdida de peso para suministrar HDPE al primer tambor. Una segunda dosificadora de pérdida de micropeso suministra ciclodextrina al primer tambor a una velocidad de 1,82 libras/hora. A continuación los dos materiales son fundidos y mezclados con un mezclador dispersivo y distributivo seguido por un sellado por fusión. El material compuesto fue extruido a 23,6 kg por hora con una temperatura de fusión de 270°C. Los husillos fueron girados a 400 rpm a 90% de par de torsión. A continuación, una mezcla de zinc es introducida a través de una boquilla de inyección usando una bomba de baja velocidad de inyección (Ministatic Pump fabricada por Manostatic) en una sección de bajo grado de relleno del husillo aguas abajo en el tambor 4. Un sellado por fusión previo a la inyección de zinc aísla la zona de inyección de la atmósfera garantizando que solo el material fundido está en contacto con la mezcla de zinc. La mezcla de zinc (bombeada a 82,5 gramos/hora) que contiene 0,467 gramos Zn/milímetro de aceite mineral es incorporada a continuación usando elementos de mezclado por engranaje. El material pasa a través de una zona de desvolatilización (realizada en un vacío de 660 mm Hg) antes de salir a través de un cabezal de hilos de cuatro orificios. Los hilos pasan a través de un baño de agua y dos secadores de aire antes de entrar al cortador de hilos. Los pelets finalizados se colocan en una bolsa compuesta hoja/Mylard purgada de nitrógeno sellada por calor con un sellador de bolsas para prevenir la contaminación atmosférica hasta el uso. Dos mezclas maestras (zinc más ciclodextrina) fueron producidas usando este procedimiento de composición.

55 La formulación de la mezcla maestra #1 contenía 95,15% de HDPE, 0,35% de partículas de zinc nanodimensionales (80 nm - 100 nm) y 3,5% de triacetil alfa ciclodextrina. La formulación de la mezcla maestra #2 contenía 95,15% de HDPE, 0,35% de partículas de zinc microdimensionales (tamaño medio de partícula de 9,790 nm) y 3,5% triacetil alfa ciclodextrina. Los materiales de micro y nano zinc fueron obtenidos de Aldrich Chemical y la triacetil alfa ciclodextrina fue fabricada por Wacker Biochem Corporation. El solvente hexano en el material de nanozinc fue remplazado por aceite mineral ligero (Aldrich).

60 Una tercera formulación de mezcla maestra fue producida con triacetil alfa ciclodextrina sin zinc. El diseño del husillo de la extrusora produjo material compuesto a 23,5 kg por hora y una temperatura de fusión de 265°C. Los husillos fueron girados a 400 rpm a 90% de par de torsión. A continuación el material pasó a través de una zona de desvolatilización (realizada en un vacío de 660 mm de Hg) antes de salir a través de un cabezal de hilos de cuatro orificios. Los hilos pasan a través de un baño de agua y dos secadores de aire antes de entrar al cortador de hilo. Los pelets finalizados se colocan en una bolsa compuesta de hoja/Mylar purgada de nitrógeno y sellada al calor.

TABLA 1
Formulaciones de mezcla maestra HDPE

Formulaciones de mezcla maestra	Composiciones de mezcla maestra (%en peso de HDPE)		
	Nanozinc Tamaño de partícula 80 nm – 100 nm	Microzinc Tamaño medio de partícula 9,790 nm	Triacetil α CD Grado de sustitución = 3,0
Formulación #1	0,35% en peso		3,5% en peso
Formulación #2*		0,35% en peso	3,5% en peso
Formulación #3*			3,5% en peso
*Comparativa			

Preparación de la película

Una serie de películas que usan resina de polietileno de alta densidad y las tres formulaciones de mezcla maestra en la Tabla 1 fueron convertidas a películas (Tabla 2) mediante extrusión de película por soplado. Las películas fueron sopladas en una línea de película soplada a escala de laboratorio Killion. La extrusora está equipada con un husillo de 19 mm de diámetro (relación L/D 24:1) operado a 72 rpm con una salida de 1,8 kg/hora para un grosor de película de 20 μm y a 122 rpm con una salida de 3,6 kg/hora para un grosor de película de 50 μm . La extrusora es operada con una alimentación de flujo con solo HDPE virgen de calidad película como control, y con las formulaciones de mezcla maestra #1, #2 y #3 que fueron premezcladas (10:1 peso a peso, resina virgen a mezcla maestra) mediante agitación mecánica antes del uso.

El cabezal de película anular de la línea de película soplada tiene un diámetro de 31,75 mm y es operado a 270°C. La burbuja de tubo de polímero extruido tiene un diámetro de 23 cm para ambos grosores de película. Las dos zonas de la extrusora son operadas a 238°C y 240°C, respectivamente. El adaptador extrusora a cabezal de película es operado a 238°C.

TABLA 2

Muestras de ensayo de película soplada HDPE

Identificador n de pelícu- la soplada	Formulaciones de mezclas maestras	Composición película soplada (% en peso)			
		HDPE	Nanozinc	Microzinc	Triacetyl α CD
Película #1		100%			
Película #2	Formulación #1	99,615%	0,035%		0,35%
Película #3	Formulación #2*	99,615%		0,035%	0,35%
Película #4	Formulación #3*	99,65%			0,35%
*comparativo					

Ánálisis de la superficie de la película

Las superficies de las películas sopladas fueron examinadas para partículas de zinc incluidas usando un microscopio de barrido electrónico (SEM) de presión variable operado con un voltaje de aceleración de 20 Kv. Las Figuras 1 y 2 son micrografías SEM de las superficies de la película #3 (microzinc) y la película #2 (nanozinc) a un aumento de 2.500X. Las partículas incluidas encontradas en las películas de microzinc mediante SEM fueron analizadas a continuación mediante espectroscopía de energía dispersiva. Los espectros de rayos X de la partícula de zinc mostrada en la Figura 1 se muestran en la Figura 3.

Se encontraron diferencias significativas en las superficies de las películas de microzinc y nanozinc mediante SEM y estas diferencias son fácilmente visibles comparando las micrografías en las Figuras 1 y 2. La película que contiene microzinc mostraba numerosas partículas de zinc incluidas en la superficie de la película. La partícula mostrada en la Figura 1 tiene un diámetro de aproximadamente 6 μm (6.000 nm). No se detectaron partículas de zinc en la superficie

ES 2 298 398 T3

de la película de nanozinc. La importancia de este descubrimiento es que la partícula de zinc de tamaño microdimensional incluida en la superficie de la película puede causar defectos tales como perforaciones y la posibilidad de una total rotura a través del grosor total de la película. Las partículas en la superficie de la película pueden permitir el flujo capilar, una característica no deseada en una fina película de alta barrera.

5

Ensayo de penetración estática

Puede explicarse la penetración a través de la barrera en la que la membrana en el tiempo cero (t_0) está inicialmente libre de vapor permeante. La presión de penetración p_2 en la cara aguas arriba de la membrana es incrementada dando 10 una concentración en la capa superficial c_2 . La difusión es una medida de la rapidez con la que los permeantes se desplazan en una membrana a través del gradiente de concentración y el tiempo necesario para que alcance un estado estable. La presión aguas abajo, p_1 , mientras es medible, es despreciable en períodos cortos en relación a la presión aguas arriba p_2 . La cantidad de vapor que penetra en la película se incrementa linealmente con el tiempo una vez que se ha alcanzado el estado estable. En períodos largos, la presión aguas arriba p_2 se igualará a la presión aguas abajo p_1 .

15

Cuando un gas o vapor permeante no interacciona con el polímero en una membrana, el coeficiente de permeabilidad, P , es normalmente característico para el sistema polímero-permeante. Este es el caso con la penetración de muchos gases tales como hidrógeno, nitrógeno y oxígeno a través de muchos polímeros. Si un permeante interacciona 20 con las moléculas de polímero, como es el caso de los permeantes orgánicos, P ya no es constante y puede depender de la presión, el grosor de la película y otras condiciones. En tales casos, un único valor P no representa la permeabilidad característica de la membrana. La ecuación 1 muestra que las dimensiones de P son:

$$P = \frac{(\text{Cantidad de Permeante}) (\text{Grosor de la Película})}{(\text{Área}) (\text{Tiempo}) (\text{Caída de presión a través de la Película})} \quad (1)$$

25

En estos casos, la tasa de transmisión Q es a menudo usada para propósitos prácticos cuando la presión de vapor del permeante a una temperatura especificada es aplicada a través de una película. La permeabilidad de las membranas al agua y a compuestos orgánicos se expresa a menudo de esta manera. La ecuación 2 muestra que las dimensiones de Q son:

$$Q = \frac{(\text{Cantidad de Permeante}) (\text{Grosor de la Película})}{(\text{Área}) (\text{Tiempo})} \quad (2)$$

30

Una variable principal para determinar el coeficiente de penetración es la caída de presión a través de una película. Debido a que la tasa de transmisión Q no incluye ni la presión de penetración ni la concentración en sus dimensiones, 40 conociendo la presión de vapor o la concentración de permeante bajo las condiciones de medida es necesario correlacionar Q con P . En el procedimiento de ensayo de penetración en volumen cerrado descrito más adelante, p_2 en la cara aguas arriba de la película no se mantiene constante ya que se introduce una cantidad finita de permeante en la celda aguas arriba. La presión aguas abajo p_1 se mide y se muestra como flujo de masa [partes por millón - $\mu\text{L/L}$ (vol./vol.)] a lo largo del tiempo.

45

La cantidad de vapor que penetra la película incrementa linealmente con el tiempo una vez que se ha alcanzado el estado estable, tal como se ilustra en la Figura 1. En períodos largos, la presión aguas arriba p_2 se igualará a la presión aguas abajo p_1 .

50

Si la parte lineal del estado estable es extrapolada hacia $Q = 0$ donde $t = \theta$ (tiempo de latencia), entonces la ecuación 3 muestra que las dimensiones de D son:

$$D = \frac{I^2}{6\theta} \quad (3)$$

55

60

A partir de un experimento, la tasa de transmisión puede ser calculada a partir de la pendiente de la línea asintótica, la tasa de difusión puede calcularse a partir del tiempo de latencia θ y la concentración de equilibrio $p_2 = p_1$ en períodos largos.

Penetración de vapor orgánico

65

El procedimiento de penetración de volumen cerrado implica técnicas experimentales para medir el transporte de moléculas orgánicas a través de la estructura de película polimérica, usando un gradiente de concentración estático. La cromatografía de gas de alta resolución (HRGC) operada con detección por ionización de llama (FID) o detección por captura de electrones (ECD) es usada para medir la concentración acumulada de permeante aguas abajo.

ES 2 298 398 T3

Este procedimiento implica técnicas experimentales diseñadas para medir el flujo de un único permeante o co-permeantes a través de la película de ensayo. La HRGC operada con FID o ECD es usada para medir el cambio en la concentración acumulada de permeante a lo largo del tiempo en la celda aguas abajo. Los permeantes aguas abajo son recogidos cuantitativamente mediante microextracción de fase sólida (SPME) de la celda aguas abajo y son analizados mediante HRGC/FID o ECD. Las concentraciones de permeantes individuales se determinan a partir de los estándares de calibración y se miden en $\mu\text{L/L}$ o partes por millón (vol./vol.) usando las leyes de los gases.

Condiciones de los instrumentos

Las concentraciones estándar de permeantes fueron preparadas diluyendo una solución de almacén que contenía el permeante o los permeantes de ensayo preparados en una solución acuosa de Triton X 100 al 1%. Las diluciones de trabajo fueron preparadas de manera que las adiciones de 1 μL a 20 μL de la dilución de almacén proporcionaron la masa de permeante a la celda aguas arriba de 1.200 mL. Las siguientes condiciones de los instrumentos SPME HRGC/ECD y HRGC/ECD usadas en los análisis se proporcionan en la Tabla 3.

15

TABLA 3

Condiciones del procedimiento para la cromatografía de gas y la microextracción de fase sólida

20

Procedimiento	Co-permeantes	Ácido cloroacético
Permeantes diana:	Hexanal Ácido butírico Ácido isovalérico	Ácido cloroacético
Técnica de muestreo:	Microextracción de fase sólida (SPME)	Microextracción de fase sólida (SPME)
Fibra:	Carbowax/Divinilbenceno (70 mm)	Carbowax/Divinilbenceno (70 mm)
Tiempo de absorción:	10 minutos a temperatura ambiente	2 minutos a temperatura ambiente
Tiempo de desorción:	3 minutos a 250°C	1 minuto a 220°C
Columna:	DB-Wax (J&W)	Hueco de retención
Dimensiones:	30M x 0,25 mm i.d.	3M x 0,25 mm i.d.
Grosor de película:	0,25 mm	Sin recubrimiento
Gas portador:	Helio	Helio
Presión espacio de cabeza:	22 psi (1 mL/min)	8 psi (0,35 mL/min)
Modo de inyección:	Split (4,0 mL)	Splitless
Detector:	Ionización de llama (FID)	Captura de electrones (ECD)
Temperatura de detector:	300°C	290°C (60 mL/min Nitrógeno)
Temperatura inyector:	250°C	220°C
Temperatura inicial:	100°C	50°C
Mantenimiento inicial:	2 minutos	3 minutos
Tasa de temperatura:	15°C/minuto	0°C/min
Temperatura final:	220°C	50°C
Mantenimiento final:	2 minutos	
Tiempo total análisis:	12 minutos	3 minutos

ES 2 298 398 T3

Las muestras de las películas ($\sim 20 \mu\text{m}$ y $\sim 50 \mu\text{m}$ de grosor x 13,5 cm de diámetro) son ensayadas en un dispositivo de penetración de vapor de volumen cerrado (ver la Figura 5). El procedimiento de penetración de volumen cerrado experimental tiene dos compartimientos de vidrio (es decir, celdas) separados por la película en estudio (área de película eficaz = 143 cm^2). La celda aguas arriba tiene un volumen de 1.200 mL y la celda aguas abajo tiene un volumen de 280 mL. La película de ensayo se coloca entre las celdas aguas arriba y aguas abajo; las celdas son ensambladas usando anillos blandos de sellado de aluminio para sellar firmemente la película de ensayo entre los rebordes de las celdas de vidrio y tornillos para presionar firmemente las celdas entre sí. Se preparan dos estándares de penetración. El primer estándar de penetración contiene ácido cloroacético. El segundo estándar permeante contiene hexanal, ácido butírico y ácido isovalérico. Los parámetros físicos y químicos del permeante individual se proporcionan en la Tabla 1. Los permeantes son dispersados en una mezcla de agua desionizada/surfactante (Triton X100). La mezcla de agua/surfactante permeante es inyectada en la celda aguas arriba de mayor tamaño proporcionando una concentración p_2 tal como la mostrada en las Tablas 6 y 7. La concentración de permeante p_2 en la celda aguas abajo se expresa en partes por millón ($\mu\text{L/L}$ (vol./vol.)) usando las leyes de los gases.

15

TABLA 4

Tabla para la identificación de los parámetros físicos y químicos de los permeantes de ensayo

20

Permeante	Peso Molecular	Punto de Ebullición ($^{\circ}\text{C}$)	Difusión ¹ D m^2/seg	Constantes de disociación en soluciones acuosas		
				K	pK	Temp $^{\circ}\text{C}$
Ácido Butírico	88,11	162	$1,54 \times 10^{-12}$	$1,54 \times 10^{-5}$	4,81	20
Ácido Isovalérico	102,13	176	$9,02 \times 10^{-14}$	$1,7 \times 10^{-5}$	4,77	25
Ácido Cloroacético	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. Calculado por el tiempo de latencia en la película HDPE soplada.						

45 Ejemplo 1

Estimación cuantitativa de las capacidades de la película de zinc. La reactividad y la capacidad de la película fueron medidas colocando una película que contenía zinc curvada en un cilindro y colocada en una jarra de vidrio que a continuación fue sellada y llenada con un vapor de ensayo reactivo. El vapor se reparte en ambos lados de la película. En este ensayo, la concentración de vapor se mide en el espacio de cabeza de la jarra de vidrio como una función del tiempo. Estos datos son usados para hacer estimaciones cuantitativas de cómo se comportarán estas barreras reactivas. Las películas con nano y micro zinc en este experimento son idénticas en peso (1.664 gramos) y las áreas de la película de nanozinc y la película de microzinc son de aproximadamente 384 cm^2 . El efecto de la reacción química entre el vapor de ácido cloroacético y zinc en la película es una caída en la concentración de vapor en la jarra. El coeficiente de partición y el coeficiente de difusión serán idénticos para ambas películas de ensayo ya que el polímero HDPE es idéntico. El ensayo en períodos largos ($> 60 \text{ min}$) muestra la extensión de la reacción entre las películas de nano y micro zinc y la tasa de reacción. El efecto de la reacción química es incrementar el consumo de ácido cloroacético en la película que contiene zinc resultando en un decremento correspondiente en el espacio de cabeza. Cuatro inyecciones secuenciales de $1 \mu\text{l}$ de ácido cloroacético disuelto en metanol ($4,84 \mu\text{g}/\mu\text{l}$) fueron realizadas en la jarra de vidrio a través de un septum de caucho. La primera inyección se realizó en el tiempo cero, a continuación se realizaron tres inyecciones adicionales a los 60, 85 y 110 minutos, respectivamente. El espacio de cabeza fue medido tomando una muestra compuesta temporal cada cinco minutos después de la segunda inyección de ácido cloroacético a los 60 minutos usando un intervalo de muestreo SPME de dos minutos empezando a los cuatro minutos y terminando a los seis minutos. Las muestras SPME aguas abajo fueron analizadas mediante HRGC/ECD (condiciones del procedimiento en la Tabla 3). Los resultados se proporcionan en la Tabla 5 y se muestran en forma de gráficos en la Figura 6.

Tabla 5. Concentración de ácido cloroacético (en μg) en el espacio de cabeza como función del tiempo para jarras que contienen las composiciones de película que contienen nanozinc (Película #2) y microzinc (Película #3). Cuatro adiciones en serie de 4,84 μg cada una de ácido cloroacético fueron añadidas a las jarras selladas que contenían las películas en los tiempos = 0, 60, 85 Y 110 minutos.

Concentración de ácido cloroacético en el espacio de cabeza de la jarra (concentración en el espacio de cabeza en microgramos - μg)										
Adiciones de ácido cloroa- cético	Iny.									Iny.
Tiempo transcurrido (min)	60	65	70	75	80	85	90	95	100	105
Conc. de la muestra	μg									
Película #2 (Nanozinc)	0,33	0,36	0,44	0,46	0,40	0,40	0,50	0,54	0,53	0,56
Película #3 (Microzinc) comparativo	0,56	0,71	0,77	0,66	0,65	0,76	1,21	1,30	1,15	1,06

ES 2 298 398 T3

Este experimento proporciona las estimaciones de la capacidad funcional para las barreras nano y micro zinc. Un ajuste de regresión lineal por mínimos cuadrados a las concentraciones de ácido cloroacético como una función del tiempo muestra una pendiente de $0,0070 \mu\text{g}/\text{min}$ para el nanozinc y de $0,0176 \mu\text{g}/\text{min}$ para el microzinc. La pendiente de la concentración de ácido cloroacético es 2,5 veces mayor para la película de microzinc que para la película de nanozinc durante el periodo de tiempo entre los 60 minutos y los 130 minutos. Sorprendentemente, la cantidad de reducción de vapor de ácido cloroacético en el espacio de cabeza después de cada inyección secuencial de $4,84 \mu\text{g}$ fue sorprendentemente mayor para el nanozinc que para el microzinc (ver Figura 6). Cuando el ácido cloroacético tiene una mayor probabilidad de colisionar con una partícula de zinc a lo largo de su tortuosa trayectoria de difusión en la matriz polimérica, mayores son las reducciones por unidad de tiempo. Esto es especialmente importante para los permeantes reactivos con coeficientes de difusión rápidos. El ejemplo demuestra claramente que un mayor número de partículas más pequeñas en un volumen determinado de película fina son más significativos que las partículas más grandes cuando ambas partículas de zinc en el volumen de película tienen una masa idéntica. El efecto de una velocidad de reacción química más rápida es el incremento en el consumo de permeante durante la difusión y a su vez retardar de manera importante el transporte a través de la membrana.

15

Ejemplos 2

20 *Difusión durante el tiempo de latencia.* Este procedimiento implica técnicas experimentales diseñadas para medir el flujo de ácido tricloroacético a través de una película de ensayo de $20 \mu\text{m}$ en periodos cortos. Se usa la HRGC operada con ECD para medir el cambio en la concentración acumulada de ácido cloroacético a lo largo del tiempo en la celda aguas arriba a 22°C . En el primer minuto y a continuación cada 5 minutos, se colecta una muestra compuesta temporal mediante SPME de la celda aguas abajo y se analiza mediante HRGC/ECD usando un intervalo de muestreo SPME de dos minutos empezando a los cuatro minutos y terminando a los seis minutos (condiciones del procedimiento en la Tabla 3). La concentración de ácido cloroacético se determina a partir de estándares de calibración. La Tabla 6 contiene la concentración p_2 de ácido cloroacético en la celda aguas arriba a $t=0$, y la difusión durante el tiempo de latencia se basa en la parte lineal del estado estable de la penetración de ácido cloroacético extrapolada hacia atrás al eje de tiempos para la Película #1 (control), Película #2 (nanozinc), Película #3 (microzinc) y Película #4 (triacetil α ciclodextrina).

30

TABLA 6

35 *Difusión durante el tiempo de latencia de ácido cloroacético medido mediante penetración estática usando HRGC/ECD de espacio de cabeza en la Película #1 (control), Película #2 (nanozinc) y Película #3 (microzinc). La temperatura de penetración de la celda se mantiene a 22°C y el grosor de la película es de $20 \mu\text{m}$*

Permeante	Conc. p_2 a $t=0$	Difusión durante el tiempo de latencia (Grosor de película = $20 \mu\text{m}$)		
		Película #1 (control)	Película #2 (nanozinc)	Película #3* (microzinc)
	nL / L	D, m^2/seg	D, m^2/seg	D, m^2/seg
Ácido cloroacético	144,6	$6,98 \times 10^{-13}$	$8,40 \times 10^{-14}$	$1,44 \times 10^{-13}$
nL / L = Partes por mil millones				
*comparativa				

50

La Tabla 6 muestra la difusión durante el tiempo de latencia del ácido cloroacético para el microzinc es 4,8 veces mayor que para la Película #1 (control) mientras que la Película #2 (nanozinc) mostró un tiempo de latencia considerablemente mayor de 8,3 veces mayor que la Película #1 (control). El tiempo de latencia de la Película #2 es 1,7 veces mayor que el tiempo de latencia de la Película #3 para el ácido cloroacético. El efecto del zinc nanodimensional es un significativo incremento en la difusión durante el tiempo de latencia.

55

Ejemplo 3

60

El ejemplo 3 muestra como los resultados proporcionados en los Ejemplos 1 y 2 pueden ser combinados con otras características de difusión para demostrar como pueden fabricarse mejores películas barrera con nanozinc. Este procedimiento implica técnicas experimentales diseñadas para medir el flujo de tres copermeantes (hexanal, ácido butírico y ácido isovalérico) a través de una película de ensayo de $50 \mu\text{m}$. Se usa la HRGC operada con un FID para medir el cambio en la concentración acumulada de copermeante a lo largo del tiempo en la celda aguas arriba. Cada treinta minutos, se colecta una muestra compuesta temporal mediante SPME de la celda aguas abajo y se analiza mediante HRGC/FID usando un intervalo de muestreo SPME de quince minutos empezando a los 90 minutos y terminando a los 105 minutos (el punto medio del intervalo de muestreo es a los 97,5 minutos) y a continuación cada treinta minutos hasta los 240 minutos y el intervalo de punto medio de muestreo final a los 1.440 minutos. La concentración de hexanal, ácido butírico y ácido isovalérico es determinada a partir de estándares de calibración y es

ES 2 298 398 T3

medida en $\mu\text{L/L}$ o partes por Millón (vol./vol.) usando las leyes de los gases. La Tabla 7 contiene cada concentración p_2 de copermeante en la celda aguas abajo en el tiempo $t=0$ y la concentración acumulada que penetra aguas abajo de cada uno de los copermeantes en la Tabla 7. Las concentraciones acumuladas de los permeantes en la Tabla 7 se muestran en forma de gráficas como una función del tiempo en las Figuras 7, 8 y 9.

5

TABLA 7

Copermeantes medidos mediante penetración estática usando la HRGC/ECD de espacio de cabeza en la Película #1 (control), Película #2 (nanozinc), Película #3 (microzinc) y Película #4 (triacetil- α -CD). La temperatura de penetración de la celda se mantuvo a 22°C y el grosor era de 50 μm

10

Conc. p_2 hexanal a Tiempo=0, 0,400 $\mu\text{L/L}$		Concentración Hexanal ($\mu\text{L/L}$) p_1 en función del tiempo (Grosor de la película = 50 μm)				
Tiempo (min.)	Película #1 (control)	Película #2 (nanozinc)	Película #3* (microzinc)	Película #4 (TA- α -CD)*		
97,5	0,025	0,028	0,032	0,018	$\mu\text{L/L} = \text{Partes por Millón (vol./vol.)}$	
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		
Conc. p_2 butírico a Tiempo=0, 6,08 $\mu\text{L/L}$		Concentración Ácido butírico ($\mu\text{L/L}$) p_1 en función del tiempo (Grosor de la película = 50 μm)				
Tiempo (min)	Película #1 (control)	Película #2 (nanozinc)	Película #3* (microzinc)	Película #4 (TA- α -CD)*		
97,5	0,432	0,337	0,621	0,817	$\mu\text{L/L} = \text{Partes por Millón (vol./vol.)}$	
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		
Conc. p_2 isovalérico a Tiempo=0, 6,15 $\mu\text{L/L}$		Concentración Ácido Isovalérico ($\mu\text{L/L}$) p_1 en función del tiempo (Grosor de la película = 50 μm)				
Tiempo (min)	Película #1 (control)	Película #2 (nanozinc)	Película #3* (microzinc)	Película #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
$\mu\text{L/L} = \text{Partes por Millón (vol./vol.)}$				
*Comparativo				

10 El comportamiento funcional de las cuatro películas en la Tabla 7 es evaluado centrándose la atención en períodos cortos en los que las películas empiezan a filtrar. En períodos largos cuando se produce la concentración de equilibrio $p_2 = p_1$, la barrera ya no es eficaz. La tasa de difusión está gobernada por la permeabilidad del polímero barrera y por la tortuosidad de la difusión del permeante difusor. El tiempo de latencia está influenciado por estas características y por la reactividad de la barrera. Por lo tanto, se desarrolla una mejor barrera mediante el cambio de la permeabilidad de la barrera, su tortuosidad o su reactividad. La Tabla 7 proporciona los resultados del ensayo demostrando estos principios bien decreciendo la tasa de penetración orgánica a través de la película HDPE o bien incrementando el tiempo de latencia que necesitan los permeantes orgánicos para atravesar la película HDPE.

15 20 El primer copermeante, Hexanal, es un permeante no reactivo con relación al zinc pero es atrapado (enlazado) por la ciclodextrina. La Figura 7 muestra claramente que la Película #4 (TA- α -CD) tiene un mayor tiempo de latencia, una menor pendiente de penetración en estado estable y en períodos mayores una significativa reducción en equilibrio. La Película #2 y la Película #3 tienen una funcionalidad similar a períodos cortos y largos. En todos los casos, las Películas #2, #3 y #4 tienen todas ellas un mejor comportamiento barrera que la Película #1 (control).

25 30 35 El segundo copermeante, ácido butírico, es un permeante reactivo con relación al zinc reactivo pero no es atrapado (enlazado) por la ciclodextrina. El ácido butírico es el más rápido de los tres permeantes en difundirse y su constante de disociación ($\text{pK} = 4,81$) es mayor que el ácido isovalérico ($\text{pK} = 4,81$) y el ácido cloroacético ($\text{pK} = 2,85$). La diferencia en reactividad de la Película #2 (nanozinc) es significativamente mayor que la película #3 (microzinc) tal como se muestra en la Figura 8. La velocidad de reacción (es decir, la cantidad de cambio químico por unidad de tiempo) entre el permeante y el zinc que forma un nuevo permeante inmóvil en el interior de la película es muy importante. Si el permeante se difunde rápidamente y la reacción es lenta, entonces se observarán pocos cambios o ningún cambio en el perfil de penetración. El comportamiento barrera de la Película #3 (microzinc) es más pobre que la Película #1 (control), mientras que la Película #2 (nanozinc) muestra un comportamiento barrera considerablemente mejorado. El pobre comportamiento barrera al ácido butírico para la Película #3 (microzinc) está relacionado con las perforaciones, defectos superficiales y otras imperfecciones en las películas sopladas que alteran las propiedades barrera intrínsecas del HDPE.

40 45 50 El tercer copermeante, ácido isovalérico, es un permeante reactivo con relación al zinc y es atrapado (enlazado) por la ciclodextrina en cierto nivel. El ácido isovalérico es el más lento de los tres permeantes en difundirse y su constante de disociación (pK) es menor que la del ácido butírico pero mayor que la del ácido cloroacético. La diferencia en reactividad de la Película #2 (nanozinc) es de nuevo considerablemente mayor que para la Película #3 (microzinc) tal como se muestra en la Figura 9. La menor tasa de difusión del ácido isovalérico y la menor constante de disociación (pK) mejora su reactividad con la Película #3 (microzinc) comparada con el ácido butírico. El comportamiento barrera de la Película #3 (microzinc) es considerablemente más pobre que el de la Película #2 (nanozinc). En todos los casos, las Películas #2, #3 y #4 tienen todas ellas mejores comportamientos barrera que la Película #1 (control).

55 Ejemplo 4

Evaluación sensorial de la penetración del mal olor en la película. Un concentrado sintético de mal olor de panal (producido por Bush Bake Allen, Ltd.) fue usado para evaluar el comportamiento barrera al olor de las películas sopladas de la Tabla 1. El análisis del concentrado de mal olor “objetivo” mediante espectrometría de masas por cromatografía de gases indicó aproximadamente quince componentes principales (Tabla 8). Las clases generales de los elementos químicos contenidos en el mal olor sintético, son ácidos orgánicos, azufre, nitrógeno y compuestos de alcoholes aromáticos. La mayoría de los compuestos identificados en la Tabla 7 tienen umbrales sensoriales humanos en pocas partes por mil millones, y para un compuesto, 3-metilindola (escatola), un umbral de pocas partes por billón.

60

65

TABLA 8

Compuestos identificados en el mal olor sintético mediante espectrometría de masas por cromatografía de gases

5

Ácidos orgánicos	Azufre	Nitrógeno	Alcohol aromático
Ácido acético	Disulfuro de carbono	Amoníaco	4-metilfenol
Ácido butírico	Ácido mercaptoacético	4-metilmorfolina	
Ácido isovalérico	2-naftalenotiol	4-metil-morfolina 4-óxido	
Ácido hexanoico		Dimetilidantoína	
Ácido octanoico		3-metilindola	
		Hexanamida	

25 La detección de los compuestos sintéticos de mal olor de pañal en el ensayo de penetración estática estándar en concentraciones que representan valores sensoriales molestos de la vida real no resulta factible ya que el límite sensorial humano para estos compuestos es muy inferior a los umbrales de detección de estos compuestos mediante procedimientos de análisis instrumentales. Las técnicas analíticas instrumentales para la penetración estática fueron 30 abandonados y fueron sustituidas por técnicas sensoriales (es decir, el olfato humano).

35 El comportamiento de reducción del mal olor de pañal de una película experimental fue medido en celdas de penetración estática construidas a partir de jarras de conserva de vidrio marca Mason. Cada jarra tiene un volumen de aproximadamente 450 ml. Las dos tapas a rosca se fijan por sus partes superiores con adhesivo epoxi permitiendo que las dos jarras sean fijadas tal como se muestra en la Figura 10. Una de las jarras sirve como un depósito para el mal olor de pañal y la fijación de la película mediante el estiramiento de la película sobre la boca de la jarra y enroscando la tapa sobre la película. La otra jarra sirve como un depósito de colección para los compuestos de mal olor permeantes. Esta jarra está roscada a la tapa opuesta y es retirada periódicamente durante el ensayo para evaluar el olor. Se usa una tapa de teflón sobre las roscas de la jarra de vidrio antes del montaje para sellar de manera segura las jarras durante el 40 ensayo. Las puntuaciones sensoriales de mal olor se muestran en forma de gráficas en función del tiempo para obtener un perfil de penetración del mal olor.

45 El concentrado de mal olor de pañal fue diluido 1.500 X en agua desionizada. Cinco (5) mililitros de una dilución de mal olor son transferidos a un cono de filtro de papel en el lado depósito de mal olor. A continuación, la película de ensayo es colocada sobre el extremo abierto de la jarra con aproximadamente 3,5 cm de película que se extiende más allá del borde de la jarra. A continuación la tapa con dos lados es roscada herméticamente seguida de la jarra de evaluación de olor. Despues de que la película ha sido sellada mediante la tapa a rosca, la película que se extiende más allá de la tapa a rosca en el exterior de la jarra es cortada. Cinco (5) mililitros de la dilución corresponden a una masa de compuestos de mal olor activos de aproximadamente 650 μ g. La masa de compuestos de mal olor activos inyectada es superior a la capacidad de la película de ensayo usada en el procedimiento. Se realizaron grandes diluciones de agua desionizada del mal olor para tener en cuenta las altas concentraciones de vapor de agua en el lado depósito de mal olor para simular el entorno en el interior de una bolsa de almacenamiento de pañales. La jarra de evaluación de olor es desenroscada y evaluada para el olor y remplazada rápidamente. Se realizaron ocho (8) evaluaciones de olor a lo largo de un periodo de ensayo de 24 horas para la intensidad del mal olor. Las películas fueron 55 evaluadas más frecuentemente durante las primeras tres horas (una vez por hora) para establecer y estimar la difusión del tiempo de latencia y a continuación a las seis, ocho, catorce, dieciocho y veinticuatro horas. Se usó una escala de categorías de ocho puntos desde 0 = no mal olor a 8 = mal olor muy fuerte. Las puntuaciones sensoriales de mal olor de la película y los perfiles gráficos en función del tiempo para las cuatro muestras de película se muestran en la Figura 11.

60

65

TABLA 11

		Puntuación sensorial del mal olor de pañal*			
		(Grosor de la película = 50 µm)			
Tiempo (min)		Película #1 (control)	Película #2 (nanozinc)	Película #3** (microzinc)	Película #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

Clave: 0=no mal olor; 1=olor apenas detectable; 2=olor muy ligero; 3=olor ligero; 4=olor ligero moderado; 5=olor moderado; 6=olor moderado fuerte; 7=olor fuerte; 8=olor muy fuerte

*Media de los ensayos repetidos.

**comparativa

Los resultados de los ensayos en la Tabla 11 muestran una significativa mejora para la Película #2 (nanozinc) sobre la Película #1 (control) tanto la difusión durante el tiempo de latencia (una mejora superior a 5X) como en el equilibrio de penetración (aproximadamente una mejora de 1,8X) después de 26 horas. La difusión durante el tiempo de latencia es el más crítico ya que retarda la penetración del mal olor, y no sólo la reducción del mal olor, significará que es menos probable que una bolsa de almacenamiento de pañales, por ejemplo, pueda emitir olores a lo largo del tiempo que contaminarán el cubo de almacenamiento o las zonas habitadas. Los perfiles sensoriales del mal olor de las películas en la Figura 11 muestran que la Película #3 (microzinc) tiene un tiempo de latencia y un perfil de equilibrio más pobres que para la Película #1 (control). Este resultado se muestra más claramente en este ensayo (y está asociado tanto al tipo de permeantes como a la inferior detección humana de los permeantes en relación a la detección instrumental) que en el Ejemplo 3. El pobre comportamiento frente al mal olor para la Película #3 (microzinc) se cree que está relacionado a las perforaciones, defectos superficiales y otras imperfecciones en las películas sopladas que reducen las propiedades barrera intrínsecas del HDPE. Se ha demostrado que la combinación de una barrera de nanozinc reactiva y una barrera ciclodextrina activa retarda la difusión de permeantes orgánicos de manera significativamente mejor que la ciclodextrina por sí sola o que el microzinc y la ciclodextrina.

Referencias citadas en la descripción

La lista de referencias citadas por el solicitante se proporciona solamente para conveniencia del lector. Dicha lista no forma parte del documento de patente europea. A pesar de que se ha tenido mucho cuidado durante la recopilación de las referencias, no deben excluirse la posibilidad de que se hayan producido errores u omisiones y a este respecto la OEP se exime de toda responsabilidad.

Documentos de patente citadas en la descripción

- WO 9733044 A [0014][0014][0014]
- WO 9730122 A [0015]
- WO 9310174 A [0016][0017]
- WO 9600260 A [0016]

REIVINDICACIONES

1. Material que tiene propiedades barrera mejoradas, en el que el material comprende:

5 a) un material matriz; y

b) dispersada en el material matriz,

10 una cantidad absorbente efectiva de un material de ciclodextrina; en el que la ciclodextrina está libre de un compuesto con complejo de inclusión y la ciclodextrina comprende una α -ciclodextrina, β -ciclodextrina, γ -ciclodextrina o mezclas de las mismas, que tienen fracciones laterales o sustituyentes que convierten la ciclodextrina en compatible con el material matriz, y

15 partículas de zinc nanodimensionales que consisten sustancialmente en zinc metálico en forma no reaccionada.

2. Material de la reivindicación 1 **caracterizado** porque las partículas de zinc nanodimensionales tiene un diámetro medio comprendido en el intervalo de 10 nm a 250 nm, preferentemente en el intervalo de 40 nm a 120 nm y más preferentemente en el intervalo de 60 nm a 100 nm.

20 3. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el material matriz es un material termoplástico, preferentemente un material termoplástico en la forma de una película termoplástica, una capa selladora, una tapa termoplástica o un contenedor rígido.

25 4. Material según la reivindicación 3 **caracterizado** porque el material termoplástico se selecciona de entre el grupo que comprende poliolefinas, poliéster, poliamidas, copolímeros etileno alcohol vinílico, copolímeros etileno acetato vinilo, poliestireno, copolímeros de poliestireno, cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, copolímeros (cloruro de vinilo-co-acetato de vinilo), poliéster cetonas y mezclas de los mismos.

30 5. Material según las reivindicaciones 3 ó 4 **caracterizado** porque el material termoplástico comprende una poliolefina seleccionada de entre el grupo que comprende polietileno de alta densidad (HDPE), polietileno de baja densidad (LDPE) y polietileno lineal de baja densidad (LLDPE) y un compuesto seleccionado de entre el grupo que comprende poliéster, poliamidas y copolímeros etileno alcohol vinílico.

35 6. Material según las reivindicaciones 1 ó 2 **caracterizado** porque el material matriz es un material celulósico, preferentemente una malla o una capa que comprende una ordenación continua de fibras celulósicas orientadas aleatoriamente.

40 7. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la cantidad de derivado de ciclodextrina en el material matriz está en el intervalo comprendido aproximadamente entre 0,01% y 5% en peso, preferentemente aproximadamente entre 0,1% y 1% en peso en base al material matriz.

45 8. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el material ciclodextrina tiene al menos un bajo contenido de humedad, preferentemente un contenido de humedad de aproximadamente el 1% en peso, en base al material ciclodextrina.

9. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque la cantidad de partículas de zinc nanodimensionales en el material matriz está en el intervalo de aproximadamente 0,01% a 5% en peso, preferentemente de aproximadamente 0,025% a 0,50% en peso, en base al material matriz.

50 10. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el material ciclodextrina comprende sustituyentes que tienen un grupo éter de sililo, un grupo éter de alquilo y/o un grupo éster de alquilo.

55 11. Material según la reivindicación 10 **caracterizado** porque los sustituyentes éster de alquilo comprenden fracciones acetilo, fracciones propilo y/o fracciones butilo.

12. Material según la reivindicación 10 **caracterizado** porque los sustituyentes éster de alquilo comprenden fracciones metilo, fracciones etilo y/o fracciones propilo.

60 13. Material según la reivindicación 10 **caracterizado** porque los sustituyentes éter de sililo comprenden fracciones metilo, fracciones etilo, fracciones propilo y/o fracciones butilo.

65 14. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el material comprende al menos dos capas, en el que al menos una capa comprende el material matriz, el material ciclodextrina y las partículas de zinc nanodimensionales.

15. Material según la reivindicación 14 **caracterizado** porque la capa que comprende el material ciclodextrina es una capa de recubrimiento o una capa de película laminada.

16. Material según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque el material es en forma de una película recubierta monocapa, bicapa o multicapa, una hoja metálica o cartón con uno o más recubrimientos por extrusión sobre una superficie o sobre ambas superficies, una malla celulósica recubierta o una malla celulósica/película laminada, en el que el material ciclodextrina y las partículas de zinc nanodimensionales son una parte de la malla, película y/o recubrimiento.

17. Procedimiento para fabricar un material según las reivindicaciones 1 a 16, en el que el procedimiento comprende las etapas siguientes:

10 a) mezclar y dispersar físicamente una ciclodextrina modificada en el material matriz, preferentemente mediante extrusión, y
b) dispersar las partículas de zinc nanodimensionales en el material matriz que contiene ciclodextrina.

15 18. Procedimiento según la reivindicación 17 **caracterizado** porque las partículas de zinc nanodimensionales a añadir al material ciclodextrina son dispersadas en un aceite mineral.

20 19. Utilización de un material según las reivindicaciones 1 a 5 ó 7 a 16 como un material barrera en un contenedor, preferentemente un cubo de pañales de plástico que tiene una tapa hermética, en la que el contenedor preferentemente comprende el material barrera o está recubierto con al menos una película o una capa del material barrera.

25 20. Utilización de un material según las reivindicaciones 1 a 16 como un material barrera en un pañal desechable, en el que el material barrera se aplica preferentemente como un recubrimiento o película sobre la parte exterior o capa de refuerzo del pañal.

21. Utilización de un material según las reivindicaciones 1 a 16 en materiales de embalaje, preferentemente en materiales de embalaje en contacto con alimentos.

30

35

40

45

50

55

60

65

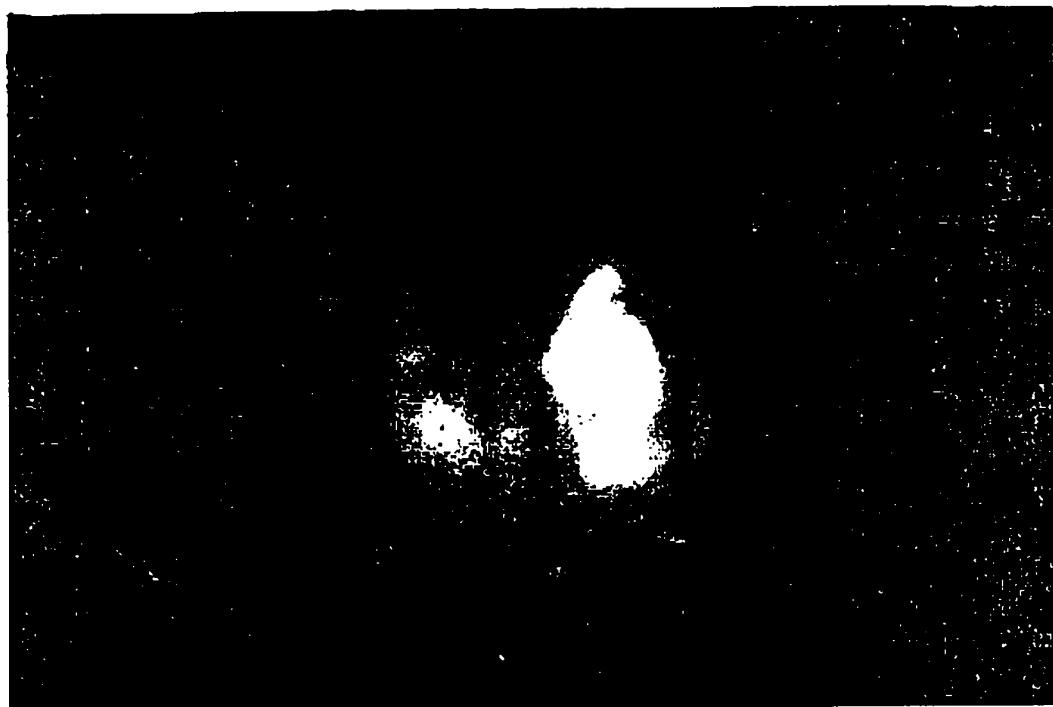


Figura 1. Micrografía SEM de la película #3 (microzinc)



Figura 2. Micrografía SEM de la película #2 (nanozinc)

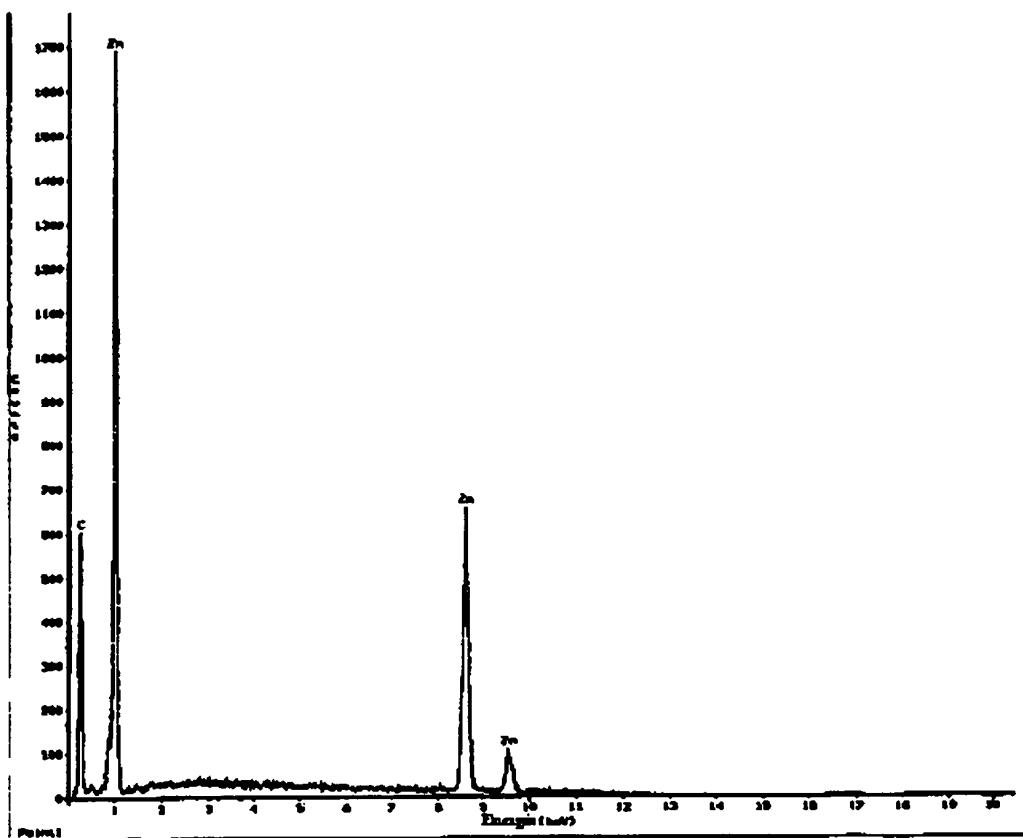


Figura 3. Espectro de rayos X de energía dispersiva de la partícula de zinc (Película #3) en la Figura 1.

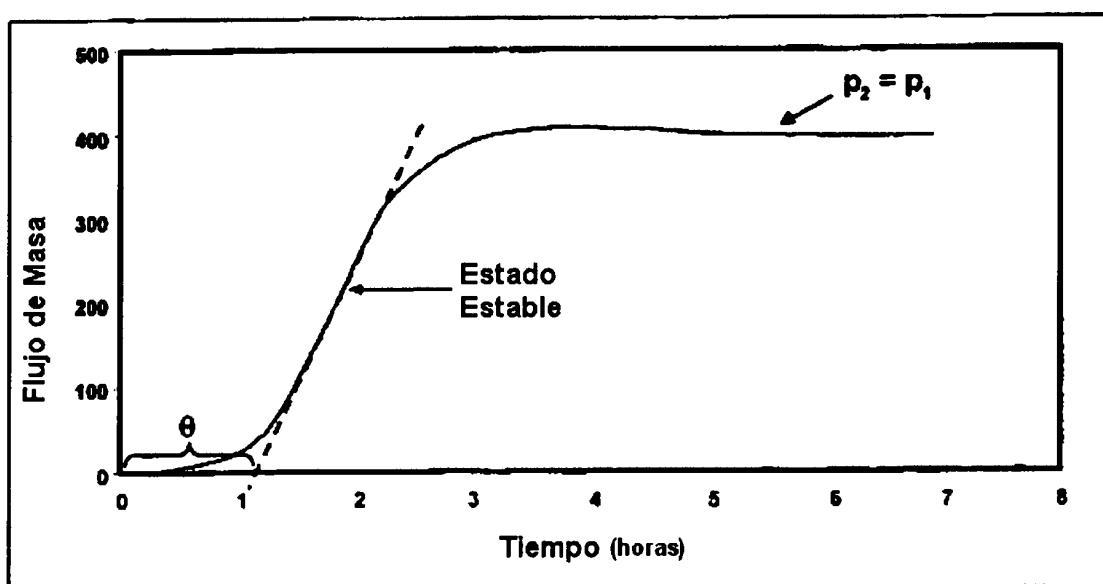


Figura 4. Perfil de penetración típico con tiempo de latencia θ , estado estable y concentración de equilibrio $P_2 = P_1$.

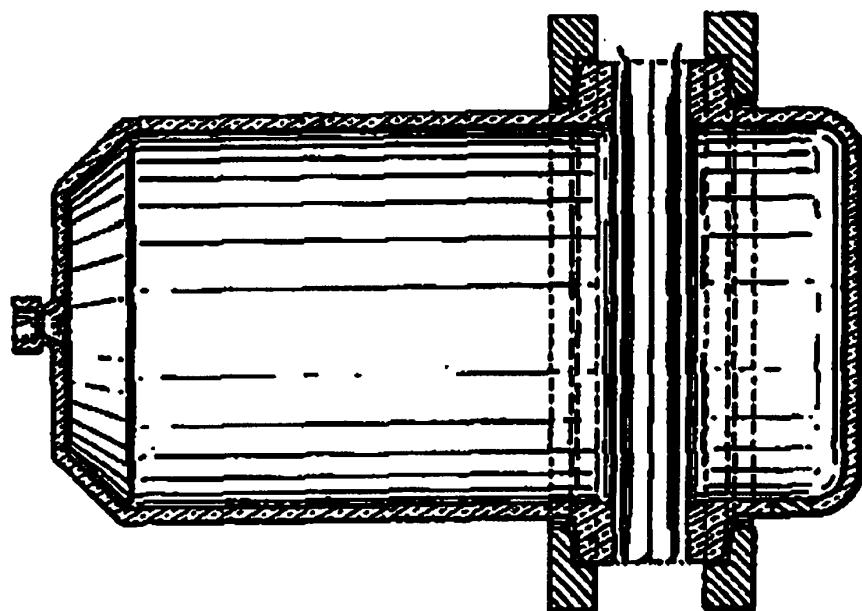


Figura 5. Celdas de penetración de vidrio de volumen cerrado con anillos selladores de aluminio y película

Películas de Zinc / Ciclodextrina

Ánalisis del espacio de cabeza mediante adición secuencial de ácido cloroacético

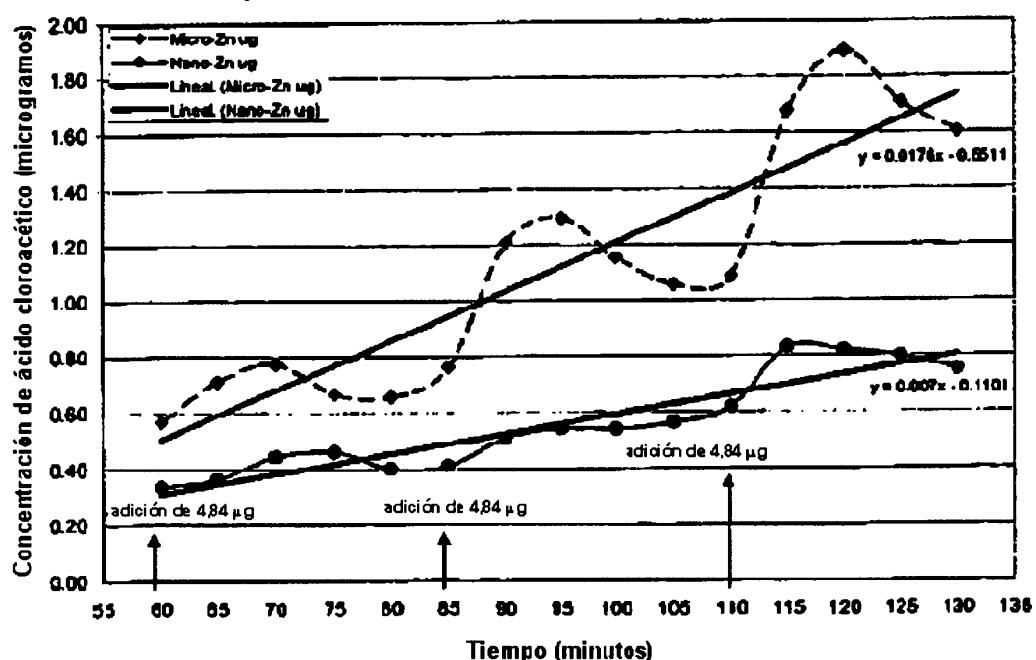


Figura 6. Concentraciones de ácido cloroacético en el espacio de cabeza de la jarra en función del tiempo para la Película #2 (nanozinc) y la Película #3 (microzinc) con las ecuaciones lineales de regresión lineal de mínimos cuadrados y regresión lineal.

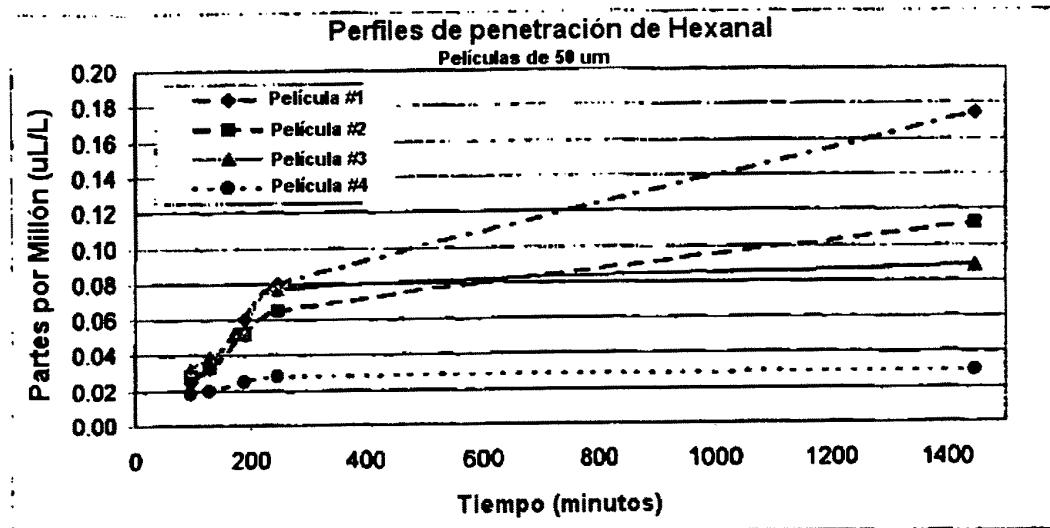


Figura 7. Perfiles de penetración en volumen cerrado de Hexanal para la Película #1, Película #2, Película #3 y Película #4 en función del tiempo. Temperatura de penetración 22°C y grosor de película de 50 μm .

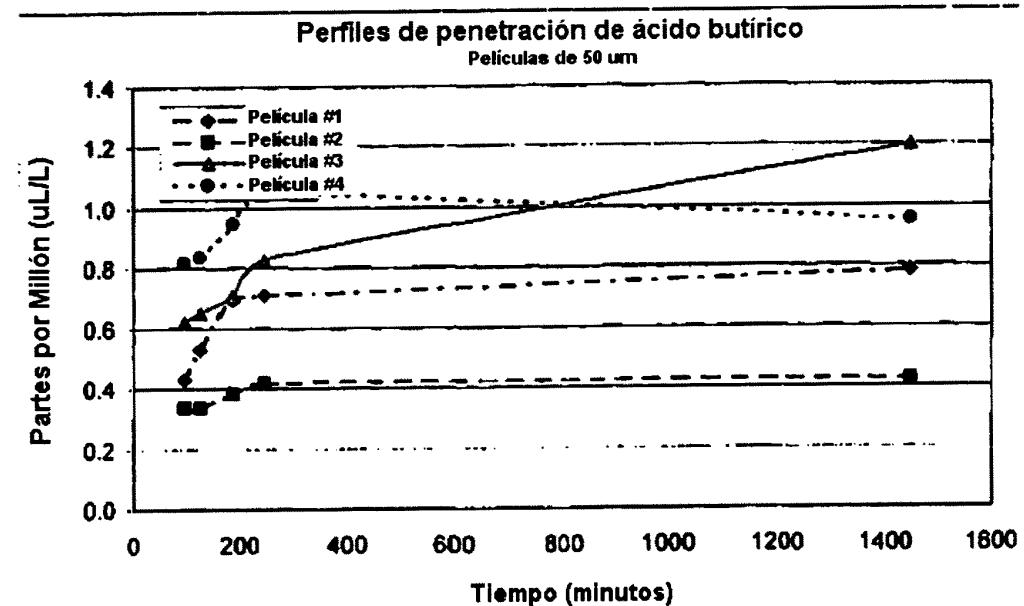


Figura 8. Perfiles de penetración en volumen cerrado de ácido butírico para la Película #1, Película #2, Película #3 y Película #4 en función del tiempo. Temperatura de penetración 22°C y grosor de película de 50 μm .

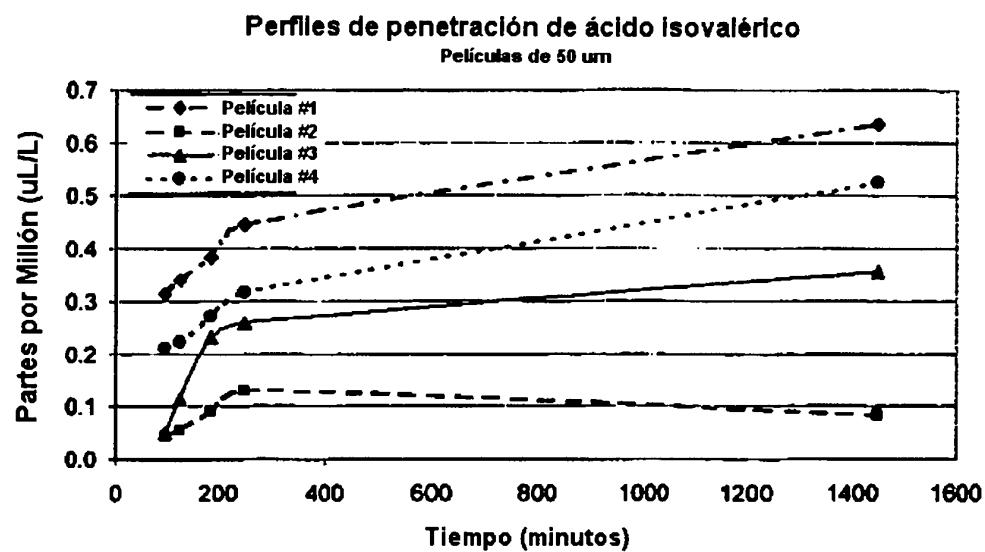


Figura 9. Perfiles de penetración en volumen cerrado de ácido isovalérico para la Película #1, Película #2, Película #3 y Película #4 en función del tiempo. Temperatura de penetración 22°C y grosos de todas las películas de 50 μm .

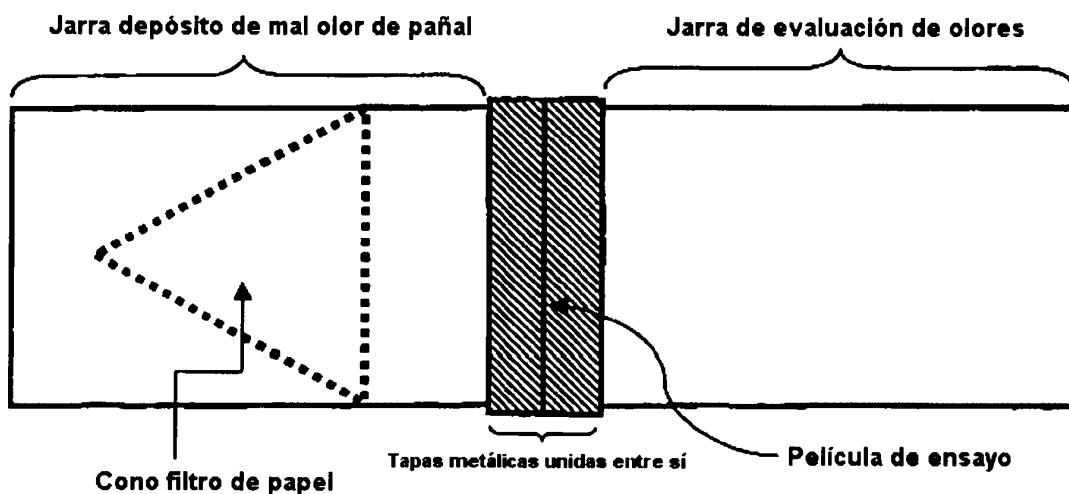


Figura 10. Celdas de penetración estática de volumen cerrado para ensayo sensorial de penetración de vapor de mal olor.

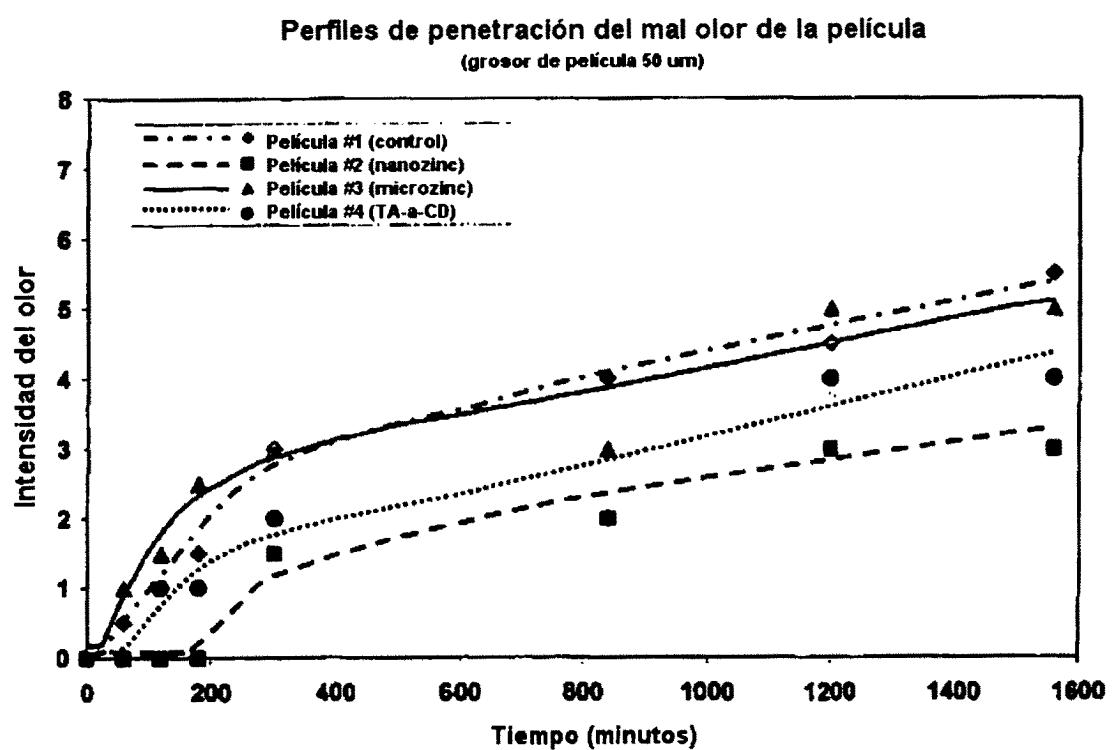


Figura 11. Perfiles de penetración de mal olor en volumen cerrado para la Película #1, Película #2, Película #3 y Película #4 en función del tiempo. Temperatura de penetración 22°C y grosores de todas las películas de 50 μm .