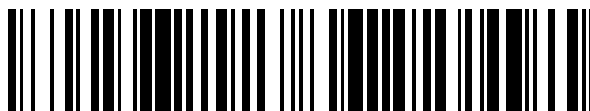


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 475 665**

51 Int. Cl.:

C08L 23/00 (2006.01)

C08K 5/092 (2006.01)

C08L 23/04 (2006.01)

C08L 23/10 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2010** **E 10723432 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014** **EP 2414450**

54 Título: **Polímero y fibra absorbente del mal olor**

30 Prioridad:

30.03.2009 US 414118

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.07.2014

73 Titular/es:

CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC (100.0%)
4567 American Boulevard West
Minneapolis, MN 55437, US

72 Inventor/es:

WOOD, WILLARD E. y
BEAVERSON, NEIL J.

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 475 665 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

Polímero y fibra absorbente del mal olor

- 5 La divulgación se relaciona con composiciones de polímero termoplástico, típicamente composiciones de poliolefina. Los materiales de poliolefina pueden absorber un amplio rango de malos olores en una variedad de aplicaciones. La divulgación se relaciona adicionalmente con un material polímero, fibra, tejido y textil no tejido, película, redes de polímeros de diversos espesores, láminas rígidas o semirrígidas, chips, recubrimientos de barrera y otras formas poliméricas útiles.

Antecedentes

- 10 Se ha encontrado uso extendido de las fibras sintéticas en una variedad de aplicaciones. Las fibras sintéticas se han utilizado para absorber fluidos de diferentes tipos y para neutralizar malos olores, por ejemplo, de la orina, exudado de heridas, sangre y similares. Existe una fuerte necesidad de absorber efectivamente malos olores en algunas aplicaciones tejidas y no tejidas tales como: médicas, pañales o de higiene femenina. Hasta ahora, las fibras sintéticas recubiertas tradicionales no han sido capaces de absorber los malos olores de manera satisfactoria a niveles suficientes para ser de valor comercial.
- 15 Hay una necesidad de tener una composición de polímero y fibra que puedan absorber ambas fluido y neutralizar o absorber material maloliente típico incluyendo ácidos, básicos y malos olores no iónicos tanto polares como no polares.

Breve descripción

- 20 Las composiciones de polímero termoplásticas comprenden una mezcla de una resina de poliolefina, una resina de poliolefina modificada y un ácido dicarboxílico de C_8 a C_{200} . La resina de poliolefina modificada tiene estructuras enlazadas covalentemente a la misma que contienen unidades estructurales de ciclodextrina (CD) que son compatibles con el polímero termoplástico, en donde la ciclodextrina está libre de un compuesto complejo de inclusión. La resina de poliolefina modificada puede tener estructuras que contengan compuestos de ácido carboxílico, ácido dicarboxílico, compuestos anhídrido o una selección de dichas estructuras que son compatibles con el polímero termoplástico.
- 25

- 30 Las composiciones de las realizaciones de la presente invención han mejorado las propiedades de neutralización del mal olor. Inesperadamente, fibras y otros constructos hechos a partir de composiciones de la presente divulgación, que tienen una poliolefina, una poliolefina modificada y un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero, tienen características deseadas de neutralización de un amplio rango de diferentes malos olores y permeantes. Inesperadamente, fibras y otros constructos hechos a partir de composiciones de la presente divulgación, que tienen una poliolefina, una poliolefina modificada, una ciclodextrina enlazada covalentemente y un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero, tienen características deseadas de neutralización de un amplio rango de diferentes malos olores y permeantes. Por ejemplo, sin pretender ser limitantes, en una primera realización, las unidades estructurales de ácido carboxílico del ácido carboxílico no volátil pueden neutralizar componentes de mal olor básicos, por ejemplo, amoníaco, aminas y similares. En una segunda realización, una poliolefina, una poliolefina modificada, una ciclodextrina enlazada covalentemente y un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero pueden enlazar haciendo reaccionar básicamente malos olores y otros permeantes o compuestos de inclusión los que de otro modo no reaccionarían, o reaccionarían muy lentamente, con las unidades estructurales de ácido carboxílico (por ejemplo, aromáticos, alcoholes, haluros y haluros de hidrógeno, ácidos carboxílicos y sus ésteres, etc.). Por lo tanto, la combinación de ciclodextrina y un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero resulta en una fibra, u otro constructo, que es multipropósito con respecto a las características de neutralización. Todas estas características se han conseguido sin detrimento de la procesabilidad (por ejemplo, capacidad de ser extrudido) de la composición del polímero.
- 35
- 40

- 45 El término "polímero modificado", como se usa en esta especificación significa que un polímero tal como una poliolefina tiene bien sea un grupo enlazante unido covalentemente capaz de enlazar una ciclodextrina a un polímero o una ciclodextrina enlazada covalentemente directamente al polímero o enlazado covalentemente al polímero a través de un grupo enlazante.

- 50 El término "poliolefina compatible" o "polímero compatible" como se utiliza aquí significa que un componente, cuando se agrega a o está en contacto con una composición que contiene poliolefina modificada o polímero modificado en cuanto este término es utilizado en esta especificación, no se elimina gradualmente de la composición y no es perjudicial para las características físicas pertinentes de la poliolefina resultante, tales como resistencia a la tensión, índice de fusión, color, olor u otras características físicas que la poliolefina o el polímero tendrían de otro modo.

- 55 El término "no volátil", como se usa aquí significa un componente agregado a una poliolefina que no se vaporiza fácilmente, sufre poca pérdida en la evaporación o tiene una presión de vapor baja (por ejemplo, menos de 1.5 mm de Hg), por ejemplo, a temperaturas de procesamiento del polímero en el rango de 100-260°C.

El término "neutralizar" o "neutralización" como se utiliza aquí significa que una entidad química se cambia, de tal manera que una característica indeseable (por ejemplo, olor) se reduce, o se elimina. El cambio puede llevarse a cabo por absorción, pH extremo, adsorción, quimiosorción, reacción química o combinaciones de los mismos.

5 El término "ácido carboxílico" tal como se utiliza aquí, incluye al menos ácido carboxílico, ácido monocarboxílico, ácido dicarboxílico y anhídridos.

El término "fase estable" se refiere a los materiales que son compatibles de poliolefina y permanecen en la mezcla estable.

Breve descripción de los dibujos

10 Las figuras 1 y 2 son representaciones gráficas de la comparación de pruebas de rendimiento de las muestras tratadas y de control de las muestras de productos textiles no tejidos. Esta prueba involucró evaluación de comparación pareada de ambas muestras expuestas con una solución de amoníaco/orina.

15 Las figuras 3A, 3B y 3C ilustran las dimensiones de una molécula de ciclodextrina sin derivatización. El poro central comprende el espacio hidrofílico, el poro central o el volumen dentro de la molécula de ciclodextrina que puede actuar como un sitio para la absorción de un permeante o tal contaminante. La figura. 3A representa α -ciclodextrina, La figura 3B representa β -ciclodextrina y la figura 3C representa γ -ciclodextrina. Tales ciclodextrinas tienen grupos hidroxilo formados en el perímetro de la molécula que puede estar disponible para la reacción con, por ejemplo, grupos anhídrido o grupos epóxido o ambos en poliolefinas funcionalizadas.

Descripción detallada de las realizaciones ilustrativas

20 Inesperadamente se ha encontrado que las composiciones, fibras y películas preparadas a partir de composiciones que contienen una poliolefina modificada y una poliolefina con un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero para neutralizar efectivamente los malos olores que surgen a partir de componentes básicos, por ejemplo, pero no limitado a amoníaco y aminas. En estos sistemas el ácido carboxílico compatible con polímero puede ser mezclado por fusión en la poliolefina y la mezcla de poliolefina modificada, y es compatible con la poliolefina y la mezcla de poliolefina modificada.

25 Inesperadamente se ha encontrado que las composiciones, fibras y películas preparadas a partir de composiciones que contienen una poliolefina modificada con una ciclodextrina enlazada covalentemente y una poliolefina con un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero para neutralizar efectivamente los malos olores que surgen a partir de componentes básicos, por ejemplo, pero no limitados a amoníaco y aminas y los malos olores polares y no polares no iónicos. En estos sistemas el ácido carboxílico compatible con polímero puede ser mezclado hasta fundirse en la poliolefina y la mezcla modificada de poliolefina y es compatible con la poliolefina y la mezcla de poliolefina modificada.

35 En una realización, las composiciones de polímero termoplásticas de la invención comprenden una mezcla de una resina de poliolefina, una resina de poliolefina modificada y un ácido dicarboxílico. En algunas realizaciones, la resina de poliolefina modificada contiene de aproximadamente 0.1 a aproximadamente 10% en peso o ciclodextrina de 1 a 9% en peso. Las composiciones de polímero termoplásticas comprenden una mezcla de una proporción importante de una resina de poliolefina y entre aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 47% en peso de una resina de poliolefina modificada con base en la composición del polímero; y de aproximadamente 0.25% en peso a aproximadamente 2.5% en peso de un ácido dicarboxílico C8 a C200 con base en la composición del polímero.

40 Una resina de poliolefina modificada por ciclodextrina se puede preparar mediante el injerto covalentemente de una unidad estructural de ciclodextrina sobre una poliolefina o mezcla de poliolefina para ser usada en combinación con un ácido carboxílico compatible no volátil y compatible con polímero. El injerto se puede lograr haciendo reaccionar de un grupo funcional, tal como un grupo hidroxilo, de ciclodextrina (CD) con un grupo funcional, tal como un epoxi, ácido, cloruro de ácido, o unidad estructural de anhídrido, en la poliolefina o mezcla de poliolefina para formar un enlace entre la ciclodextrina y la poliolefina. En otra realización, un componente anhídrido o epóxido de la poliolefina funcionalizada se pueden utilizar para formar un producto de reacción. En otra realización, un anhídrido o componente de epóxido de la poliolefina funcionalizada se pueden utilizar para formar un producto de reacción. Por ejemplo, un hidroxilo primario en la ciclodextrina reacciona con una unidad estructural de anhídrido maleico bajo condiciones que convierten sustancialmente todos los grupos anhídrido a un éster medio. Se ha encontrado bastante inesperadamente que mediante dicha conversión es posible cambiar significativamente el transporte de los compuestos de bajo peso molecular en polímeros de poliolefinas convencionales que utilizan ciclodextrinas originales.

55 Se divulga aquí un proceso para una poliolefina funcionalizada y una poliolefina en un aparato de mezcla habitual de formación de una composición de poliolefina compatible que se combina con un componente de ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero. Ácidos y poliácidos C9-C24 no son típicamente compatibles con PE o PP sin un

polímero modificado. La olefina modificada compatibiliza el componente de ácido carboxílico no volátil, que inhibe la migración del componente de ácido carboxílico a la superficie del artículo. Esto diferencia esta aplicación de la de los ácidos grasos y jabones que se utilizan como agentes de liberación de molde y lubricantes donde están destinados a exudar a la superficie debido a su incompatibilidad.

- 5 Adicionalmente, las características de presión de vapor del ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero se pueden adaptar a los perfiles de temperatura del proceso de injerto por fusión evitando o minimizando de este modo la presencia de componentes volátiles inseguros en el área de procesamiento.

10 Las poliolefinas modificadas y las composiciones de polímero de ciclodextrina injertados, de acuerdo con la presente divulgación, son útiles en estructuras extrudidas o moldeadas tales como películas delgadas, laminadas, películas semirrígidas y recipientes rígidos, así como fibras. Por ejemplo, estas estructuras proveen propiedades funcionales para una capa selladora en empaques flexibles para alimentos, una capa de contacto con la bebida para los cartones y botellas, cierres de plástico y capas de elementos de sellado para botellas y jarras para salsas, sopas, postres, comida para bebés y vino, una capa de no contacto en los tanques de combustible de plástico, y polímeros utilizados para la manufactura de fibra, textiles, y composiciones no tejidas para pañales desechables.

15 Brevemente, la divulgación comprende una poliolefina enlazada covalentemente a una CD mezclada con un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero. La CD se puede hacer reaccionar con una poliolefina funcionalizada. La poliolefina se puede modificar con una variedad de grupos funcionales reactivos conocidos y puede ser usada para enlazarse covalentemente a la CD. Una versión es la modificación o funcionalización de poliolefinas donde se utiliza un iniciador de peróxido con diversos monómeros polares insaturados para agregar unidades estructurales reactivas químicamente en el polímero, lo que tiene aplicación inesperada importante cuando es utilizada en combinación con un grupo de compuestos en esta presente divulgación conocidos como ciclodextrinas y ácidos carboxílicos.

20 En otras realizaciones, esta divulgación se relaciona con una poliolefina que comprende un polímero, una poliolefina de ciclodextrina funcionalizada y un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero que actúan para neutralizar los malos olores.

25 La presente invención se relaciona adicionalmente con un lote maestro termoplástica que comprende una mezcla de una resina de poliolefina y un ácido dicarboxílico de C8 a C40.

30 Las realizaciones de conformidad con la presente divulgación incluyen también un chip con una dimensión mayor de menos de aproximadamente 10 mm y un peso de aproximadamente 20 a 50 mg, mediante lo cual el chip comprende composiciones de la presente divulgación tal como se describió anteriormente.

Realizaciones adicionales incluyen un contenedor que comprende un volumen cerrado rodeado por una tela de poliolefina, la tela compuesta de composiciones como las descritas anteriormente, siendo útiles dichos contenedores, por ejemplo, en el empaque de alimentos. Adicionalmente, las fibras y las películas preparadas a partir de las composiciones de la presente divulgación también son incluidas de acuerdo con la presente divulgación.

35 Ácidos carboxílicos útiles para uso en las composiciones para la reducción del mal olor incluyen materiales compatibles de polímeros no volátiles. Los materiales se utilizan en las composiciones combinadas y no están enlazadas a la poliolefina. Tales materiales son ácidos o anhídros carboxílicos sustituidos con hidrocarbilo de alto peso molecular. Estos ácidos carboxílicos de alto peso molecular son compatibles con la composición que contiene el polímero y el polímero modificado y son no volátiles y pueden actuar para absorber, adsorber o neutralizar los malos olores. Los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido butírico tienen una utilidad limitada (es decir, presión de vapor y olor) en comparación con los ácidos carboxílicos de alto peso molecular en divulgación aquí. Típicamente, estos ácidos carboxílicos o anhídridos o derivados útiles de alto peso molecular tienen grupos hidrocarbilo o sustituyentes que contienen un promedio de 8 a 200 átomos de carbono, 9 a 300 átomos de carbono, 10 a 50 átomos de carbono y en algunos casos 8 a 40 átomos de carbono.

45 El sustituyente de hidrocarbilo se puede derivar de al menos una unidad estructural derivada del grupo de polímeros tales como etileno, propileno, 1-buteno, isobuteno, 1-penteno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 1-hexeno, 1-hepteno, 1-octeno, estireno, 1-noneno, 1-deceno, 1-undeceno, 1-dodeceno, 1-trideceno, 1-tetradeceno, 1-pentadeceno, 1-hexadeceno, 1-heptadeceno y 1-octadeceno. El sustituyente de hidrocarbilo se puede derivar de unas fracciones de alfa olefinas tales como las seleccionadas del grupo que consiste de alfa olefinas C15-25. Ácidos carboxílicos útiles incluyen los ácidos o anhídridos mono o policarboxílicos. Los componentes ácidos pueden ser alifáticos o aromáticos. Estos componentes pueden contener sustituyentes polares, con la condición de que los sustituyentes polares no estén presentes en porciones suficientemente grandes para alterar significativamente el carácter de hidrocarburo del ácido. Sustituyentes polares adecuados típicamente incluyen halo, tal como cloro y bromo, oxo, oxi, formilo, sulfenilo, sulfinilo, tio, nitro, etc. Tales sustituyentes polares, si están presentes, preferiblemente no exceden de aproximadamente 10% en peso del peso total de la porción de hidrocarburo de estos componentes, exclusivos de los grupos carboxilo.

Los ácidos monocarboxílicos incluyen ácidos alifáticos, ácidos isoalifáticos, es decir, ácidos que tienen uno o más grupos alquilo pendientes de acíclicos inferiores. Frecuentemente tales ácidos contienen una cadena principal que tiene al menos 14 átomos de carbono alifáticos saturados. La cadena puede tener 14 a 35 átomos de carbono y al menos uno, pero usualmente no más de aproximadamente cuatro grupos alquilo acíclicos pendientes. La cadena principal del ácido se ejemplifica por grupos derivados de tetradecano, pentadecano, hexadecano, heptadecano, octadecano, y eicosano. El grupo pendiente puede ser un grupo alquilo inferior tal como metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, tert-butilo, n-hexilo, u otros grupos que tienen hasta aproximadamente 7 átomos de carbono. El grupo pendiente puede ser también un grupo alquilo sustituido con polar tal como clorometilo, bromobutilo, metoxietilo, o similar, que no contiene más de un sustituyente polar por grupo. Ejemplos específicos de tales ácidos isoalifáticos incluyen el ácido 10-metil-tetradecanoico, ácido 11-metil-pentadecanoico, ácido 3-etil-hexadecanoico, ácido 15-metil-heptadecanoico, ácido 16-metil-heptadecanoico, ácido 6-metil-octadecanoico, ácido 8-metil-octadecanoico, ácido 10-metil-octadecanoico, ácido 14-metil-octadecanoico, ácido 16-metil-octadecanoico, ácido 15-etil-heptadecanoico, ácido 3-clorometil-nonadecanoico, ácido 7,8,9,10-tetrametil-octadecanoico, y ácido 2,9,10-trimetil-octadecanoico.

Los ácidos isoalifáticos incluyen mezclas de ácidos de cadena ramificada preparados por la isomerización de los ácidos grasos comerciales de, por ejemplo, 16 a 20 átomos de carbono. Un método útil involucra calentar el ácido graso a una temperatura por encima de aproximadamente 250°C y una presión entre aproximadamente 200 y 700 psi, destilar el ácido isomerizado crudo, y la hidrogenación del destilado para producir un ácido isomerizado sustancialmente saturado. La isomerización puede ser promovida por un catalizador tal como arcilla mineral, tierra de diatomáceas, cloruro de aluminio, cloruro de zinc, cloruro férrico, o algún otro catalizador de Friedel-Crafts. La concentración del catalizador puede ser tan baja como aproximadamente 0.01%, pero más frecuentemente de aproximadamente 0.1% a aproximadamente 3% en peso de la mezcla de isomerización. El agua también promueve la isomerización y una pequeña cantidad, desde aproximadamente 0.1% a aproximadamente 5% en peso, de agua por lo tanto se puede añadir ventajosamente a la mezcla de isomerización. Los ácidos grasos insaturados a partir de los cuales pueden derivarse los ácidos isoalifáticos incluyen ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico, y mezclas de ácidos grasos comerciales tales como ácidos de talloil.

Como se describe en las patentes anteriores, existen varios procesos para la preparación de estos ácidos y anhídridos de alto peso molecular. En general, estos procesos involucran la reacción de (1) un ácido carboxílico etilénicamente insaturado, haluro de ácido, reactivo anhídrido o éster con (2) un hidrocarburo etilénicamente insaturado o un hidrocarburo clorado a una temperatura dentro del rango de aproximadamente 100°-300. Grados C. El hidrocarburo clorado o el reactivo hidrocarburo etilénicamente insaturado puede contener al menos aproximadamente 10 átomos de carbono. En algunas realizaciones, el hidrocarburo clorado o el reactivo hidrocarburo etilénicamente insaturado puede contener al menos 20 átomos de carbono o más, al menos 30 átomos de carbono o más, al menos 40 átomos de carbono o más, o incluso al menos 50 átomos de carbono. Adicionalmente, el hidrocarburo clorado o el reactivo hidrocarburo etilénicamente insaturado pueden contener sustituyentes polares, grupos pendientes de aceite de solubilización, y pueden ser insaturados dentro de las limitaciones generales explicadas aquí anteriormente.

En la preparación de los ácidos carboxílicos sustituidos con hidrocarbilo, el reactivo de ácido carboxílico usualmente corresponde a la fórmula $R^n-(COOH)_n$, en donde R^n se caracteriza por la presencia de al menos un enlace covalente de carbono a carbono etilénicamente insaturado y n es un entero de 1 a 6 y preferiblemente 1 o 2. El reactivo ácido también puede ser el correspondiente haluro de ácido carboxílico, anhídrido, éster, u otro agente acilante equivalente y mezclas de uno o más de estos. Normalmente, el número total de átomos de carbono en el reactivo ácido no excederán de 20, preferiblemente este número no excederá el 10 y generalmente no excederá de 6. Preferiblemente, el reactivo ácido tendrá al menos un enlace etilénico en una posición alfa, beta con respecto a al menos una función carboxilo. Reactivos ácidos ejemplares son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, anhídrido itacónico, ácido citracónico, anhídrido citracónico, ácido mesacónico, ácido glutacónico, ácido cloromaleico, ácido aconítico, ácido crotónico, ácido metilcrotónico, sórbico ácido, ácido 3-hexenoico, ácido 10-decenoico, y similares. Reactivos ácidos preferidos incluyen ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido maleico y anhídrido maleico.

El reactivo hidrocarburo etilénicamente insaturado y el reactivo hidrocarburo clorado utilizado en la preparación de estos ácidos y anhídridos carboxílicos de alto peso molecular puede ser de alto peso molecular, fracciones de petróleo, sustancialmente saturadas, y polímeros de olefina sustancialmente saturadas y los correspondientes productos clorados. Son útiles los polímeros y polímeros clorados derivados de mono olefinas que tienen de 2 a 30 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 20 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 12 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono, más preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Polímeros útiles son los polímeros de 1-mono-olefinas, tales como etileno, propeno, 1-buteno, isobuteno, 1-hexeno, 1-octeno, 2-metil-1-hepteno, 3-ciclohexil-1-buteno, y 2-metil-5-propil-1-hexeno. De la misma forma son útiles polímeros de olefinas medias, es decir, olefinas en las que el enlace olefínico no está en la posición terminal. Estos se ejemplifican por 2-buteno, 3-penteno, 4-octeno, 2-dodeceno.

Los interpolímeros de 1-mono-olefinas, tales como se ilustraron anteriormente entre sí y con otras sustancias olefinicas interpolimerizables tales como olefinas aromáticas, olefinas cíclicas, y poliolefinas, también son fuentes útiles de los reactivos etilénicamente insaturados. Tales interpolímeros incluyen, por ejemplo, aquellos preparados polimerizando isobuteno con estireno, isobuteno con butadieno, propeno con isopreno, propeno con isobuteno, etileno con piperileno, isobuteno con cloropreno, isobuteno con p-metil-estireno, 1-hexeno con 1,3-hexadieno, 1-octeno con 1-hexeno, 1-hepteno con 1-penteno, 3-metil-1-buteno con 1-octeno, 3,3-dimetil-1-penteno con 1-hexeno, isobuteno con estireno y piperileno.

Por razones de compatibilidad de hidrocarburo/poliolefina, los interpolímeros contemplados para uso en la preparación de los ácidos y anhídridos carboxílicos de alto peso molecular útiles de acuerdo con la presente divulgación pueden ser sustancialmente alifáticos y sustancialmente saturados. Es decir, deben contener al menos aproximadamente 80% y preferiblemente al menos aproximadamente 95%, sobre una base en peso, de unidades derivadas de mono olefinas alifáticas. Preferiblemente, contienen no más de aproximadamente 5% de enlaces olefínicos con base en número total de los enlaces covalentes carbono a carbono presentes.

En una realización de la presente divulgación, los polímeros y polímeros clorados se obtienen mediante la polimerización de una corriente de refinería de C4 que tiene un contenido en buteno de aproximadamente 35% a aproximadamente 75% en peso y un contenido de isobuteno de aproximadamente 30% a aproximadamente 60% en peso en la presencia de un catalizador de ácido de Lewis tal como cloruro de aluminio, alúmina clorada o trifluoruro de boro. Estos poliisobutenos pueden contener predominantemente unidades repetitivas de isobuteno de la configuración.

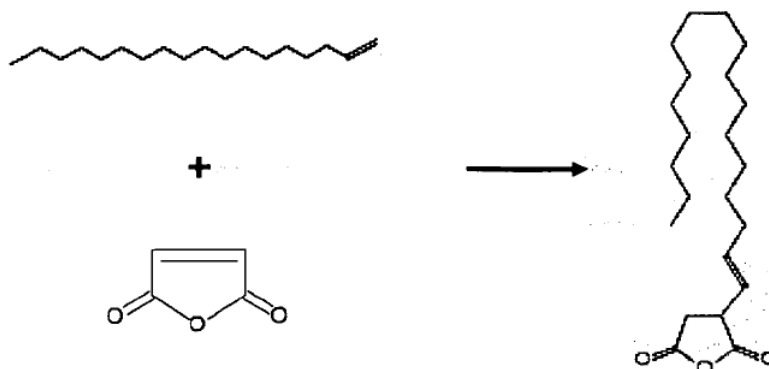
Los hidrocarburos clorados y los hidrocarburos etilénicamente insaturados utilizados en la preparación de los ácidos carboxílicos y anhídridos de alto peso molecular pueden tener hasta 500 átomos de carbono por molécula. Ácidos y anhídridos de alto peso molecular preferidos son aquellos que contienen grupos hidrocarbilo de 8 a 500 átomos de carbono, 9 a 300 átomos de carbono y todavía otras formas realizaciones de 10 a 50 átomos de carbono. Los ácidos y anhídridos carboxílicos de alto peso molecular se pueden preparar también por halogenación de un hidrocarburo de alto peso molecular tal como los polímeros de olefina descritos anteriormente para producir un producto polihalogenado, que convierte el producto polihalogenado a un polinitrilo, y luego hidrolizando el polinitrilo. Ellos se pueden preparar por oxidación de un alcohol polihídrico de alto peso molecular con permanganato de potasio, ácido nítrico, o un agente oxidante similar. Otro método involucra la reacción de una olefina o un hidrocarburo sustituido con polar tal como un cloropoliisobuteno con un ácido policarboxílico insaturado tal como ácido 2-penteno-1,3,5-tricarboxílico preparado por deshidratación de ácido cítrico.

Los ácidos y anhídridos carboxílicos de alto peso molecular también se pueden obtener haciendo reaccionar ácidos carboxílicos clorados, anhídridos, haluros de acilo, y similares con hidrocarburos etilénicamente insaturados o hidrocarburos sustituidos etilénicamente insaturados, tales como las poliolefinas y poliolefinas sustituidas descritas aquí anteriormente, en la forma descrita en la Patente de los Estados Unidos No. 3.340.281.

Los anhídridos de ácidos carboxílicos de bajo peso y de alto peso molecular se pueden obtener mediante la deshidratación de los diácidos correspondientes. La deshidratación es realizada fácilmente calentando el ácido a una temperatura por encima de aproximadamente 70°C, preferiblemente en la presencia de un agente de deshidratación, por ejemplo, anhídrido acético. Anhídridos cíclicos se obtienen usualmente a partir de ácidos policarboxílicos que tienen grupos ácido separados por no más de tres átomos de carbono tales como el ácido succínico o glutárico sustituido, mientras que anhídridos lineales se obtienen usualmente a partir de ácidos policarboxílicos que tienen los grupos de ácido separados por cuatro o más átomos de carbono.

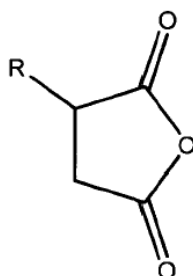
Los ácidos carboxílicos de bajo peso molecular y de alto peso molecular, utilizados aquí incluyen derivados productores de ácido de los mismos (además de los anhídridos), tales como haluros de acilo y similares. Así, el término "ácido carboxílico" cuando se usa aquí en las reivindicaciones, también se refiere a los haluros de acilo de tales ácidos. Estos haluros de acilo se pueden preparar utilizando técnicas conocidas por la reacción de los ácidos carboxílicos o sus anhídridos con un agente halogenante tal como tribromuro de fósforo, pentacloruro de fósforo o cloruro de tionilo.

La adición de anhídrido maleico a una olefina alfa normal genera un anhídrido succínico de alqueno. La reacción "eno" es una adición sustitución indirecta. Involucra la reacción de una olefina con un hidrógeno alílico (eno) con un enófilo, por ejemplo, anhídrido maleico. La reacción da como resultado la formación de un nuevo enlace entre dos carbonos insaturados y las transferencias de hidrógeno alílico al anhídrido maleico a través de un estado de transición cíclico. La reacción se puede llevar a cabo utilizando un rango de alfa olefinas normales de 1-buteno a C30 + cera de alfa olefina normal. La molécula de anhídrido maleico proporciona la funcionalidad anhídrido reactiva al anhídrido succínico alqueno, mientras que la porción alquilo de cadena larga provee las propiedades hidrófobas.



5 Materiales de anhídrido succínico alquenilo están disponibles comercialmente, tales como derivados de anhídrido maleico comprenden productos con una estructura de alquenilo que comienza en C8 y progresa a través de C18. Al cambiar la naturaleza del alqueno de partida (es decir, de cadena recta vs. forma isomerizada) se pueden modificar las propiedades fisicoquímicas del anhídrido succínico alquenilo resultante (por ejemplo, sólida vs. forma líquida a temperatura ambiente). Materiales útiles disponibles comercialmente incluyen: anhídrido dodecenil succínico, anhídrido n-tetradecenil succínico, anhídrido hexadecenil succínico, anhídrido i-hexadecenil succínico, anhídrido octadecenil succínico, y anhídrido tetrapropenil succínico. Las cadenas de polimetileno se muestran en una conformación específica por propósitos de conveniencia y no conforman estas estructuras en la composición de la invención. Ácidos y anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo son los ácidos y anhídridos carboxílicos de alto peso molecular los preferidos. Estos ácidos y anhídridos se pueden preparar haciendo reaccionar anhídrido maleico con una olefina o un hidrocarburo clorado tal como una poliolefina clorada. La reacción involucra el calentamiento simplemente de los dos reactivos a una temperatura en el rango de aproximadamente 100°C a aproximadamente 300°C, preferiblemente, de aproximadamente 100 a 200°C.

15 El producto de esta reacción es un anhídrido succínico sustituido con hidrocarbilo en donde el sustituyente se deriva de la olefina o hidrocarburo clorado. Si se desea, el producto se puede hidrogenar para eliminar la totalidad o una porción de cualesquiera enlaces covalentes etilénicamente insaturados por procedimientos de hidrogenación estándar. Los anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo se pueden hidrolizar por tratamiento con agua o vapor al ácido correspondiente. Los ácidos y anhídridos succínicos sustituidos con hidrocarbilo de alto peso molecular se pueden representar por la fórmula:

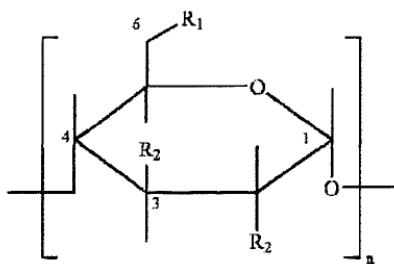


en donde R es el sustituyente hidrocarbilo. Preferiblemente, R contiene de 10 a 500 átomos de carbono, más preferiblemente 15 a 500 átomos de carbono, o 18 a 500 átomos de carbono.

25 La ciclodextrina (CD) es un oligómero cíclico de unidades de α -D-glucopiranosido formado por la acción de ciertas enzimas tales como ciclodextrina glicosiltransferasa (CGTasa). Tres ciclodextrinas (alfa, beta y gamma) están disponibles comercialmente que consiste en seis, siete y ocho monómeros de glucosa enlazados con α -1,4, respectivamente (Véase las figuras 1A, 1B y 1C). La configuración molecular tridimensional más estable para estos oligosacáridos es un toroide con la abertura más pequeña y más grande del toroide que presentan los grupos hidroxilo primario y secundario. El acoplamiento específico de los monómeros de glucosa le da a la CD una estructura molecular rígida, cónica truncada con un interior hueco de un volumen específico. Esta cavidad interior, la cual es lipofílica (es decir, es atractiva para los materiales de hidrocarburos en comparación con el exterior), es una característica estructural clave de la ciclodextrina, que provee la capacidad de complejar moléculas (por ejemplo, aromáticas, alcoholes, haluros y haluros de hidrógeno, ácidos carboxílicos y sus ésteres, etc.). La molécula complejada debe satisfacer el criterio de tamaño de encajar al menos parcialmente en la cavidad interna de la ciclodextrina, resultando en un complejo de inclusión.

PROPIEDADES TÍPICAS DE LA CICLODEXTRINA			
PROPIEDADES DE LA CD	α -CD	β -CD	γ -CD
Grado de polimerización (n=) Tamaño molecular (Å°)	6	7	8
Diámetro interior	5.7	7.8	9.5
Diámetro exterior	13.7	15.3	16.9
Altura	7.0	7.0	7.0
Rotación Específica $[\alpha]_{25}^D$	+150.5	+162.5	+177.4
Color del complejo de yodo	Azul	Amarillo	Marrón amarillento
Solubilidad en Agua Destilada (g/100 mL) 25° C.	14.50	1.85	23.20

El anillo de oligosacárido forma un toro, como un cono truncado, con grupos hidroxilo primarios de cada residuo de glucosa que yace en un extremo estrecho del toro. Los grupos hidroxilo glucopiranosos secundarios están situados en el extremo ancho. La molécula de ciclodextrina original, y los derivados útiles, se pueden representar por la siguiente fórmula (los carbonos del anillo muestran la numeración convencional) en la que los enlaces vacantes representan el equilibrio de la molécula cíclica:



Se puede considerar el tamaño de la cavidad interna de la CD (es decir, α , β , γ) y puede ser adecuado la modificación del grupo funcional para cambiar las características deseadas del polímero en volumen y del polímero de superficie, además de formar un complejo de inclusión con volátiles o impurezas objetivo. Para lograr un resultado específico, puede ser necesario más de un tamaño de cavidad y grupo funcional.

De acuerdo con la presente divulgación, la ciclodextrina (CD) es un compuesto sustancialmente libre de un complejo de inclusión. Tal como se aplica en esta divulgación, el término "sustancialmente libre de un complejo de inclusión" significa que la cantidad de la CD en el polímero en volumen contiene una fracción grande que tiene CD libre de un contaminante de polímero en el poro central del anillo de ciclodextrina (ver figuras 1A, 1B y 1C). El poro central se utiliza como una ubicación enlazante para los permeantes. Por el uso, el poro central puede adquirir un permeante u otro compuesto de inclusión. Sin embargo, puede ocurrir alguna formación de complejo antes de su uso, por ejemplo, durante la manufactura. Esta formación de complejo puede ocurrir como impurezas de polímeros residuales y los materiales de degradación se vuelven disponibles para inclusión en la cavidad de la CD para la formación de complejos.

Las moléculas de CD tienen disponible para la reacción con una poliolefina funcionalizada el hidroxilo primario en la posición seis de la unidad estructural de glucosa, y en el hidroxilo secundario en las posiciones dos y tres. Debido a la geometría de la molécula de CD, y la química de los sustituyentes del anillo, todos los grupos hidroxilo no son iguales en reactividad. Sin embargo, con cuidado y condiciones de reacción eficaces, moléculas de CD secas se pueden hacer reaccionar para obtener CD injertada. La CD con sustituyentes seleccionados (es decir, sustituidos solamente en el hidroxilo primario o sustituidos selectivamente solamente en uno o ambos de los grupos hidroxilo secundarios) si se desea también puede ser injertada. También es posible la síntesis dirigida de una molécula derivada con dos sustituyentes diferentes o tres sustituyentes diferentes. Estos sustituyentes se pueden colocar al azar o dirigidos a un hidroxilo específico. Además, derivados de alcohol de CD (por ejemplo, hidroxietilo e hidroxipropilo) y derivados de amino se pueden hacer reaccionar para hacer una CD injertada.

El esquema preparatorio preferido para producir un material de poliolefina de CD injertado que tiene compatibilidad con la resina de poliolefina involucra reacciones en los hidroxilos primarios o secundarios de la molécula de CD. Se

entiende que una funcionalidad hidroxilo de la CD reacciona con el anhídrido o el componente epóxido de la poliolefina funcionalizada para formar un producto de reacción. La formación de un enlace éster o éter en cualquiera de los hidroxilos del anillo primario o secundario de la molécula de CD involucra reacciones bien conocidas. Además, la CD que tiene menos de la totalidad de los hidroxilos sustituidos disponibles con grupos derivados puede ser injertada con uno o más del balance de los hidroxilos disponibles. Los grupos --OH primarios de las moléculas de ciclodextrina se hacen reaccionar más fácilmente que los grupos secundarios. Sin embargo, la molécula puede ser sustituida en virtualmente cualquier posición para formar composiciones útiles. Ampliamente, hemos encontrado que un amplio rango de unidades estructurales pendientes se puede utilizar en la molécula. Estas moléculas de ciclodextrina derivadas pueden incluir ciclodextrina alquilada, ciclodextrina de hidrocarbamilamino, y otras. La unidad estructural sustituyente debe incluir una región que provea compatibilidad al material derivado.

Los derivados Amino y azido de ciclodextrina que tienen polímero termoplástico pendiente que contiene unidades estructurales se pueden utilizar en la hoja, película o contenedor de la invención. La molécula de ciclodextrina derivada de sulfonilo puede utilizarse para generar el derivado de la molécula de ciclodextrina sustituida del grupo sulfonilo a través de desplazamiento del nucleófilo del grupo sulfonato por un ión azido (N_3^-). Los derivados azido se convierten subsecuentemente en compuestos amino sustituidos por reducción. Tales derivados pueden ser manufacturados en grupos amino sustituidos simétricos (esos derivados con dos o más grupos amino o azido dispuestos simétricamente en la molécula de ciclodextrina o como una amina sustituida simétricamente o molécula de ciclodextrina derivada de azido. Debido a la reacción de desplazamiento nucleofílico que produce los grupos que contienen nitrógeno, el grupo hidroxilo primario en el átomo de 6-carbono es el sitio más probable para la introducción de un grupo que contiene nitrógeno. Ejemplos de grupos que contienen nitrógeno que pueden ser útiles en la invención incluyen grupos acetilamino (-NHAc), alquilamino incluyendo metilamino, etilamino, butilamino, isobutilamino, isopropilamino, hexilamino, y otros sustituyentes alquilamino. Los sustituyentes amino o alquilamino pueden ser reactivos adicionalmente con otros compuestos que reaccionan con el átomo de nitrógeno para derivar adicionalmente el grupo amina. Otros posibles sustituyentes que contienen nitrógeno incluyen dialquilamino tal como dimetilamino, dietilamino, piperidino y piperizino.

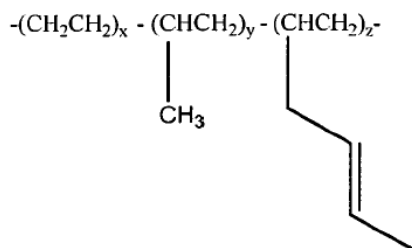
La molécula de ciclodextrina puede ser sustituida con núcleos heterocíclicos que incluyen grupos imidazol pendientes, histidina, grupos imidazol, piridino y grupos piridino sustituidos.

Resinas termoplásticas

Las poliolefinas tales como polietileno y polipropileno se pueden usar en la invención así como copolímeros de etileno propileno y otros monómeros de alfa olefina.

La funcionalización de poliolefina comercial se logra utilizando rutas de solución, fusión y de estado sólido conocidas en la técnica. El proceso enlaza covalentemente monómeros sobre polímeros de vinilo o sobre polímeros de poliolefina que incluyen copolímeros de olefinas con otros monómeros, tales como monómeros de vinilo, los que predominantemente constituyen la porción de olefina. Poliolefinas útiles en realizaciones modificadas o no modificadas de acuerdo con la divulgación incluyen poli(etileno) o PE, poli(propileno) o PP, poli (etileno-co-propileno) o PEP, copolímero de etileno/acrilato de metilo, y copolímero de etileno/acrilato de etilo. Las poliolefinas pueden ser modificadas funcionalmente con compuestos insaturados tales como anhídridos insaturados y ácidos carboxílicos. Se puede utilizar cualquier grado de empaque de un polímero de vinilo.

Poliolefinas y poliolefinas funcionalizadas tienen extensas aplicaciones industriales tales como resinas de unión de coextrusión en películas multicapa y botellas para la industria alimentaria, compatibilizadores para polímeros de ingeniería y resinas de unión del tanque de combustible de plástico para la industria automotriz, la flexibilización y la compatibilización de polímeros libres de halógenos para cables y para materiales de relleno utilizados en la construcción de techos. Las poliolefinas funcionalizadas también pueden encontrar aplicación en contenedores para contacto con alimentos. Las poliolefinas funcionalizadas útiles en la presente divulgación son polietileno y polipropileno maleado. (OREVAC™ y LOTRYL™ disponible en Arkema, Philadelphia, Pennsylvania, resinas de PLEXAR® disponibles en EQUSTAR, Rotterdam, Los Países Bajos, resinas de ADMER® de Mitsui Chemicals, Tokyo, Japón, resinas de FUSABOND® de DuPont, Wilmington, Delaware, resinas de OPTIM™ de MÂNAS, India y EXXELOR™ de Exxon/Mobil, Houston, Texas), EP, EVA y EPDM funcionalizados (tales como polímeros etileno-propileno-butadieno o, etileno-propileno-1,4-hexadieno), copolímeros de etileno-octeno, terpolímeros de etileno-acrilato de n-butilo-anhídrido maleico y anhídrido de etilen-etilacrilato-maleico, y copolímeros de etilen-glicidil metacrilato y similares. El copolímero de etileno-propileno-1,4-hexadieno se puede representar como:



en donde X se selecciona para obtener aproximadamente etileno al 70 a 90% en peso, y se selecciona para obtener aproximadamente propileno al 10 a 30% en peso y Z se selecciona para obtener hasta aproximadamente 1,4-hexadieno al 5% en peso. Los enlaces vacantes están vinculados a grupos similares, H, o grupos terminales.

- 5 Otras poliolefinas se pueden utilizar en composiciones de la presente las cuales se conocen en la técnica para impartir características de procesos deseables o de productos finales. Por ejemplo, se puede agregar polibuteno para incrementar la resistencia de la fibra. Otras olefinas que se pueden agregar para producir copolímeros o mezclas incluyen alfa olefinas, tales como 1-hexeno y 1-octeno para impartir flexibilidad.

- 10 Las composiciones de acuerdo con la presente divulgación pueden prepararse utilizando extrusión reactiva alimentando una ciclodextrina seca, o derivado de la misma, (humedad <0.10%), una poliolefina funcionalizada y, opcionalmente, una segunda poliolefina, en una extrusora a temperaturas tales que la ciclodextrina reacciona con la poliolefina funcionalizada como el polímero fundido y la ciclodextrina son transportados a través de la extrusora para formar un producto de reacción que contiene, por ejemplo, un grupo éster que enlaza covalentemente la ciclodextrina a la poliolefina. La relación de poliolefina funcionalizada a poliolefina no funcionalizada se puede ajustar para una aplicación específica y el proceso de conversión.

- La presente invención está dirigida a un producto de reacción estequiométrica de una ciclodextrina y un agente enlazante del injerto (es decir, anhídrido, epóxido, etc.), y un ácido carboxílico no volátil y compatible con polímero, lo que resulta en un polímero modificado especialmente adecuado como un lote maestro el cual puede ser disminuido subsecuentemente con uno o más polímeros termoplásticos no funcionalizados y elastómeros termoplásticos en una relación en peso de una (1) partes de la composición del lote maestro a diez (10) a veinte (20) partes del polímero no funcionalizado. En otras palabras, la mezcla de polímero y el lote maestro, o polímero funcionalizado, después de la mezcla puede contener aproximadamente de 0.01 a 10% en peso del polímero funcionalizado de CD, en ciertas aplicaciones, el polímero puede contener aproximadamente de 0.02 a 8% en peso del material funcionalizado, aproximadamente de 0.02 a 5% en peso del material funcionalizado o aproximadamente 0.02 a 2% en peso del material funcionalizado. Un material funcionalizado de ácido maleico, ácido fumárico o anhídrido maleico es útil para enlazar CD a la poliolefina. La relación estequiométrica para el injerto de fusión se calcula sobre una base de gramo-mol (peso de la fórmula en gramos), donde un (1) gramo-mol de CD (forma de α , β o γ) es equivalente a un (1) gramo-mol del anhídrido injertado, glicidilo y unidad estructural de ácido carboxílico.

Ejemplos

- 30 Producción de fibras unidas por hilatura

Se produjeron telas unidas por hilatura con ácidos grasos y derivados de ácidos grasos para analizar la procesabilidad y la neutralización del amoníaco y compuestos de amina volátiles.

- Se utilizó un sistema de bicomponentes unidos por hilatura de Nordson Fiber Systems / Hill Inc. con un diámetro del orificio del troquel de 0.35 mm y una relación de capilaridad de 4:1. La distancia de detención fue de 41 cm, con una distancia de retorcimiento de 60 cm, y formando distancia de de 75 cm. Esta configuración produjo dos fibras denier (18u); tela de 20 gramos por metro cuadrado.

- La línea Bicomponente unida por hilatura se configuró para extrudir diferentes corrientes fundidas en el núcleo y la funda. Solamente en el caso del Ejemplo 6 la formulación del núcleo y la funda es diferente. Todas la formulaciones con la excepción del Ejemplo Comparativo C1 se hicieron mediante la adición de un concentrado (lote maestro) que contiene el ácido graso, polibuteno, MA/PP y PP homopolímero en una relación de 15 partes de concentrado a 85 partes de PP homopolímero.

Ejemplo 1: Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 93.25%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9%, ácido oleico al 0.75%. Algún humeante.

- Ejemplo 2:** Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 93.25%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9%, ácido esteárico al 0.75%. Algún humeante.

Ejemplo 3: Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 93.25%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9% (alto contenido de MA), 0.75% Anhídrido Octadecenil Succínico. Humeante bajo.

Ejemplo 4: Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 93.25%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9% (alto contenido de MA), ácido 0.75% Sebácico. Humeante pesado.

5 **Ejemplo 5:** Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 93.25%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 0.0%, ácido esteárico al 0.75%. Humeante pesado.

Ejemplo 6: Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 93.25%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9% (alto contenido de MA) Funda: Anhídrido octadecenil succínico al 0.75%; Núcleo: Ácido sebácico al 0.75%. Humeante bajo.

10 **Ejemplo 7:** Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 91.75%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9% (alto contenido de MA), Alfa CD al 1.5%, Anhídrido Octadecenil Succínico al 0.75%.

Ejemplo comparativo C1: Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 100%. Sin humeante.

Ejemplo comparativo C2: Fibra unida por hilatura; PP Homopolímero al 88.45%, MA/PP al 10.05% (bajo contenido de MA), Alfa CD al 1.5%,

15 **Ejemplo comparativo C3:** Fibra unida por hilatura, PP Homopolímero al 92.5%, Polibuteno al 2.1%, MA/PP al 3.9% (alto contenido de MA), Alfa CD al 1.5%,

Cuando los ácidos grasos se incorporan en polipropileno y son extrudidos en alguna fibra de los ácidos grasos se volatilizan a 240°F (la temperatura del PP fundido cuando sale del troquel), los ácidos grasos se condensan rápidamente a medida que la temperatura del aire disminuye a medida que es extraído por el escape.

20 **Análisis de amoníaco por espacio de cabeza**

Las muestras se prepararon colocando retales de fibra de aproximadamente 0.670 g en jarras de 250 mL (I-Chem item #S121-0250, altas claras WM Septa-Jar™, Fisher-Scientific P/N 05-719-452) equipadas con séptums enfrentados de "TEFLON™" (disponible de Fisher Scientific P/N 14-965-84). Se equilibraron las jarras estándares de calibración vacías y las jarras de muestras a 38°F. Una solución de hidróxido de amonio de aproximadamente 2.9 hasta 7.6% en peso se hizo por dilución de hidróxido de amonio concentrado (reactivo ACS, 28.0-30.0% como NH₃, Sigma-Aldrich P/N 221228 o equivalente) 2:5 - 1:10 con agua desionizada. Las jarras se inocularon con 10 µL de solución de amoníaco mediante la eliminación de la tapa de la jarra y la inyección de la alícuota de amoníaco sobre el lado interior de la jarra. Se tuvo cuidado de evitar el contacto de la solución con la muestra no tejida y para reemplazar y sellar la tapa rápidamente. Las jarras fueron entonces devueltas al horno a 38°C y se removieron para la evaluación después de 30 minutos. Es crucial que el proceso de inoculación y la temporización se llevarán a cabo de forma idéntica para todas las muestras. Las alícuotas de 2, 4, 6, 8 y 10 µL de la solución de amoníaco se inocularon en jarras vacías como estándares. Los grupos de las jarras 2-3 se inocularon en un tiempo y luego volvieron a la cámara de 38°F durante 30 minutos.

35 40 mL de espacio de cabeza fue extraído con una jeringa hermética al gas de cristal graduado (Fisher-Scientific P/N SG-009660 o equivalente) del espacio de cabeza bajo el séptum de la jarra y se burbujeó lentamente en 5 cc de agua DI para disolver el amoníaco en fase gaseosa. La solución de amoníaco resultante se tituló a un punto final de fenoltaleína utilizando una jeringa graduada de 1000 µL con HCl 0.001 - 0.004 M. La cantidad de amoníaco libre presente en las jarras se calculó entonces utilizando una curva de calibración de los estándares.

Tabla 1. Resumen de la prueba de amoníaco de espacio de cabeza Estático

Ejemplo	Descripción	NH ₃ expuesto (µg)	NH ₃ absorbida (µg)		% de absorción expuesta /fibra en g	
			Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
C1	Fibra PP de Control	1044	80.4	14.2	7.7	1.4
Ej. 1	Oleico al 0.75%	1044	797.9	112.6	76.4	10.8

40

(continuación)

			NH ₃ absorbida (µg)		% de absorción expuesta /fibra en g	
Ejemplo	Descripción	NH ₃ expuesto (µg)	Promedio	Desviación estándar	Promedio	Desviación estándar
Ej. 2	Esteárico al 0.75%	1044	889.5	98.2	85.2	9.4
Ej. 3	ODSA al 0.75%	1044	852.5	24.9	81.7	2.4
Ej. 4	Sebácico al 0.75%	1044	896.1	48.1	85.8	4.6
Ej. 5	Esteárico al 0.75% (sin injerto)	1044	755.2	97.9	72.3	9.4
Ej. 6	Núcleo sebácico funda de ODSA al 0.75%	1044	992.3	117.9	95.1	11.3
Ej. 7	CD al 1.5% que contiene ODSA al 0.75%	1044	839.6	58.9	80.4	5.6
C2	CD al 1.5% MA bajo	1044	127.0	26.1	12.2	2.5
C3	CD al 1.5% MA alto	1044	130.6	16.6	12.5	1.6

La formulación C2 es producida con una MAPP que contiene aproximadamente anhídrido maleico al 1%. Todas las otras formulaciones emplean un MAPP con más de 2% de anhídrido maleico.

5

Tabla 2. Ejemplos comparativos MB C2 - MB C3 y Ejemplos 8

Lote maestro	MAPP % en peso (contenido de anhídrido maleico % en peso)	Ciclodextrina(% en peso)	PP (% en peso)	Polibuteno (% en peso)	ODSA (% en peso)
MB - C2	67 (1.1)	10	23	N/A*	N/A
MB -C3	26 (3.0)	10	40	14	N/A
MB - 8	26 (3.0)	10	45	14	5
*N/A indica ningún agregado					

Cada una de las fórmulas del lote maestro listadas en la Tabla 3, fueron entonces mezcladas con PP en una relación de 15/85 (peso/peso) y la fibra unida por hilatura fue producido con un diámetro en el rango de 17 - 20 micrones.

10 El análisis de amoníaco por espacio de cabeza descrito anteriormente fue seguido con la excepción de que se colocó 1 g de fibra unida por hilatura en las jarras de 250 mL.

Las fibras unidas por hilatura de los Ejemplos comparativos C2 y C3 eliminaron 0.100 - 0.150 ug de amoníaco, una eficiencia de aproximadamente el 35%. Las fibras unidas por hilatura del Ejemplo 7 eliminaron 0.840 mg de amoníaco, una eficiencia del 75%.

15 Todos los ácidos grasos probados tienen un rendimiento similar en una base de peso/peso. Bajo condiciones de prueba, la diferencia en el número de grupos de ácido entre los diácidos y monoácidos tiene poco efecto sobre la eficiencia de la eliminación de NH₃ desde el espacio de cabeza.

Diecisiete muestras de gramo de fibra de, los ejemplos C1, 2, 3, y 5 se extrajeron con 800 ml de un NH_3 normal 0.05 en solución de etanol al 5% durante 60 minutos para solubilizar los ácidos orgánicos disponibles en la superficie de la fibra. El peso del extracto seco menos el peso del extracto de control se tomó como la sal de amonio del ácido graso (Diácidos). Los resultados de la extracción de la fibra se pueden encontrar en la tabla de abajo.

5

Tabla 3

Muestra	Descripción	Peso de la fibra	Extracto seco	Porcentaje del ácido extraído
C1	Control PP	34.10	0.0044	NA
Ex 2	Ácido esteárico	33.44	0.0162	4.7
Ex 3	ODSA	33.90	0.0152	4.25
Ex 5	Ácido esteárico no MAPP	33.62	0.0314	10.71

10

15

Con menos de 5% de los ácidos grasos (anhídridos) en la fibra, se espera que la eficiencia de la adición de ácido graso de la fibra fuera similar a la de la fibra MAPP y la reducción en amoníaco estuviera en el orden de 500 ug por gramo de fibra. Sin embargo, sorprendentemente la cantidad de reducción de amoníaco es casi el doble del valor esperado a pesar de la pequeña cantidad de ácido graso en la superficie de las fibras. A pesar del hecho de que una gran porción de los ácidos grasos no están en la superficie, todavía son capaces de eliminar el amoníaco del espacio de cabeza a una eficiencia mucho mayor que el MAPP solo. Adicionalmente, se llevó a cabo la comparación de pruebas de rendimiento de las muestras tratadas y de control de muestras de productos de tela no tejida. Esta prueba involucró evaluación de comparación pareada de ambas muestras enfrentadas con una solución de amoníaco/orina. Las muestras fueron evaluadas con un panel de asesores entrenados y no entrenados. Los resultados de las pruebas de los dos paneles sensoriales muestran que el carácter del amoníaco y la orina y el olor global percibido en las muestras tratadas es significativamente menor que la percibida en las muestras de control.

En la prueba detallada, la muestra primaria para la prueba se llamó:

Ejemplo 7, α -CD injertado a PP unido por hilatura + ODSA con tratamiento de la superficie hidrófila al 0.5%

20

Para la comparación, la muestra de control proporcionado se llamó:

Ejemplo comparativo C1, Control de PP unido por hilatura con tratamiento de la superficie hidrófila al 0.5%.

25

El objetivo de las pruebas fue documentar que cuando se expone a una solución de amoníaco/orina, la muestra tratada del textil no tejido reduce la intensidad del olor más que la muestra de control. Un pequeño volumen de una solución de amoníaco/orina se colocó en el fondo de las jarras de vidrio recubierta con las muestras textiles. Las muestras se calentaron y se evaluaron para determinar cuál de las dos muestras tenía menor intensidad de olor. Los evaluadores también informaron los términos descriptores de olor notados en las muestras.

30

La ASTM International E2164-01, *Standard Test Method for Directional Difference Test*, se utilizó para evaluar si la muestra tratada tenía la intensidad del olor inferior. El carácter general de esta norma es presentar dos muestras a un evaluador y hacer que determinan la diferencia entre las muestras basadas en un atributo/parámetro (comparación pareada). El número de evaluadores necesarios para la prueba depende de la potencia estadística elegida.

35

Para esta prueba, se determinó que un error de Tipo I de 5% ($\alpha = 0.05$) era aceptable, lo que se refiere al riesgo del 5% que exista una diferencia cuando uno no lo hace. Adicionalmente, un error de Tipo II del 30% ($\beta = 0.30$) era aceptable, lo que se refiere a un riesgo del 30% de que no hay diferencia cuando realmente hay uno. Es aceptable un alto nivel del riesgo Tipo II, ya que esto favorece la muestra de control. Finalmente, se utilizó un valor PMAX del 75%, la proporción de respuestas comunes que queremos probar en contra. En otras palabras, los resultados de la prueba proveerán evidencias de que más del 75% de la población detectará una diferencia en las muestras por encima del nivel de solo casualidad.

40

La ASTM E2164 provee tablas de consulta para determinar el número de evaluadores necesarios para estos parámetros estadísticos. Se utilizó una prueba de una cola, ya que se esperaba que la muestra tratada fuera menor en la intensidad del olor; por lo tanto, se determinó a partir del estándar que son necesarias un mínimo de 18 respuestas del evaluador.

- La solución de amoníaco utilizada para esta prueba se preparó colocando 1.6 mL de una solución de hidróxido de amonio al 29% en 100 mL de agua desionizada. La solución fue bien mezclada. Esta solución de amoníaco se utilizó entonces para reconstituir la orina secada por congelación (KOVA-Trol II Low Abnormal Human Urinalysis Control; HYCOR Biomedical, Inc.). Esta orina secada por congelación se reconstituyó con 30 mL de la solución de amoníaco.
- 5 La orina normalmente se reconstituye con 60 mL de agua, por lo que la solución de amoníaco se utilizó para incrementar el olor a amoníaco de la orina y solamente 30 mL se utilizaron para proveer una orina más concentrada.
- Las muestras se prepararon con retales de 4,5" x 6" de las muestras de textil que recubren la pared de jarras de vidrio de 250 mL (altura 4.5", circunferencia 6") con tapas recubiertas de Teflón. Las muestras fueron codificadas con números generados aleatoriamente de tres dígitos etiquetados en las tapas de los jarros. Las jarras cubiertas se
- 10 precalentaron en un horno a 38°C durante 30 minutos. A continuación, se utilizó una pipeta automática para colocar 10 mL de la solución de amoníaco/orina en el fondo de la jarra. Se tuvo cuidado de no poner en contacto el textil directamente con la solución. La jarra se tapó y se colocó de nuevo en el horno a 38°C y se presentó a los evaluadores para la observación después de 30 minutos. Todos los 10 mL de solución se evaporó para proveer una concentración de amoníaco de aproximadamente 250 ppm.
- 15 Se hizo una prueba inicial de las muestras de textil utilizando trece evaluadores entrenados y con experiencia en la evaluación sensorial de productos y materiales. Los evaluadores han sido previamente entrenados para diversas metodologías de pruebas sensoriales que incluyen las pruebas de umbral, escalamiento, técnicas de discriminación, y la aplicación de diversas clasificaciones de los atributos. Se le presentó a cada evaluador dos pares de las
- 20 muestras tratadas y de control. Los pares de muestras se presentaron con presentación en orden aleatorio para un diseño equilibrado de modo que cada tipo de muestra apareció primero y segundo en secuencia un número igual de veces.
- Las presentaciones se llevaron a cabo de forma independiente con diferente codificación de la muestra para cada par. Los evaluadores recibieron el primer par inmediatamente después de que fueron retiradas del horno. Los
- 25 evaluadores quitaron la tapa de la primera muestra de la jarra y de inmediato olfatearon la muestra con su nariz cerca de la abertura del frasco. Los evaluadores fueron instruidos para tomar todo el tiempo que consideraban necesario para descansar su nariz antes de olfatear la segunda muestra. Esto fue usualmente un período de descanso de aproximadamente 30 a 60 segundos. El evaluador repitió la observación con la segunda jarra. El cuestionario de la prueba pidió al asesor reportar cuál de las muestras tenía "la intensidad de olor inferior".
- Después de completar esta primera observación, las jarras se retiraron de la sala de pruebas y las tapas fueron
- 30 reemplazadas con tapas marcadas con códigos diferentes. Las jarras se retuvieron durante dos minutos y se devolvieron a los evaluadores. Los evaluadores repitieron la evaluación para determinar cual muestra fue inferior en la intensidad de olor y se les solicitó completar los cuestionarios de los perfiles de carácter para cada muestra. Se les había proporcionado instrucciones para esto antes de tiempo, por lo que eran conscientes de que tenían que ser observantes de descriptores específicos cuando evaluaran la segunda serie de muestras. Para cada muestra, los
- 35 evaluadores informaron el tono hedónico, los descriptores de carácter de olor observados, y la fuerza relativa del carácter de olor principal y categorías de sensación (percepciones).
- El tono hedónico es una medida de agrado o desagrado de un olor. Se trata de un parámetro de prueba subjetiva, donde los evaluadores utilizan una escala de -10 (más desagradable) a +10 (más agradable) para reportar su
- 40 percepción del olor. Una puntuación de cero es un olor neutro. Los valores de tono hedónico proporcionados por los asesores entrenados no deben ser considerados para representar las opiniones de la población en general. Los valores se deben utilizar para la comparación de lo agradable entre las muestras, ya que fueron observadas por el mismo panel de evaluadores.
- Los evaluadores reportan los descriptores de olor que notan marcando caracteres en una hoja de puntuación
- 45 computarizada estándar. Los caracteres de olor se organizan en ocho categorías principales: vegetales, frutales, florales, medicinales, químicos, pescado, ofensivos, y terrosos.
- Cuando se asigna un término descriptor a un olor, las principales categorías de descriptores de olor pueden ser
- 50 clasificadas en la fuerza relativa de un 1 a 5, débil a fuerte, escala (0 = no presenta). Los datos del descriptor de las pruebas de olor son entonces representados en un formato de diagrama de araña (diagrama de radar) con la distancia a lo largo de cada eje que representa la escala de 0-5 para cada una de las categorías. El diagrama crea un "patrón" que puede ser fácilmente comparado con diagramas de araña para otras muestras. Adicionalmente, los descriptores de olor específicos se presentan en un histograma donde cada descriptor reportado está listado conjuntamente con el porcentaje de los reportes de los evaluadores.
- El Nervio Trigémico (Quinto Nervio Craneal), localizado a lo largo de la cavidad nasal y del paladar superior, y otros
- 55 nervios detectan la presencia de algunos olores (es decir, "se siente como..." en vez de "huele como a..."). Ocho (8) descriptores de sensaciones comunes que se pueden utilizar son: picazón, hormigueo, caliente, ardiente, picante, agudo, fresco, y metálico. Una vez más, los evaluadores pueden estimar la fuerza de la presencia de estos atributos en una escala de 0 a 5 y entonces los resultados representados en un diagrama de araña.

Después de completar el perfil del carácter, se removió un segundo conjunto de muestras del horno y se presentó a los evaluadores para determinar los que tenían menor intensidad del olor.

5 Se llevó a cabo una segunda prueba con un panel de consumidores de evaluadores no entrenados. Veinte evaluadores fueron seleccionados de la población general. Los evaluadores eran mayores de 18 años de edad y no fumadores.

10 A cada evaluador se le presentaron los dos pares de muestras dos veces con el orden de presentación al azar de manera que cada muestra se presentó primero y segundo en secuencia un número igual de veces. Cada par se codificó de forma independiente, por lo que los evaluadores no sabían que era el mismo par de muestras. Para cada par, el cuestionario le solicitó al asesor reportar cual muestra tenía "la intensidad del olor inferior". Después de observar el conjunto de muestras una segunda vez, se pidió a los evaluadores, si estaban presentes, reportar la presencia de diez términos descriptores de olor en cada muestra marcando una casilla. Los diez términos descriptores fueron: floral, vegetal, terroso, mohoso, sulfuroso, a pescado, similar a químico, orina, amoníaco, y medicinal. Se les permitió a los evaluadores a reportar "otro" y escribir en sus propios términos.

Resultados

15 Panel entrenado

A los trece evaluadores entrenados, en la primera ronda de las pruebas de comparación de pares, 13 de los 13 evaluadores seleccionaron la muestra tratada (Ejemplo 7) como la que tiene la menor intensidad de olor. En la segunda ronda de la observación de las mismas muestras, 11 de los 13 seleccionaron esta muestra tratada como la que tiene la menor intensidad.

20 En el segundo grupo de pares, 12 de los 13 evaluadores seleccionaron la muestra tratada (Ejemplo 7) como la que tiene menor intensidad del olor.

25 En general, para la primera ronda de la evaluación de las muestras, esto es 25 de las 26 observaciones que identifican la muestra tratada como de menor intensidad. De todas las muestras, esto es 36 de las 39 observaciones que identifican las muestras tratadas como de menor intensidad. La Tabla 3 en la norma ASTM E2164 provee el número necesario de respuestas para un resultado estadísticamente significativo para una prueba de cola basado en el error de Tipo I y el número de evaluadores utilizados. Esta tabla muestra que si 10 o más de 13 evaluadores identifican la muestra tratada como de menor intensidad del olor, entonces esto sería un resultado estadísticamente significativo. Por lo tanto, las once a trece selecciones para todas las pruebas proveen evidencia al nivel del 95% de que la población sería capaz de detectar la muestra tratada como la que provee una menor intensidad de olor.

30 Los valores de tono hedónico promedio provistos por los evaluadores entrenados fueron -1.6 para la muestra tratada (Ejemplo 7) y -4.9 para la muestra de control (Ejemplo Comparativo C1). La muestra tratada podría considerarse que es más neutral (más cercana a cero), aunque es hacia el lado desagradable de la escala. El valor de tono hedónico de la muestra de control sugiere que fue muy desagradable. Se encontró que los valores son estadísticamente diferentes ($p < 0.0001$, $\alpha = 0.05$).

35 Los términos descriptores de olor provistos por los evaluadores para la muestra tratada incluyeron terroso, rancio, ofensivo y a humedad, y para la muestra de control amoníaco, orina, ofensivo, y almizcle. Los caracteres terrosos tuvieron la más alta frecuencia de lo reportado para la muestra tratada. El medicinal, incluyendo amoníaco, y el ofensivo, incluyendo orina, tuvieron la más alta frecuencia de los reportes para la muestra de control.

40 La figura 1 provee un resumen de las clasificaciones de resistencia relativas de las categorías de caracteres de olores. La muestra de control tuvo la más alta fuerza relativa y la mayor diferencia en comparación con las muestras tratadas para caracteres medicinales y ofensivos. La muestra tratada fue ligeramente más alta que la de control en terroso.

45 La figura 2 provee un resumen de la fuerza relativa de las sensaciones de olor (percepciones). Las muestras de control tuvieron la más alta fuerza relativa y la mayor diferencia con respecto a las muestras tratadas para las categorías de ardiente, picante, y agudas. Las únicas sensaciones reportadas para la muestra tratada fueron ligero picante y caliente, la cual estaba en el nivel de fuerza relativa idéntica de la muestra de control y es probablemente debido al hecho de que las muestras se presentaron a los evaluadores dentro de pocos minutos de ser removidos del horno a 38°C.

50 Para los evaluadores no entrenados, en la primera ronda de la prueba de comparación de pares, 17 de los 20 evaluadores seleccionaron la muestra tratada como la que tiene la más baja inferior intensidad de olor. En la segunda presentación del primer par de muestras, 16 de los 20 evaluadores seleccionaron las muestras tratadas como las que tienen inferior intensidad de olor. En el segundo conjunto de muestras, 19 de los 20 evaluadores seleccionaron la muestra tratada como la de más baja intensidad del olor en la primera observación. En la segunda

presentación del segundo par, 15 de los 20 evaluadores seleccionaron la muestra tratada como la de más baja intensidad del olor.

5 En general, en las primeras observaciones de los dos conjuntos de muestras, esto es 36 de 40 observaciones que identificaron las muestras tratadas más bajas en intensidad del olor. En la observación las muestras la segunda vez, 31 de las 40 observaciones identificaron las muestras tratadas como las de inferior intensidad en el olor.

10 Revisando los resultados de cada ronda, podemos estar al menos confiados al 95% de que la población sería capaz de detectar la muestra tratada como la que provee la intensidad de olor inferior. Las 36 de 40 y 31 de 40 respuestas en ambas rondas combinadas provee un nivel de confianza del 99.9% de que la población detectará la muestra tratada como la que tiene una intensidad de olor inferior. El panel de consumidores también registró los descriptores de olor que ellos notaron en la segunda observación de cada conjunto de muestras. En el primer conjunto de muestras, 30% de los evaluadores reportó carácter de amoníaco y de orina en la muestra de control y solamente el 15% reportó estos caracteres presentes en la muestra tratada. En ambas muestras se observaron con mayor frecuencia terroso y mohoso. En el segundo conjunto de muestras, 40% reportó amoníaco y 20% reportó orina en la muestra de control y 5% reportó estos caracteres en la muestra tratada. Otra vez, terroso y mohoso se notó con mayor frecuencia.

15 La prueba de diferencia direccional (comparación pareada) del Ejemplo 7 de la Muestra Tratada en comparación con el Ejemplo Comparativo C1 de la Muestra de Control documentó que el textil tratado reduce los olores de amoníaco y orina más que el textil de control.

20 Los resultados del panel de evaluadores sensoriales entrenados muestran que por encima del nivel de confianza del 99%, la población notaría que el textil tratado reduce el olor más que el de control. Los evaluadores entrenados encontraron que el tono hedónico de la muestra de control es significativamente más desagradable que la muestra tratada. Estos evaluadores entrenados también reportaron que la muestra de control tenía un alto nivel de olores medicinales y ofensivos y un alto nivel de sensaciones agudas y picantes.

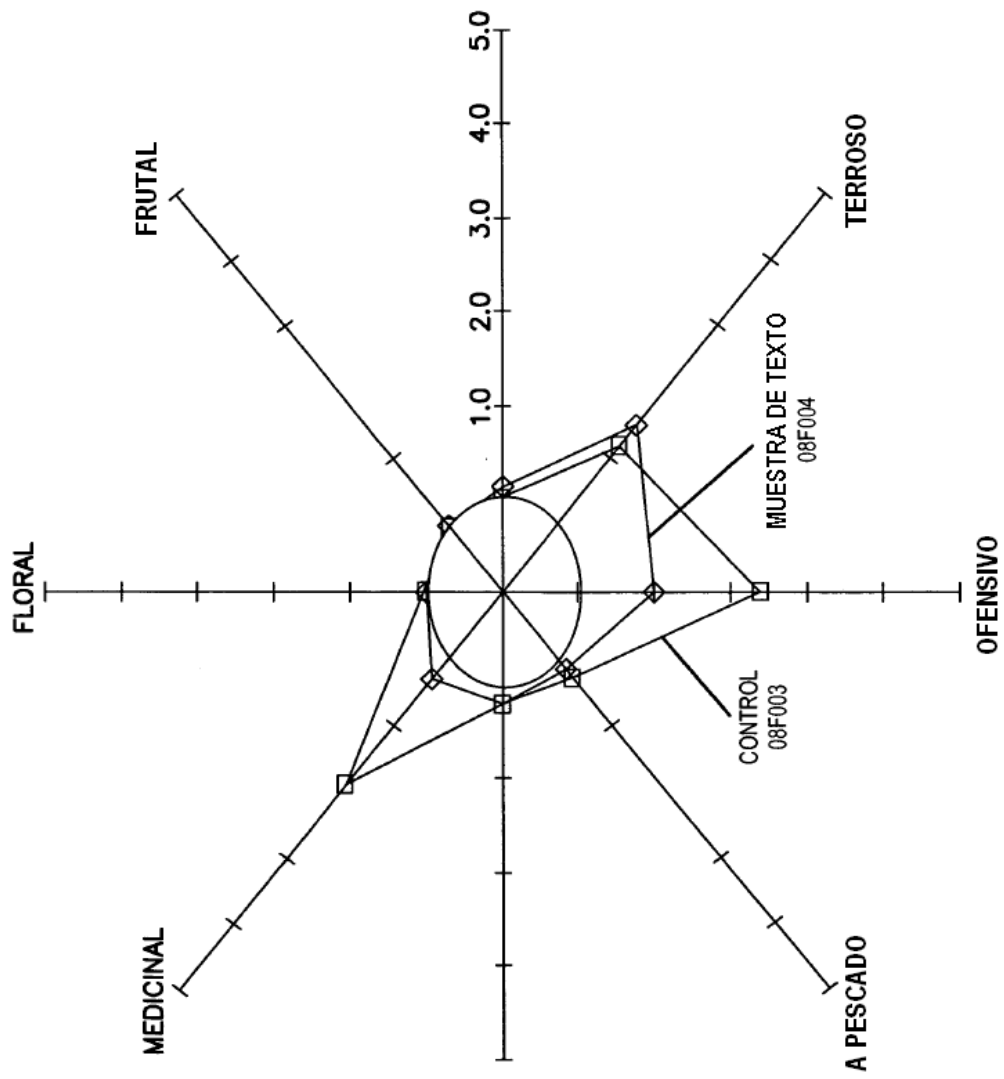
25 Los resultados del panel sensorial de los consumidores (evaluadores no entrenados) también muestran que por encima del nivel de confianza del 99% la población general notaría que el textil tratado reduce los olores más que el de control. Estos evaluadores también notaron que el olor de la muestra de control contenía más olores de amoníaco y de orina que la muestra tratada, mientras que las dos tenían olores terrosos y mohosos.

30 Diversas modificaciones y alteraciones de las realizaciones y ejemplos de acuerdo con la invención serán evidentes para los experimentados en la técnica sin apartarse del alcance y espíritu de la divulgación, y debe entenderse que esta divulgación no está limitada indebidamente a la realizaciones ilustrativas y ejemplos definidos aquí.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de polímero termoplástico, que comprende
(i) una mezcla de:
(1) una proporción principal de una resina de poliolefina y
5 (2) aproximadamente 1% en peso a 47% en peso de una resina de poliolefina modificada, y
(ii) de aproximadamente 0.25% en peso a aproximadamente 2.5% en peso de un ácido dicarboxílicos de C₈ a C₂₀₀ con base en la composición de polímero, y donde el término "resina de poliolefina modificada" significa que la poliolefina tiene bien sea un grupo de enlazamiento unido covalentemente capaz de unir una ciclodextrina a un polímero o una ciclodextrina unida covalentemente directamente al polímero o unida covalentemente al polímero a
10 través de un grupo de enlazamiento.
2. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1 en donde el ácido dicarboxílico es un anhídrido de ácido y comprende entre aproximadamente 0.25% en peso a aproximadamente 2.5% en peso con base en la composición de polímero.
3. La composición de polímero termoplástico de la reivindicación 1 en donde el ácido dicarboxílico es un ácido o
15 anhídrido succínico sustituido con octadecenilo y comprende entre aproximadamente 0.5% en peso a aproximadamente 1.5% en peso con base en la composición de polímero.
4. Una fibra, que comprende la composición de la reivindicación 1
5. La fibra de la reivindicación 4 que tiene un diámetro de aproximadamente 0.2 a 50 micrones.
6. La fibra de la reivindicación 4 en donde la fibra es un componente de un textil tejido o no tejido.
7. La fibra de la reivindicación 4 que comprende aproximadamente 48 a 94% en peso de la resina de poliolefina y
20 aproximadamente 0.25 a aproximadamente 2.5% en peso del ácido dicarboxílico; en donde la poliolefina comprende un índice de flujo de fusión de aproximadamente 0.5 a 1500 g-10 min⁻¹ y la poliolefina modificada se deriva de una poliolefina que tiene un índice de flujo de fusión de aproximadamente 0.7 a 800 g⁻¹⁰ min⁻¹.
8. Un lote maestro de polímero termoplástico, que comprende
25 (i) una mezcla de una proporción principal de una resina de poliolefina; y
(ii) de aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 15% en peso de un ácido dicarboxílico de C₈ a C₄₀ con base en el lote maestro de polímero.
9. El lote maestro del polímero termoplástico de la reivindicación 8 en donde el ácido dicarboxílico es un anhídrido de ácido y el anhídrido de ácido comprende entre aproximadamente 1% en peso a aproximadamente 15% en peso
30 con base en el lote maestro del polímero.
10. Un chip que comprende partículas de resina de poliolefina conformadas con una dimensión principal de menos de aproximadamente 10 milímetros y un peso de aproximadamente 15 a aproximadamente 50 miligramos, comprendiendo el chip la composición de la reivindicación 1.
11. Un contenedor que comprende un volumen cerrado, rodeado por una tela de poliolefina, comprendiendo la tela
35 la composición de la reivindicación 1.
12. Una película que comprende la composición de la reivindicación 1.
13. La película de la reivindicación 12 en donde la película comprende un laminado que comprende una capa de cartón y una capa de poliolefina.

FIG. 1



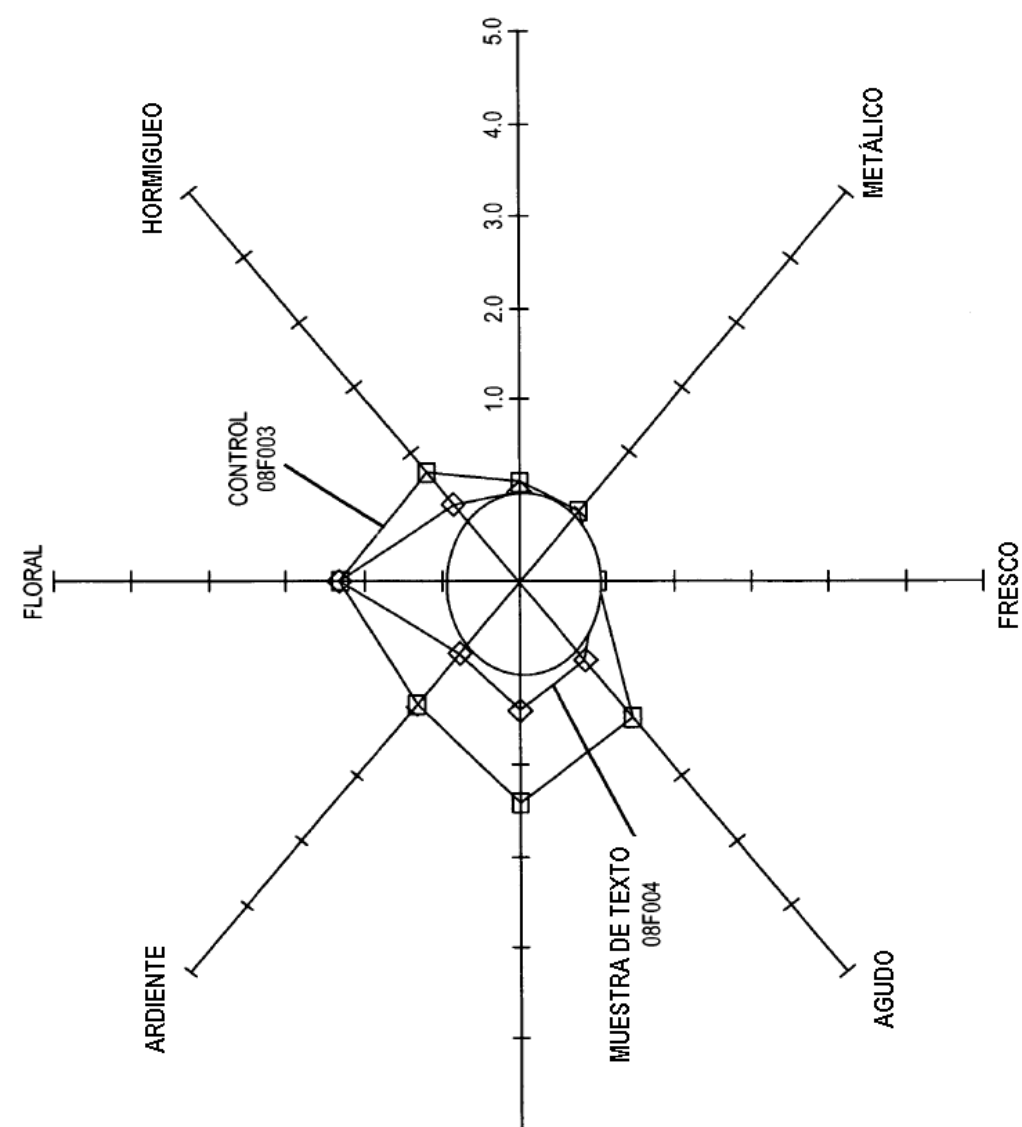


FIG. 2

