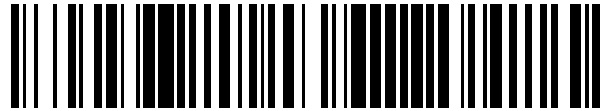


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 737**

51 Int. Cl.:

**C08J 3/22**

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2008 PCT/US2008/054281**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.08.2008 WO08103657**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2008 E 08730142 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.10.2016 EP 2115045**

54 Título: **Combinación de compuesto de ciclodextrina sustituida y carbono activado**

30 Prioridad:

**20.02.2007 US 890707 P**

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

**18.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WOOD, WILLARD, E.**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

**ES 2 612 737 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

Combinación de compuesto de ciclodextrina sustituida y carbono activado

### Referencia cruzada a solicitudes relacionadas

5 Esta solicitud se presenta el 15 de febrero de 2008, como una solicitud de patente internacional PCT a nombre de CELLRESIN TECHNOLOGIES, LLC, una corporación nacional estadounidense, solicitante de la designación de todos los países excepto los EE.UU., y Willard E. Wood ciudadano de los EE.UU., solicitante de la designación de los EE.UU. sólo, y reivindica la prioridad de la solicitud de patente provisional estadounidense con n.º de serie 60/890.707, presentada el 20 de febrero de 2007, y que se incorpora en el presente documento como referencia.

### Campo de la invención

10 La invención se refiere a una composición que puede impedir la formación de o evitar que compuestos orgánicos no deseados entren en contacto con una matriz de polímero. La invención se refiere a la eliminación de productos de descomposición térmica producidos durante el procesamiento en estado fundido de contaminantes inherentes en la composición e impurezas de una matriz de polímero que de lo contrario pueden eluir al aire, suministro de agua o un material ingerible tal como un alimento, un fármaco o una bebida. La invención se refiere a composiciones para  
15 impedir la liberación de o eliminar componentes orgánicos volátiles; a combinaciones de polímeros con las composiciones de la invención; y a artículos fabricados a partir de los polímeros que tienen las composiciones de la invención. La invención se refiere además a métodos de fabricación de las composiciones; a métodos de fabricación de las combinaciones; y a métodos de fabricación de los artículos.

### Antecedentes de la invención

20 Se usan resinas de polímero sintéticas para una gran variedad de aplicaciones. En algunas aplicaciones, los polímeros pueden entrar en contacto con o pueden ser una fuente de materiales orgánicos no deseados que pueden eluirse a la atmósfera, un suministro de agua o un material ingerible dentro de un envase polimérico. Estos materiales orgánicos pueden formarse mediante la degradación del polímero durante el procesamiento, o pueden ser el resultado de añadir moléculas pequeñas a la matriz, tales como plastificantes o disolventes. Una matriz de  
25 polímero también puede absorber materiales orgánicos no deseados de fuentes externas, o permitir que estos materiales difundan al interior del contenido del envase de polímero. Adicionalmente, las propiedades de barrera de un polímero pueden provocar una acumulación de materiales orgánicos no deseados dentro del envase cuando, por ejemplo, los alimentos del interior comienzan a descomponerse.

30 Un polímero industrialmente importante es poli(tereftalato de etileno) (PET). Se conocen materiales de envasado de PET en forma de películas, recipientes conformados, botellas, etc. Además, se han producido recipientes para bebidas termoplásticos, rígidos o semirrígidos, a partir de preformas que se moldean a su vez a partir de gránulos o astillas, etc. Se dan a conocer recipientes para bebidas de poliéster termoformados moldeados por soplado orientados biaxialmente en J. Agranoff (Ed) Modern Plastics, Encyclopedia, vol. 16, n.º 10A, P. (84) págs. 192-194. Estos recipientes para bebidas se hacen normalmente de un poliéster, un producto de una polimerización por  
35 condensación. El poliéster se prepara normalmente haciendo reaccionar un compuesto de dihidroxilo y un compuesto de diácido en una reacción de condensación con un catalizador metálico. Pueden copolimerizarse compuestos de dihidroxilo tales como etilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,4-ciclohexanodiol y otro diol con un compuesto de diácido orgánico o diéster inferior del mismo tal como diácido. Tales reactantes diácidos incluyen ácido tereftálico, ácido 2,6-naftalenodicarboxílico, diéster metílico del mismo, etc. La reacción de  
40 condensación/polimerización se produce entre el ácido dicarboxílico, o un éster dimetílico del mismo y el material de glicol en una reacción catalizada por metal impulsada por calor que libera agua o metanol como subproducto de reacción dejando un material de poliéster de alto peso molecular. La resina a granel se forma como un copo, una astilla o un gránulo conveniente adaptado para procesamiento térmico futuro. El material de poliéster a granel puede moldearse por inyección directamente para dar un recipiente. Alternativamente, el poliéster puede formarse para dar  
45 una preforma intermedia que puede introducirse entonces en una máquina de moldeo por soplado. El poliéster se calienta y se sopla para dar una conformación y un volumen apropiados para un recipiente para bebidas. La preforma puede ser un material de una única capa, una preforma de dos capas o una de múltiples capas.

50 Se usan catalizadores metálicos para promover una reacción de polimerización entre el material de diácido y el compuesto de dihidroxilo. Al comienzo de la fase de fusión, se añaden etilenglicol, ácido tereftálico, o éster del mismo, y catalizadores metálicos al vaso del reactor. Se conocen en la técnica diversos catalizadores que son adecuados para la etapa de transesterificación. Se usan preferiblemente sales de ácidos orgánicos con metales bivalentes (por ejemplo, acetato de manganeso, zinc, cobalto o calcio) como catalizadores de esterificación directa o trans-esterificación, que por sí mismos catalizan la reacción de policondensación. Se usan preferiblemente compuestos de antimonio, germanio y titanio como catalizadores de policondensado. Los catalizadores que pueden  
55 usarse incluyen compuestos orgánicos e inorgánicos de uno o más metales solos o en combinación con el antimonio

descrito anteriormente, incluyendo también germanio y titanio. Pueden usarse formas adecuadas de antimonio, incluyendo óxidos de antimonio inorgánicos, y compuestos orgánicos de antimonio, tales como acetato de antimonio, oxalato de antimonio, glicóxido de antimonio, butóxido de antimonio y dibutóxido de antimonio. Compuestos que contienen antimonio están actualmente en uso comercial extendido como catalizadores que proporcionan una combinación deseable de alta velocidad de reacción y baja formación de color. Puede elegirse titanio del grupo que consiste en los siguientes complejos de titanio y titanatos orgánicos: oxalato de titanio; acetato de titanio, butilato de titanio, benzoato de titanio, isopropilato de titanio y titaniloxalato de potasio. Generalmente no se usan titanatos orgánicos en la producción comercial.

Al final de la fase de fusión, tras completarse la polimerización y maximizarse el peso molecular, se granula el producto. Se tratan los gránulos en policondensación en estado sólido para aumentar la viscosidad intrínseca con el fin de obtener resina para botellas de resistencia suficiente. Los catalizadores comprenden normalmente cationes divalentes o trivalentes metálicos.

El tratamiento de materiales de poliéster que contienen tales catalizadores puede dar como resultado la formación de subproductos. Tales subproductos pueden comprender materiales orgánicos reactivos tales como un material de aldehído material, comúnmente analizado como acetaldehído. La formación de materiales de acetaldehído puede provocar mal olor o mal sabor en la bebida y puede proporcionar un tono amarillento al plástico a altas concentraciones. Los fabricantes de poliéster han añadido aditivos a base de fósforo como estabilizadores de metal para reducir la formación de acetaldehído. Muchos intentos para reducir la formación de aldehído han provocado también problemas. El antimonio presente como  $Sb^{+1}$ ,  $Sb^{+2}$  y  $Sb^{+3}$  en el poliéster como residuos de catalizador a partir de la fabricación puede reducirse a metal antimonio,  $Sb^0$ , mediante los aditivos usados para impedir la formación de aldehído o eliminar tales materiales. La formación de antimonio metálico puede provocar un aspecto gris o negro en el plástico a partir del residuo metálico dispersado, finamente dividido.

El poliéster termoplástico de alto peso molecular puede contener una gran variedad de compuestos de peso molecular relativamente bajo, (es decir) un peso molecular sustancialmente inferior a 500 gramos por mol como resultado del mecanismo catalítico comentado anteriormente o a partir de otras fuentes. Estos compuestos pueden extraerse en el alimento, el agua o la bebida dentro del recipiente. Estos materiales extraíbles en la bebida comprenden normalmente impurezas en corrientes de alimentación del diol o diácido usado en la fabricación del poliéster. Además, los materiales extraíbles pueden comprender subproductos de la reacción de polimerización, el procedimiento de moldeo de la preforma o el procedimiento de moldeo por soplado de termoformación. Los materiales extraíbles pueden comprender materiales de subproducto de reacción que incluyen formaldehído, ácido fórmico, acetaldehído, ácido acético, 1,4-dioxano, 2-metil-1,3-dioxolano, y otros productos de aldehído, cetona y ácido reactivos orgánicos. Además, los materiales extraíbles pueden contener materiales de diéster, diol o diácido residuales incluyendo metanol, etilenglicol, ácido tereftálico, ácido dimetiltereftálico, ácido 2,6-naftalendicarboxílico y ésteres o éteres de los mismos. Pueden estar presentes diésteres, triésteres o ésteres superiores lineales o cíclicos oligoméricos de peso molecular relativamente bajo (en comparación con la resina de poliéster) preparados haciendo reaccionar un mol de etilenglicol con un mol de ácido tereftálico. Estos oligómeros de peso molecular relativamente bajo pueden comprender dos o más moles de diol combinados con dos o más moles de diácido. Schiono, *Journal of Polymer Science: Polymer Chemistry Edition*, vol. 17, págs. 4123-4127 (1979), John Wiley & Sons, Inc. comenta la separación e identificación de impurezas de PET que comprenden oligómeros de poli(tereftalato de etileno) mediante cromatografía de permeación en gel. Bartl *et al.*, "Supercritical Fluid Extraction and Chromatography for the Determination of Oligomers and Poly(ethylene terephthalate) Films", *Analytical Chemistry*, vol. 63, n.º 20, 15 de octubre de 1991, págs. 2371-2377, comentan procedimientos experimentales con fluidos supercríticos para la separación e identificación de una impureza de oligómero inferior a partir de películas de poli(tereftalato de etileno).

Los alimentos o las bebidas que contienen estos materiales solubles/extraíbles derivados del recipiente, pueden tener un mal olor percibido, un sabor cambiado o incluso, en algunos casos, un sabor reducido cuando los consume un consumidor sensible. Los compuestos extraíbles puede añadirse a o interferir con la percepción de o bien una nota de aroma o bien una nota de sabor del material de bebida. Adicionalmente, existen algunos problemas sustanciales con respecto a la toxicidad o carcinogenicidad de cualquier material orgánico que pueda extraerse en las bebidas para consumo humano.

La tecnología referente a las composiciones usadas en la fabricación de recipientes para bebidas es rica y variada. En gran parte, la tecnología se refiere a recipientes de poliolefina recubierta y no recubierta y a poliéster recubierto y no recubierto que reducen la permeabilidad de gases tales como dióxido de carbono y oxígeno, aumentando por tanto la vida útil de almacenamiento. La técnica también se refiere a métodos de fabricación y a la configuración de la parte inferior y la conformación de las botellas. Deaf *et al.*, patente estadounidense n.º 5.330.808, enseñan la adición de un fluoroelastómero a una botella de poliolefina para introducir una superficie brillante sobre la botella. Visioli *et al.*, patente estadounidense n.º 5.350.788, enseñan métodos para reducir los olores en plásticos reciclados. Visioli *et al.* dan a conocer el uso de compuestos de nitrógeno que incluyen polialquilenimina y polietilenimina para actuar como eliminadores de olor en materiales de polietileno que contienen una gran proporción de polímero reciclado.

Wyet *et al.*, patente estadounidense n.º 3.733.309, muestran una máquina de moldeo por soplado que forma una capa de poliéster que se sopla en un molde de soplado. Addleman, patente estadounidense n.º 4.127.633, enseña preformas de poli(tereftalato de etileno) que se calientan y se recubren con un látex de copolímero de poli(cloruro de vinilideno) que forma una barrera frente al vapor o los gases. Halek *et al.*, patente estadounidense n.º 4.223.128, enseñan un procedimiento para preparar polímeros de poli(tereftalato de etileno) útiles en recipientes para bebidas. Bonnebat *et al.*, patente estadounidense n.º 4.385.089, enseñan un procedimiento para preparar artículos conformados de termoplástico huecos, orientados biaxialmente en botellas usando una técnica de moldeo por soplado y estirado biaxial. Una preforma se moldea por soplado y luego se mantiene en contacto con las paredes calientes de un molde para al menos reducir parcialmente las tensiones residuales internas en la preforma. La preforma puede enfriarse y luego soplarse hasta el tamaño apropiado en una segunda operación de moldeo por soplado. Gartland *et al.*, patente estadounidense n.º 4.463.121, enseñan una aleación de poli(tereftalato de etileno)-poliolefina que tiene una resistencia al impacto aumentada, alta temperatura, estabilidad dimensional y liberación del molde mejorada. Ryder, patente estadounidense n.º 4.473.515, enseña un método y aparato de moldeo por soplado e inyección mejorado. En el método, se forma una forma intermedia o preforma sobre una varilla enfriada a partir de material termoplástico caliente. La preforma se enfría y luego se transforma en una posición de moldeo por soplado. La forma intermedia entonces se estira, se orienta biaxialmente, se enfría y se retira del dispositivo. Nilsson, patente estadounidense n.º 4.381.277, enseña un método para fabricar un recipiente termoplástico que comprende una película termoplástica laminada a partir de una preforma. La preforma tiene una capa termoplástica y una capa de barrera que se transforma suficientemente a partir de una conformación preformada y se forma para dar un recipiente. Jakobsen *et al.*, patente estadounidense n.º 4.374.878, enseñan una preforma tubular usada para producir un recipiente. La preforma se convierte en una botella. Motill, patente estadounidense n.º 4.368.825; Howard Jr., patente estadounidense n.º 4.850.494; Chang, patente estadounidense n.º 4.342.398; Beck, patente estadounidense n.º 4.780.257; Krishnakumar *et al.*, patente estadounidense n.º 4.334.627; Snyder *et al.*, patente estadounidense n.º 4.318.489; y Krishnakumar *et al.*, patente estadounidense n.º 4.108.324, enseñan cada uno botellas o recipientes de plástico que tienen conformaciones preferidas o configuraciones de parte inferior autoportante. Hirata, patente estadounidense n.º 4.370.368, enseña una botella de plástico que comprende un termoplástico que comprende cloruro de vinilideno y un monómero acrílico y otros monómeros de vinilo para obtener propiedades de barrera frente al oxígeno, la humedad o el vapor de agua mejoradas. La botella puede fabricarse colando látex acuoso en un molde de botella, secando el látex colado o recubriendo una preforma con el látex acuoso antes de la formación de la botella. Kuhfuss *et al.*, patente estadounidense n.º 4.459.400, enseñan una composición de poli(éster-amida) útil en una variedad de aplicaciones incluyendo materiales de envasado. Maruhashi *et al.*, patente estadounidense n.º 4.393.106, enseñan recipientes laminados o de plástico y métodos para la fabricación del recipiente. El laminado comprende un material de plástico moldeable en una capa de recubrimiento. Smith *et al.*, patente estadounidense n.º 4.482.586, enseñan un artículo de múltiples capas de poliéster que tiene buenas propiedades de barrera frente al oxígeno y el dióxido de carbono que contiene un polímero de poliisofalato. Walles, patentes estadounidenses n.ºs 3.740.258 y 4.615.914, enseña que los recipientes de plástico pueden tratarse para mejorar las propiedades de barrera frente al paso de materiales orgánicos y gases, tales como oxígeno, mediante sulfonación del plástico. Rule *et al.*, patente estadounidense n.º 6.274.212, enseñan la eliminación de acetaldehído usando compuestos de eliminación que tienen adyacentes a grupos funcionales que contienen heteroátomos que pueden formar un puente de cinco o seis miembros a través de la condensación con acetaldehído. Al-Malaika documento PCT WO 2000/66659 y Weigner *et al.*, documento PCT WO 2001/00724 enseñan el uso de materiales de poliol como eliminadores de acetaldehído. Además, se es consciente de que el poliéster se ha desarrollado y formulado para tener una alta resistencia a la explosión para resistir la presión ejercida sobre las paredes del recipiente por bebidas carbonatadas. Además, se ha realizado algún trabajo sustancial para mejorar la resistencia del material de poliéster al agrietamiento por tensión durante la fabricación, el llenado y el almacenamiento. Las modificaciones en la formulación o el material de poliéster usado en una aplicación de este tipo no deben comprometer la integridad estructural del recipiente formado.

Los fabricantes de bebidas han buscado desde hace mucho un material de barrera mejorado. En una mayor parte, este esfuerzo de investigación ha ido dirigido a barreras frente al dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), barreras frente al oxígeno (O<sub>2</sub>) y barreras frente al vapor de agua (H<sub>2</sub>O). Más recientemente, los fabricantes de botellas originales han experimentado un aumento significativo en la sensibilidad a la presencia de materiales solubles en la bebida o extraíbles en la bebida en la resina o el recipiente. Este trabajo ha sido mejorar el plástico a granel con recubrimientos de polímero o laminados de polímero de polímero menos permeable para disminuir la permeabilidad.

Incluso con este cuerpo sustancial de tecnología, ha surgido una necesidad sustancial de desarrollar materiales de polímero termoplástico orientado biaxialmente para recipientes para bebidas que puedan reducir sustancialmente la elución de materiales orgánicos reactivos en un alimento o una bebida en el recipiente o reducir el paso de permeantes en los materiales extraíbles que pasan a las bebidas destinadas para consumo humano.

La estabilización de resinas de poliéster y la absorción de materiales orgánicos reactivos tales como acetaldehído han atraído una atención significativa. Se han planteado propuestas para solucionar el problema. Una propuesta implica el uso de estabilizadores activos incluyendo compuestos de fósforo y heterociclos de nitrógeno tal como se muestra en, por ejemplo, los documentos WO 9744376, EP 26713 y la patente estadounidense n.º 5.874.517 y el documento JP 57049620. Otra propuesta, que ha recibido una gran atención, incluye el procesamiento por

policondensación en estado sólido (SSP). Los materiales tras la segunda fase de polimerización se tratan con agua o alcoholes alifáticos para reducir los residuos por descomposición. El acetaldehído también puede eliminarse con materiales químicos reactivos incluyendo poliamidas parcialmente aromáticas de bajo peso molecular basadas en materiales de xililendiamina y poliamidas alifáticas de bajo peso molecular.

5 Véanse, por ejemplo, las patentes estadounidenses n.ºs 5.258.233, 6.042.908 y la patente europea n.º 0 714 832, para poliamidas comerciales véase el documento WO9701427, para polietilimina véase el documento 5.362.784, para poliamidas de ácido tereftálico véase el documento WO9728218 y para el uso de absorbentes inorgánicos tales como zeolitas, véase la patente estadounidense n.º 4.391.971.

10 Bagrodia, patente estadounidense n.º 6.042.908 usa combinaciones de poliéster/poliamida para mejorar el sabor de agua ozonizada. Hallock, patente estadounidense n.º 6.007.885, enseña composiciones de eliminación de oxígeno en materiales de polímero. Ebner, patente estadounidense n.º 5.977.212, también enseña materiales de eliminación de oxígeno en polímeros. Rooney, patente estadounidense n.º 5.958.254, enseña eliminadores de oxígeno sin catalizadores transicionales para materiales de polímero. Speer, patente estadounidense n.º 5.942.297, enseña una absorbancia de producto amplia que va a combinarse con eliminadores de oxígeno en sistemas de polímero.

15 Palomo, patente estadounidense n.º 5.814.714, enseña interpolímeros de mono-olefina/polieno. Por último, Visioli, patente estadounidense n.º 5.350.788, enseña un método para reducir los olores en plástico reciclado.

20 Wood *et al.*, patentes estadounidenses n.ºs 5.837.339; 5.882.565; 5.883.161; 6.136.354 y otras solicitudes pendientes, enseñan el uso de ciclodextrina sustituida en poliéster para propiedades de barrera. Wood *et al.*, patente estadounidense n.º 7.166.671 enseñan el uso de un polímero injertado con ciclodextrina en poliolefinas para propiedades de barrera.

25 Los carbonos activados (n.º CAS 7440-44-0) son materiales sólidos sintéticos porosos que se usan comúnmente en una amplia variedad de aplicaciones para purificación, decoloración y eliminación de olores de gases y líquidos. El carbono activado, y en particular carbono activado lavado con ácido, es un material altamente deseable para su arrastre en una matriz polimérica con el fin de eliminar moléculas orgánicas no deseables en fases líquidas y gaseosas, tales como compuestos formados durante el procesamiento de polímeros como productos de descomposición térmica. En aplicaciones de capa de barrera, la inclusión de carbono sería deseable con el fin de incluir propiedades de eliminación para materiales que de lo contrario difundirían a través de la matriz de polímero.

30 Sin embargo, se entiende ampliamente que las partículas de carbono no se usan a menudo en capas de polímero transparentes puesto que pueden dispersar altamente la luz y pueden proporcionar normalmente un tono negro o gris a las capas de polímero. Si son lo suficientemente grandes, también pueden observarse partículas individuales cuando el carbono está presente en un medio claro, tal como una matriz de polímero o disolvente incoloro. Muchas formulaciones de tinta, por ejemplo, emplean negro de carbono como pigmento negro de elección. Los neumáticos de automóviles emplean normalmente un gran porcentaje de negro de carbono. Las propiedades de dispersión de la luz del carbono, aunque deseables en algunas aplicaciones, no son deseables cuando, por ejemplo, se desea una

35 matriz de polímero clara, incolora, o una opaca o translúcida incolora.

Además, la presencia de cualquier partícula particular en una matriz de polímero puede ser perjudicial para las propiedades físicas. Las partículas pueden tener una adhesión íntima y fuerte a la matriz de polímero circundante. La resistencia a la tracción de la matriz de polímero normalmente aumenta, aunque el alargamiento a la rotura disminuye. Incluso cuando las interacciones matriz-carga son favorables, las propiedades físicas resultantes reflejan

40 a menudo una deformación inferior en la rotura que la que presenta la matriz inherentemente sin la carga debido a un aumento de la tensión por unidad de deformación. Esto puede ser indeseable en determinadas aplicaciones, especialmente cuando las propiedades de tracción del polímero se han optimizado sin que estén presentes otros materiales. Además, se ha observado que el uso de cantidades muy pequeñas de partículas de carga, tales como una fracción en volumen de 0,1 o menos de la composición total, es realmente perjudicial para la resistencia a la

45 tracción y la resistencia al impacto, además de disminuir el alargamiento a la rotura, cuando la adhesión de la carga a la matriz es buena (para una discusión de este fenómeno véase Nielsen, L.E., Simple Theory of Stress-Strain Properties of Filled Polymers, J. Appl. Pol. Sci. 10, 97-103 (1966)).

50 Cuando la adhesión entre la partícula y la matriz de polímero es mínima, el alargamiento y otras propiedades de tracción de la matriz de polímero pueden permanecer en gran medida igual que las de la matriz sin carga. Sin embargo, a medida que se estira la matriz, la falta de adhesión entre la partícula y el polímero permite que la carga distorsione y concentre el campo de tensión propagando un vacío alrededor de la partícula en la dirección de la tensión. A medida que el polímero se rompe, el vacío se desplaza desde una partícula de carga hasta la siguiente y provoca el fallo último del polímero.

55 Pueden producirse variaciones en estos comportamientos de estrés-deformación también en estado fundido. Por tanto, una partícula en una masa fundida de polímero puede provocar defectos visuales en la matriz incluso cuando las partículas son demasiado pequeñas o se usan en una concentración tan pequeña que son invisibles a simple vista. Los vacíos pueden formarse en la dirección de la tensión a medida que un polímero se orienta biaxialmente, se

moldea por soplado, se hila, o algún otro procedimiento que produce tensión en la masa fundida de polímero. Estos vacíos pueden ser visibles a simple vista como estrías, burbujas, y similares. Los efectos visibles solos pueden ser no deseados, o los defectos pueden ser no deseados porque constituyen puntos débiles en la matriz de polímero, de manera que las propiedades físicas del polímero pueden verse comprometidas en aplicaciones posteriores. Por ejemplo, la resistencia a la explosión de la matriz de polímero resultante puede ser insuficiente porque los defectos provocan un fallo de la matriz bajo presiones relativamente bajas en comparación con el polímero sin defectos. La resistencia al impacto, la resistencia a la tracción y el alargamiento a la rotura pueden verse afectados de manera similar y pueden hacer que una matriz de polímero no pueda utilizarse para una aplicación dada.

Además, muchas cargas, incluyendo carbono, tenderán a aumentar la opacidad del poliéster por lo demás claro, incoloro. La inclusión de carbono como carga normalmente conferirá un tono gris, lo que no es deseable para determinadas aplicaciones, por ejemplo, botellas de recipiente para bebidas. Sin embargo, Otto *et al.*, patente estadounidense n.º 6.358.578, dan a conocer el uso de carbono activado en matrices de poliéster, en donde un tamaño de partícula de 2 µm o menos, preferiblemente 500 nm o menos, puede incorporarse en el poliéster sin producir alteración del color. En esa aplicación, las partículas de carbono son cocatalizadores en reacciones de transesterificación del poliéster. Las partículas de carbono se muelen antes de su uso en la formulación de poliéster con el fin de reducir el tamaño de partícula. Las propiedades físicas de las mezclas resultantes no se dan a conocer, ni la presencia de ningún defecto estructural o defecto visual aparte de la alteración del color.

La inclusión de carbono activado con ciclodextrina se encuentra en otras composiciones de la técnica anterior. Por ejemplo, Nakazima, patente estadounidense n.º 5.001.176 dan a conocer composiciones de poliolefina que tienen una ciclodextrina y un compuesto de tipo dibencilidensorbitol. Se menciona el negro de carbono como aditivo opcional, pero no se reivindica. Andrews *et al.*, patente estadounidense n.º 6.790.499 dan a conocer una composición de poliéster que tiene un alcohol polihidroxilado, que puede ser una ciclodextrina. Eisenhart *et al.*, patente estadounidense n.º 5.137.571 dan a conocer el uso de ciclodextrina como unida reversiblemente a polímeros solubles en agua con el fin de viscosificar reversiblemente sistemas acuosos. Se da a conocer una formulación que tiene negro de carbono, pero no se reivindica. Nakamura *et al.*, patente estadounidense n.º 5.854.320 dan a conocer una composición de tinta que contiene ciclodextrina. Se da a conocer negro de carbono en la memoria descriptiva como un pigmento para una formulación de tinta negra. De manera similar, Miyamoto *et al.*, patente estadounidense n.º 6.827.767 y Suzuki *et al.*, patente estadounidense n.º 6.849.111 dan a conocer formulaciones de tinta que tienen ciclodextrina y negro de carbono como colorante. Woo *et al.*, patente estadounidense n.º 6.833.342 dan a conocer una composición de desodorante no polimérico que tiene ciclodextrina, útil para aplicaciones de limpieza de alfombras. Se da a conocer el carbono en una larga lista de posibles aditivos opcionales, pero no se reivindica.

### Breve discusión de la invención

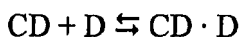
Se ha encontrado una clase única de aditivos para combinarse con polímeros que pueden actuar impidiendo la absorción, generación de, formación de o eliminando compuestos orgánicos no deseables de los materiales de polímero. Alternativamente, el aditivo puede actuar como capa de barrera impidiendo la difusión de moléculas orgánicas pequeñas a través de una matriz de polímero. Finalmente, el aditivo puede eliminar los subproductos del procesamiento térmico, en donde la degradación de materiales puede dar como resultado COV de molécula pequeña no deseables.

Se ha encontrado que la combinación de ciclodextrina sustituida y partículas de carbono activado es una composición de aditivos deseable para su inclusión en diversas matrices de polímero. Sorprendentemente, la inclusión de partículas de carbono es altamente beneficiosa, aun cuando esté presente a concentraciones muy bajas, cuando se añaden junto con ciclodextrina sustituida para ayudar en y mejorar las propiedades de eliminación de la ciclodextrina aumentando la cantidad de ciclodextrina libre de un complejo. Usando bajas concentraciones de partículas pequeñas de carbono activado, se ha encontrado que las propiedades de dispersión de la luz asociadas con el carbono no se observan incluso para aplicaciones que requieren un producto terminado transparente e incoloro. Además, usando bajas concentraciones de carbono activado de tamaño de partícula pequeño, no se cambian significativamente las propiedades físicas de los artículos terminados que tienen tanto ciclodextrina sustituida como partículas de carbono; la matriz de polímero tiene sustancialmente la misma resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura, etc. que el polímero sin las partículas de carbono.

El carbono activado complementa las propiedades de eliminación de la ciclodextrina sustituida, potenciando la eliminación de compuestos orgánicos tales como ácidos orgánicos además de las propiedades de eliminación de aldehídos del compuesto de ciclodextrina. La eliminación de ácidos orgánicos es particularmente beneficiosa porque en el procesamiento térmico posterior de polímeros que contienen ciclodextrina, los ácidos orgánicos (por ejemplo, fórmico, acético y propanoico) pueden deshidratar las unidades de α-D-glucopiranososa dentro del anillo de ciclodextrina provocando un color amarillento. Los ácidos orgánicos son una impureza común en muchas resinas de calidad industrial, lo que suponía anteriormente un problema cuando se introdujeron deseablemente las propiedades de eliminación de la ciclodextrina en un artículo termoplástico. Este problema se obvia por las propiedades de eliminación de ácidos de los aditivos de polímero de la presente invención. Además, la eliminación de aldehídos

aumenta por sí misma cuando se incorporan tanto compuesto de ciclodextrina como carbono activado en una matriz de polímero en comparación con la eliminación de aldehído mediante el compuesto de ciclodextrina solo.

La fuerza impulsora para la inclusión es principalmente la sustitución de la interacción polar-apolar entre la cavidad de CD apolar y el agua polar, o un posible compuesto químico huésped apolar y agua. La fuerza impulsora para la inclusión es también interacciones apolar-apolar entre el huésped y la cavidad de CD. Aunque este equilibrio inicial para formar el complejo es muy rápido (a menudo en el plazo de minutos), el equilibrio final puede tardar mucho más tiempo en alcanzarse. Se establece un equilibrio entre especies disociadas y asociadas, y se expresa mediante la constante de estabilidad del complejo,  $K_a$



$$K_{1:1} = \frac{[CD \cdot D]}{[CD][D]}$$

El huésped puede desplazarse desde la cavidad de CD en determinadas condiciones y la disociación del complejo de inclusión es un proceso relativamente rápido. Un tamaño de poro de ciclodextrina diferente y la modificación del derivado permite algo de control del equilibrio del complejo. Si el huésped desplazado no puede encontrar moléculas de CD para volver a formar el complejo, el compuesto químico huésped puede existir en el volumen libre de la matriz de polímero. Debido a que el equilibrio es dinámico, crea además una oportunidad para que el carbono activado elimine contaminantes residuales de la resina desplazando el equilibrio hacia la derecha. La concentración de contaminantes típica en la matriz de polímero se encuentra en las partes por millón bajas o partes por billón altas, lo que favorece y desplaza el equilibrio hacia la derecha.

Las composiciones de aditivo de la invención comprenden, en su forma más sencilla, una ciclodextrina sustituida y una partícula de carbono activado en las que la ciclodextrina sustituida está sustancialmente libre de un compuesto en el poro central del anillo de ciclodextrina y en las que la composición comprende de aproximadamente 2 a 40.000 partes en peso de ciclodextrina por cada parte en peso de partículas de carbono activado. Las composiciones de aditivo pueden formarse añadiendo carbono a ciclodextrina; la adición se realiza o bien mediante combinación en seco o bien en un disolvente. El procedimiento de fabricación y aplicación específicos dictarán el disolvente específico. La ciclodextrina sustituida puede ser una  $\alpha$ -,  $\beta$ -, o  $\gamma$ -ciclodextrina o una mezcla de las mismas. Preferiblemente, el compuesto de ciclodextrina utilizado en la tecnología de la invención implica una  $\beta$ - o  $\alpha$ -ciclodextrina sustituida. Preferiblemente, el sustituyente en la ciclodextrina es metilo o acetilo. Se describen materiales de ciclodextrina preferidos y su uso en matrices de polímero en Wood *et al.*, patentes estadounidenses n.<sup>os</sup> 5.837.339; 5.882.565; 5.883.161; y 6.136.354; 6.709.746; 6.878.457; 6.974.603; y 7.018.712.

Otra composición preferida comprende ciclodextrina sustituida incorporada de manera integral en la estructura principal de un polímero o colgante sobre un polímero. Los ejemplos no limitativos de tales materiales incluyen Wood, *et al.*, patente estadounidense n.º 7.166.671 que dan a conocer una reacción de injerto en la que se hace reaccionar ciclodextrina con, por ejemplo, grupos anhídrido maleico presentes a lo largo de la estructura principal de poliolefina. Iwao *et al.*, documento JP 59227906 describen la reacción de una ciclodextrina funcionalizada con un material que contiene grupo éster carboxílico de alto peso molecular. Masanobu, documento JP 05051402 describe la reacción de ciclodextrina con un halógeno que contiene u otros compuestos reactivos para formar un copolímero de ciclodextrina. Sidhu, *et al.*, documento WO 93/05084 dan a conocer un polímero de adición que contiene ciclodextrina, en el que la ciclodextrina se hace reaccionar como acrilato de  $\beta$ -ciclodextrina, entre otros. Szejtli, *et al.*, patentes estadounidenses n.<sup>os</sup> 4.547.572 y 4.274.985 dan a conocer diversos copolímeros de ciclodextrina, incluyendo copolímeros con epiclorohidrina, celulosa que tiene grupos ciclodextrina colgantes unidos por medio de polímeros de óxido de alquileo que contienen ciclodextrina, y copolímeros de poli(alcohol vinílico). Y Rohrbach, documento EP 0454910A1 da a conocer la reacción de reticulación de poliisocianatos con ciclodextrinas. La presente invención contempla el uso de cualquiera de estos polímeros conjuntamente con carbono activado para su incorporación en composiciones, mezclas maestras y artículos finales de la invención usando cualquiera de los procedimientos descritos en el presente documento así como técnicas que se conocen en la técnica de procesamiento de polímeros. Se describe también en el presente documento una ciclodextrina unida a la superficie de un artículo recubriendo el artículo con ciclodextrina y sometiendo el artículo recubierto a un haz de electrones. Este procedimiento se describe en Yahiaoui *et al.*, patente estadounidense n.º 6.613.703. Se describe también en el presente documento el tratamiento de artículos recubiertos con ciclodextrina conjuntamente con carbono activado para el tratamiento con haz de electrones de artículos finales de la invención.

La ciclodextrina sustituida puede disolverse en disolvente de manera que la concentración de compuesto de ciclodextrina sea de desde aproximadamente el 1,8 hasta aproximadamente el 60% en peso. La disolución se pone en contacto entonces con carbono activado de manera que la concentración de carbono sea de desde aproximadamente el 0,001 hasta aproximadamente el 1,0% en peso. Preferiblemente, el carbono tiene un pH en agua de desde aproximadamente 6 hasta 10 para evitar el amarilleamiento de las matrices de polímero en las que se incorporan las partículas. La razón de carbono con respecto a ciclodextrina sustituida es de 1:2 a 1:40.000. La

ciclodextrina sustituida y el carbono son mutuamente excluyentes y no parece que penetren sustancialmente en el espacio o poro interior de la ciclodextrina o dentro de la naturaleza porosa de la partícula de carbono.

5 La disolución puede filtrarse además usando tamaños de poro de aproximadamente 10 nm a aproximadamente 100 µm. Usando estos medios para controlar el tamaño de partícula, el carbono activado no altera el color de la matriz de polímero, una propiedad comúnmente asociada con carbono como material de carga. Alternativamente, la disolución puede centrifugarse a de aproximadamente 500 a aproximadamente 1000 rpm para eliminar partículas más grandes. Tras la adición del disolvente y la filtración o centrifugación, las composiciones de aditivo pueden secarse antes de incorporar la composición de aditivo a una mezcla maestra o artículo final de la presente invención.

10 En algunas realizaciones de la presente invención, no se emplean disolventes y no se realiza filtración en las composiciones de aditivo. En estas realizaciones, puede mezclarse un polvo que comprende la ciclodextrina sustituida y carbono. La combinación de polvo resultante puede añadirse directamente a un aparato de extrusión, en donde puede combinarse para dar un polímero termoplástico. Es una ventaja de estas realizaciones que no es necesario adoptar molienda especial u otras preparaciones con el fin de proporcionar los pequeños tamaños de partícula de carbono requeridos para impedir que acaben partículas grandes, visibles en los artículos finales de la invención. Debido a la alta cizalladura que se encuentra en una extrusora, especialmente cuando se emplea extrusión de doble husillo, puede emplearse carbono con un tamaño de partícula promedio de hasta 100 µm como aditivo. Tras la incorporación mediante extrusión, el tamaño de partícula final será de 10 µm o menos.

20 Las composiciones de aditivo también pueden dispersarse o disolverse en un aceite con el fin de suministrar la composición de aditivo a una mezcla maestra o un artículo final de la invención. Los aceites adecuados incluyen polialfaolefina, aceites diluyentes parafínicos, aromáticos o nafténicos así como aceites a base de silicona. Tales materiales pueden elegirse para plastificar la matriz de polímero pero deben funcionar para administrar al menos adecuadamente la composición de aditivo a una matriz de polímero o bien en una única fase, es decir, una disolución, o bien más de una fase, es decir, una dispersión o una emulsión.

25 En algunas realizaciones de la presente invención, puede formarse una mezcla maestra que tiene una alta concentración de ciclodextrina sustituida y carbono en una resina termoplástica. La mezcla maestra puede almacenarse ventajosamente y usarse en un procedimiento posterior mediante el cual la mezcla maestra se añade a una resina de polímero que no tiene ciclodextrina o carbono. Preferiblemente la adición está a una razón de mezcla maestra con respecto a resina de 1:1 a aproximadamente 1:40, y se adapta ventajosamente para llegar a una concentración final deseable de ciclodextrina y carbono que depende de la aplicación seleccionada como objetivo. 30 La mezcla maestra puede prepararse mediante la adición de una composición de aditivo de la invención a una resina termoplástica en una extrusora. La composición de aditivo puede suministrarse como un polvo o en aceite. Tras la combinación, la resina de mezcla maestra termoplástica tratada se granula preferiblemente por facilidad de almacenamiento. La mezcla maestra puede prepararse también mediante recubrimiento de superficie de astillas o gránulos de una resina termoplástica con una disolución que tiene ciclodextrina y carbono y aplicando la disolución usando diversos aparatos de recubrimiento por pulverización conocidos en la técnica de recubrimiento de semillas (por ejemplo, lechos fluidizados, lechos fluidizados giratorios, disco rotatorio y tambor de rotación) y secando los gránulos para proporcionar una astilla o gránulo con la superficie tratada. 35

40 Mezclas maestras de la presente invención contienen ciclodextrina sustituida a de aproximadamente 100 a aproximadamente 150.000 partes en peso por un millón de partes en peso de la composición de mezcla maestra, más preferiblemente de aproximadamente 100 a aproximadamente 80.000 partes en peso por un millón de partes en peso de la composición de mezcla maestra. Las mezclas maestras contienen partículas de carbono a de aproximadamente 0,005 a aproximadamente 5000 partes en peso por un millón de partes en peso de la composición de mezcla maestra, más preferiblemente de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 2000 partes en peso por un millón de partes en peso de la composición de mezcla maestra. La razón de partículas de carbono con respecto a 45 grupos ciclodextrina sustituida en las mezclas maestras de la invención es de 1:2 a 1:40.000.

Pueden formarse artículos que tienen ciclodextrina sustituida y carbono combinando mezclas maestras que tienen una proporción relativamente alta de ciclodextrina y carbono con resina termoplástica no tratada, y formando un artículo a partir de la combinación. Alternativamente, puede fabricarse un artículo mediante combinación por extrusión de una composición de aditivo de la invención para dar una resina termoplástica a la concentración deseada. Pueden formarse artículos de la invención usando cualquier técnica empleada comúnmente. El procesamiento térmico es el método preferido para formar artículos de la invención. El procesamiento térmico puede llevarse a cabo mediante extrusión, coextrusión, extrusión de perfiles, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por soplado e inyección, electrocentrifugación; unión por hilatura, soplado en fusión, orientación uniaxial o biaxial, o combinaciones de los mismos. 50

55 Pueden incorporarse materiales adicionales en composiciones que contienen ciclodextrina sustituida más partículas de carbono. Estos materiales pueden incorporarse en una composición de aditivo, una mezcla maestra o un artículo final de la presente invención, dependiendo de la facilidad de incorporación y eficacia. Algunos ejemplos no



limitativos de materiales adicionales que pueden incorporarse incluyen tintes, pigmentos, antioxidantes, estabilizadores de UV, estabilizadores térmicos, bactericidas, fungicidas, fragancias, plastificantes o espesantes. Estos materiales pueden incorporarse en una matriz de polímero de la invención usando cualquier medio conocido por el experto en la técnica.

5 Preferiblemente, los artículos terminados de la invención tienen 2000 ppm o menos de carbono activado, más preferiblemente de aproximadamente 0,001 a aproximadamente 500 ppm, y lo más preferiblemente de 0,05 a 100 ppm de partículas de carbono activado basándose en el peso del artículo. Preferiblemente, los artículos terminados de la invención tienen de aproximadamente 10 a aproximadamente 50.000 ppm de ciclodextrina sustituida, preferiblemente de 100 a 25.000 ppm de ciclodextrina sustituida basándose en el peso del artículo terminado. La razón de partículas de carbono con respecto a grupos ciclodextrina sustituida en los artículos de la invención es de 1:2 a 1:40.000.

15 Notablemente, las partículas de carbono activado de la invención pueden oscilar en tamaño entre 10 nm y 100 micrómetros en la composición de aditivo o las composiciones de mezcla maestra. Se contempla que muchas realizaciones de la invención emplearán procesamiento por extrusión de las matrices de polímero que tienen las composiciones de aditivo de la invención; cuando esto es cierto, el tamaño de partícula del carbono en la composición de aditivo o la mezcla maestra puede ser relativamente grande, por ejemplo, 100 micrómetros. Se contempla que el procesamiento por extrusión de polímeros que tienen las composiciones de aditivo de la invención provoca que partículas grandes de carbono se trituren hasta tamaños más pequeños debido al mezclado, la cizalladura y el amasamiento físicos que tiene lugar en una operación de extrusión típica, especialmente extrusión de doble husillo. Por tanto, el tamaño de partícula de carbono en o bien la composición de aditivo o bien en la mezcla maestra puede estar en la parte superior del intervalo de 10 nm a 100 micrómetros.

20 En los artículos finales de la invención, sin embargo, es preferible que el tamaño de partícula del carbono activado sea de no más de 1 micrómetro, preferiblemente de 10 nm a 1 micrómetro, más preferiblemente de 10 nm a 750 nm, todavía más preferiblemente de 10 nm a 500 nm, todavía más preferiblemente de 10 nm a 350 nm, todavía más preferiblemente de 10 nm a 250 nm, y lo más preferiblemente de 10 nm a 100 nm. Tales partículas de carbono proporcionan un volumen de poro suficiente como para actuar eficazmente junto con ciclodextrina sustituida para eliminar compuestos no deseables de matrices de polímero al tiempo que tienen un tamaño de partícula suficientemente pequeño como para que el usuario de un artículo final no detecte un tono gris ni vea partículas individuales.

30 Los artículos finales de la invención pueden prepararse usando una variedad de técnicas. En algunas realizaciones, los artículos finales pueden formarse añadiendo la composición de aditivo de la invención directamente a un polímero no tratado, y combinando los dos componentes antes de formar el artículo final. La composición de aditivo puede suministrarse a la matriz de polímero en un disolvente o mediante combinación en estado fundido, por ejemplo, en una extrusora. Las composiciones de aditivo pueden añadirse a la matriz de polímero como un polvo, en un disolvente, o en aceite. Puede usarse aceite de manera beneficiosa para suministrar la composición de aditivo a la matriz de polímero en combinación en estado fundido, por ejemplo, como plastificante. El suministro de la composición de aditivo en un disolvente se usa lo más preferiblemente cuando se contempla la combinación en disolvente del polímero y la composición de aditivo. La combinación se lleva a cabo lo más preferiblemente usando una extrusora de doble husillo para lograr una composición de artículo final combinada de manera uniforme.

40 Los artículos finales de la invención se preparan preferiblemente mediante combinación en estado fundido de astillas poliméricas tratadas y no tratadas, en el que astillas poliméricas tratadas son materiales de mezcla maestra tal como se describió anteriormente. Por tanto, una astilla de mezcla maestra que tiene niveles altos relativos de ciclodextrina sustituida y carbono puede combinarse en estado fundido con una segunda astilla que no tiene nada de la composición de aditivo, a una razón tal que se alcanzan los niveles deseados de ciclodextrina y carbono tras combinarse los dos materiales entre sí. La astilla de mezcla maestra puede haberse procesado en estado fundido para combinar las composiciones de aditivo de la invención en la misma, o la astilla de mezcla maestra puede recubrirse en la superficie con la composición de aditivo. La combinación en estado fundido puede llevarse a cabo usando cualquier técnica de combinación en estado fundido convencional, aunque es preferible emplear extrusión de doble husillo para lograr un artículo final combinado de manera uniforme.

50 Tras la combinación en la composición de aditivo, los artículos finales de la invención se forman usando cualquier técnica conocida para conformar y formar una composición polimérica. Por ejemplo, puede llevarse a cabo soplado en fusión de las composiciones para formar una fibra. Pueden usarse otras técnicas para formar fibras, tales como electrocentrifugación; unión por hilatura, soplado en fusión, o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, las fibras pueden formarse como fibras de dos componentes, en las que al menos un componente comprende ciclodextrina y partículas de carbono activado.

Durante las operaciones de extrusión en las que se incluye la composición de aditivo de la invención, el compuesto de ciclodextrina sustituida y carbono activado se mezcla con el polímero fundido a alta temperatura durante un tiempo de residencia de endurecimiento. A la temperatura de la extrusión en estado fundido, el compuesto de

ciclodextrina sustituida reacciona con, se completa o se asocia con los residuos de catalizador metálico e impide la producción de compuestos orgánicos reactivos generados de manera catalítica, incluyendo materiales de aldehído tales como acetaldehído. El carbono activado proporciona un medio adicional de eliminación de compuestos orgánicos residuales, tanto en el estado fundido como tras enfriarse el artículo formado.

5 Sorprendentemente, el carbono activado puede incluirse con el compuesto de ciclodextrina sustituida y posteriormente procesarse en estado fundido para proporcionar un artículo de poliéster moldeado claro e incoloro, es decir, libre de color gris comúnmente asociado con carbono activado. El compuesto de ciclodextrina sustituida y el carbono activado también pueden reaccionar con y/o eliminar materiales reactivos volátiles tales como acetaldehído o ácidos orgánicos que están presentes en la resina o que se forman durante el procesamiento en  
10 estado fundido. Se selecciona un tiempo de residencia de moldeo por soplado o preforma que da como resultado una reducción de la concentración de aldehído eficaz pero sin degradación de ciclodextrina o polímero. Una reducción de este tipo en la concentración de aldehído reduce o elimina los malos olores y malos sabores principales en el polímero termoplástico.

15 También sorprendentemente, se ha encontrado que la inclusión de partículas de carbono activado, cuando se arrastran en la matriz de polímero de la manera descrita en el presente documento, no da como resultado ningún efecto perjudicial con respecto a las propiedades físicas de la matriz polimérica tal como resistencia a la explosión, alargamiento o tensión en la rotura.

El artículo final puede ser una preforma que posteriormente se moldea para formar un artículo final. Tal procesamiento se lleva a cabo preferiblemente cuando el artículo final es una conformación tridimensional tal como  
20 una botella, un tapón, un cierre o un recipiente formado a partir de un poliéster. El artículo final también puede ser un elemento grueso que posteriormente se estira para formar una película delgada, tal como mediante estiramiento uniaxial o biaxial para formar una película delgada a partir de una película gruesa.

Los artículos finales de la invención pueden estar en cualquier forma en la que puede usarse un polímero. Por tanto, el artículo final de la invención puede ser una entidad por sí mismo, tal como un filtro no tejido, una botella o un  
25 panel de ventana. Alternativamente, el artículo final puede ser una parte de una construcción global, por ejemplo, una cubierta no tejida para un artículo absorbente, una única capa en una construcción de película de múltiples capas, o un recubrimiento de superficie sobre un artículo grande.

Los ejemplos no limitativos de artículos finales incluyen un recipiente, un cierre, una película, una película coextruida, una lámina, un revestimiento, un elemento semirrígido, un elemento rígido, un elemento conformado, un  
30 elemento moldeado, un elemento estampado, un elemento poroso, una fibra, un hilo, un material textil no tejido, un material textil tejido, un recubrimiento sobre un artículo, una capa fina sobre la parte superior de un artículo, una capa gruesa sobre la parte superior de un artículo, una capa de barrera, un artículo moldeado por inyección, un artículo moldeado por soplado, un artículo rotomoldeado, gránulos de mezcla maestra, una espuma de células abiertas, una espuma de células cerradas, un artículo adhesivo, un artículo absorbente, o una porción o una  
35 combinación de los mismos.

Un primer aspecto de la invención comprende una mezcla de ciclodextrina y partículas de carbono como composiciones de aditivo. La ciclodextrina puede ser  $\alpha$ ,  $\beta$  o  $\gamma$ -ciclodextrina. La ciclodextrina se sustituye con un sustituyente tal como metilo o acetilo, o se une adicionalmente de manera covalente a un polímero. Cuando se une covalentemente a un polímero, la ciclodextrina sustituida puede ser integral con respecto a la estructura principal de  
40 polímero, tal como haciendo reaccionar dos grupos hidroxilo de ciclodextrina sustituida con un diisocianato para formar un poliuretano, o condensando ciclodextrina sustituida con un diácido para formar un poliéster. Alternativamente, la ciclodextrina sustituida puede injertarse de manera colgante en el polímero, tal como haciendo reaccionar un grupo hidroxilo de la ciclodextrina sustituida con un grupo glicidilo o un grupo anhídrido presente en la estructura principal de polímero. La composición de aditivo puede ser en forma de polvo o puede ser en disolvente o  
45 en un aceite.

Un segundo aspecto de la invención es un método de preparación de las composiciones de aditivo de la invención. El método puede implicar simplemente combinar los dos materiales, combinarlos en disolvente, combinarlos en disolvente seguido por filtración y opcionalmente eliminar el disolvente tras la filtración, o combinación por extrusión de la ciclodextrina sustituida y el carbono con un polímero reactivo para injertar la ciclodextrina sustituida en la  
50 estructura principal de polímero.

Un tercer aspecto de la invención es un gránulo o astilla de mezcla maestra que tiene un material de poliéster termoplástico y un nivel relativamente concentrado de ciclodextrina sustituida y carbono. Estas mezclas maestras de alta concentración se usan posteriormente en la fabricación de un artículo final. El gránulo o astilla de mezcla maestra puede comprender una capa recubierta de la composición de aditivo de la invención en la que la  
55 composición de aditivo reside sustancialmente en el exterior del gránulo o astilla. Alternativamente, el gránulo o astilla puede ser el resultado de la combinación en estado fundido, tal como en una extrusora, para incorporar la

ciclodextrina sustituida y el carbono. En estas realizaciones la composición de aditivo estará sustancialmente dispersada por todo el gránulo o astilla termoplástico.

5 Un cuarto aspecto de la invención es un método de fabricación de los gránulos o astillas de mezcla maestra. Pueden fabricarse recubriendo y secando gránulos o astillas termoplásticos preformados. O los gránulos o astillas de mezcla maestra pueden combinarse en estado fundido, como en una prensa extrusora. En este último caso, el método de formación de mezclas maestras también puede dar como resultado el injerto covalente de ciclodextrina sustituida con un polímero termoplástico que tiene un sitio reactivo para el injerto, tal como un anhídrido, cloruro o grupo epoxi colgante en la cadena de polímero.

10 Un cuarto aspecto de la invención comprende un recipiente para bebidas termoplástico que tiene la propiedad de eliminación de catalizador de metal y una propiedad de barrera frente a compuestos orgánicos volátiles que resulta de la fabricación del recipiente para bebidas a partir de la preforma de la invención.

15 Un quinto aspecto de la invención comprende un artículo final que comprende los niveles de punto final deseados de tanto carbono como ciclodextrina, en el que la ciclodextrina o bien está sustituida con uno o más restos, o bien está unida adicionalmente de manera covalente a un polímero. Además, en el artículo final, tamaño de partícula de carbono es preferiblemente de no más de 500 nm con el fin de garantizar que las partículas no sean visibles en una matriz de polímero blanca o clara, mientras que en una mezcla maestra o composición de aditivo no es deseable tener tamaños de partícula más grandes. Se prevé una amplia gama de artículos finales, limitada sólo por los límites de todas las conformaciones generalmente útiles de polímeros termoplásticos conocidos en la técnica.

20 Un sexto aspecto de la invención es un método de fabricación del artículo final que tiene los niveles de punto final y tamaños de partícula deseados de carbono y ciclodextrina sustituida. Generalmente, pueden emplearse métodos de procesamiento conocidos en la técnica. Los artículos finales pueden fabricarse combinando gránulos o astillas de mezcla maestra con una proporción de gránulos o astillas de polímero termoplástico en un procedimiento de combinación térmica tal como extrusión. También puede fabricarse combinando las composiciones de aditivo de la invención directamente para dar un polímero fundido, tal como mediante adición durante extrusión. En esta última aplicación, la composición de aditivo puede introducirse como un polvo o en aceite. En una etapa final, los artículos finales se forman para dar una conformación final. Tal formación está limitada sólo por la técnica conocida para conformar polímeros. Fibras finas y vigas en I pueden ser artículos finales de la presente invención, como también muchos artículos entre medias.

30 En los aspectos quinto y sexto de la invención, el uso del material de ciclodextrina sustituida purificado que tiene partículas de carbono activado arrastradas puede dar como resultado una matriz de polímero sustancialmente incolora que tiene poco o nada de material orgánico que produce malos olores o malos sabores en el material alimenticio dentro de un recipiente formado a partir del polímero. Además, la matriz de poliéster no padece defectos estructurales del tipo que surge a menudo cuando se incorporan partículas en una matriz de polímero que se somete posteriormente a alta deformación, tal como orientación biaxial o moldeo por soplado. Además, las propiedades de barrera y eliminación conferidas por el uso de un compuesto de ciclodextrina sustituida conjuntamente con partículas de carbono activado son superiores a las encontradas en la técnica anterior.

### Breve descripción de los dibujos

La figura 1 es un diagrama esquemático de anillos de ciclodextrina, que muestra los tamaños de poro de  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrina.

40 La figura 2 es una vista lateral de un recipiente para bebidas carbonatadas de dos litros sustancialmente transparente que comprende una composición de la invención.

La figura 3 es una almohadilla para alimentos absorbente que tiene al menos una capa que comprende una composición de la invención.

45 La figura 4 es un diagrama que muestra un tanque de combustible construido de capas termoplásticas, en el que al menos una capa comprende una composición de la invención.

La figura 5 es una distribución de partículas de carbono en disolución de metil- $\beta$ -ciclodextrina al 35% en peso centrifugada a 750 rpm durante 30 minutos.

La figura 6 es una distribución de partículas de carbono en aceite Emery 3004 centrifugado a 750 rpm durante 30 minutos.

50 La figura 7 es un cromatograma de espacio de cabeza SPME de cromatógrafo de gases de una disolución de metil- $\beta$ -ciclodextrina al 35% en peso, secada para eliminar el agua, y calentada hasta 290°C durante 2 minutos.

La figura 8 es un cromatograma de espacio de cabeza SPME de cromatógrafo de gases de una disolución de metil-β-ciclodextrina al 35% en peso que contiene carbono activado al 0,1% en peso basándose en el peso de ciclodextrina, secada para eliminar el agua, y luego calentada hasta 290°C durante 2 minutos.

5 La figura 9 es un barrido a longitud de onda visible de poliéster moldeado por inyección que contiene 750 ppm de metil-β-ciclodextrina, y poliéster moldeado por inyección que contiene 750 ppm de metil-β-ciclodextrina con 1,5 ppm de carbono activado de coco.

### Discusión detallada de la invención

10 Se ha encontrado que las propiedades de eliminación de muchos materiales poliméricos pueden mejorarse sustancialmente usando un compuesto de ciclodextrina sustituida conjuntamente con una cantidad de carbono activado a una concentración que puede impedir la formación de un material orgánico tal como un aldehído, o eliminar el material orgánico formado. Se ha encontrado además que se prefiere el uso de un material de ciclodextrina sustituida purificado y un carbono lavado con ácido para el procesamiento de poliéster. Se ha encontrado además que se prefiere un intervalo de concentración de compuesto de ciclodextrina sustituida en disolución para el contacto con carbono activado. Se ha encontrado además que un grado de sustitución, una concentración de ciclodextrina sustituida, un tamaño de partícula de carbono activado, una concentración de partículas de carbono activado y condiciones de procesamiento preferidas produce una matriz de poliéster de alta calidad. Se ha encontrado que la combinación de un material de ciclodextrina modificado y partículas de carbono activado a partir del procedimiento de purificación mencionado anteriormente con la matriz de polímero proporciona propiedades de compuesto orgánico reactivo mejoradas y una tendencia reducida a liberar residuo de polímero (por ejemplo, acetaldehído).

#### Materiales poliméricos

25 En general, pueden usarse resinas termoplásticas con las composiciones de aditivo de la invención, en las que la compatibilidad de la ciclodextrina sustituida y el carbono con la matriz de polímero es el factor limitante. Los ejemplos no limitativos de termoplásticos útiles incluyen poliamidas, policarbonatos, poliuretanos, poliéteres, policetonas, poliestireno, poliacrilatos, poli(óxido de fenileno), poli(cloruro de vinilo), o copolímeros o combinaciones de los mismos. Más preferiblemente, el polímero termoplástico es una poliolefina o un poliéster.

30 Las poliolefinas que son industrialmente útiles incluyen polietileno, polipropileno, y copolímeros de los mismos con diversos monómeros incluyendo otras olefinas tales como 1-buteno, 1-hexeno, 1-octeno, y similares, o copolímeros con otros monómeros útiles tales como acetato de vinilo, cloruro de vinilo, fluoruro de vinilideno, acrilatos, metacrilatos, y similares. Cualquier monómero funcional de vinilo puede copolimerizarse con etileno o propileno para proporcionar un copolímero de olefina útil.

35 Se producen poliésteres adecuados a partir de la reacción de un componente de diácido o diéster que comprende al menos el 60 por ciento en moles de ácido tereftálico (TA) o tereftalato de dialquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, preferiblemente al menos el 75 por ciento en moles, y más preferiblemente al menos el 85 por ciento en moles; y un componente de diol que comprende al menos el 60 por ciento en moles de etilenglicol (EG), preferiblemente al menos el 75 por ciento en moles, y más preferiblemente al menos el 85 por ciento en moles. También se prefiere que el componente de diácido sea TA, o el componente de tereftalato de dialquilo sea tereftalato de dimetilo (DMT), y el componente de diol sea EG. El porcentaje en moles para todos los componentes de diácidos/tereftalato de dialquilo asciende al 100 por ciento en moles, y el porcentaje en moles de todos los componentes de diol ascienden al 100 por ciento en moles.

40 Alternativamente, se producen poliésteres adecuados a partir de la reacción de un componente de diácido o diéster que comprende al menos el 60 por ciento en moles de ácido 2,6-naftalenodicarboxílico (NDA) o naftalato de alquilo C<sub>1</sub> - C<sub>4</sub>, preferiblemente al menos el 75 por ciento en moles, y más preferiblemente al menos el 85 por ciento en moles; y un componente de diol que comprende al menos el 60 por ciento en moles de etilenglicol (EG), preferiblemente al menos el 75 por ciento en moles, y más preferiblemente al menos el 85 por ciento en moles.

45 Cuando los componentes de poliéster se modifican mediante uno o más componentes de diol distintos de EG, pueden seleccionarse componentes de diol adecuados del poliéster descrito de 1,4-ciclohexanodimetanol; 1,2-propanodiol; 1,3-propanodiol; 1,4-butanodiol; 2,2-dimetil-1,3-propanodiol; 1,6-hexanodiol; 1,2-ciclohexanodiol; 1,4-ciclohexanodiol; 1,2-ciclohexanodimetanol; 1,3-ciclohexanodimetanol; y dioles que contienen uno o más átomos de oxígeno en la cadena, por ejemplo, dietilenglicol, trietilenglicol, dipropilenglicol, tripropilenglicol o mezclas de estos y similares. En general, estos dioles contienen de 2 a 18, y preferiblemente de 2 a 8 átomos de carbono. Pueden emplearse dioles cicloalifáticos en su configuración cis o trans o como mezclas de ambas formas.

50 Cuando los componentes de poliéster se modifican mediante uno o más componentes de ácido distintos de TA, pueden seleccionarse componentes de ácido adecuados de los poliésteres lineales de la clase de ácido isoftálico;

ácido 1,4-ciclohexanodicarboxílico; ácido 1,3-ciclohexanodicarboxílico; ácido succínico; ácido glutárico; ácido adípico; ácido sebácico; ácido 1,12-dodecanodioico; ácido 2,6-naftalenodicarboxílico; ácido 2,7-naftalenodicarboxílico, ácido *t*-estilbenodicarboxílico, ácido 4,4'-bibenzoico, o mezclas de estos o sus equivalentes de anhídrido, y similares. En el caso de naftalato de polietileno, puede usarse ácido 2,6-naftalenodicarboxílico en lugar del ácido tereftálico enumerado anteriormente.

Un polímero a base de PET típico para la industria de recipientes para bebidas tiene aproximadamente el 97 por ciento en moles de PET y el 3 por ciento en moles de isoftalato, por tanto, es el copolímero de poli(tereftalato de etileno)/isofalato. En la preparación de polímero, a menudo se prefiere usar un derivado de ácido funcional del mismo tal como éster dimetílico, dietílico o dipropílico de un ácido dicarboxílico. Los anhídridos o haluros de ácido es estos ácidos también pueden emplearse cuando sea práctico. Estos modificadores de ácido retardan generalmente la velocidad de cristalización en comparación con ácido tereftálico.

La producción convencional de poli(tereftalato de etileno) se conoce bien en la técnica y comprende hacer reaccionar ácido tereftálico (TA) (o tereftalato de dimetilo - DMT) con etilenglicol (EG) a una temperatura de aproximadamente 200 a 250°C formando monómero y agua (monómero y metanol, cuando se usa DMT). Debido a que la reacción es reversible, el agua (o metanol) se retira de manera continua, dirigiendo de ese modo la reacción a la producción de monómero. El monómero comprende principalmente BHET (tereftalato de bishidroxi-etileno), algo de MHET (tereftalato de monohidroxi-etileno), y otros productos oligoméricos y pequeñas cantidades de materiales de partida sin reaccionar. Posteriormente, el BHET y MHET experimentan una reacción de policondensación para formar el polímero. Durante la reacción del TA y EG no es necesario que esté presente un catalizador. Durante la reacción de DMT y EG se requiere el empleo de un catalizador de intercambio de éster. Los catalizadores de intercambio de éster adecuados incluyen compuestos que contienen cobalto (Co), zinc (Zn), manganeso (Mn) y magnesio (Mg), por nombrar unos cuantos. Generalmente, durante la reacción de policondensación el catalizador preferido es antimonio en forma de una sal o compuesto de antimonio. A menudo una resina de PET de calidad para botellas, durante la fabricación, se calienta bajo una atmósfera ambiental inerte para promover la polimerización adicional en la resina o se procesa como una resina de SSP. Normalmente la resina de PET de calidad para botellas tiene una viscosidad intrínseca (VI) de aproximadamente 0,70 a aproximadamente 0,85 dl/g.

Ciclodextrina

Las disoluciones y los materiales termoplásticos de la invención contienen un compuesto de ciclodextrina que tiene un grupo sustituyente, preferiblemente en un átomo de carbono primario. Se ha mostrado que tales materiales de ciclodextrina son compatibles con materiales de políester termoplástico en las propiedades de barrera y eliminación. El material de ciclodextrina puede añadirse al termoplástico y, durante el procesamiento en estado fundido, proporcionar propiedades de eliminación y propiedades de barrera en la preforma y en el recipiente para bebidas final. Los materiales de ciclodextrina, en buenas condiciones de fabricación de tiempo y temperatura, son compatibles, no se queman y no dan como resultado la formación de opacidad o propiedades estructurales o claridad reducidas en el aspecto del polímero en el recipiente final.

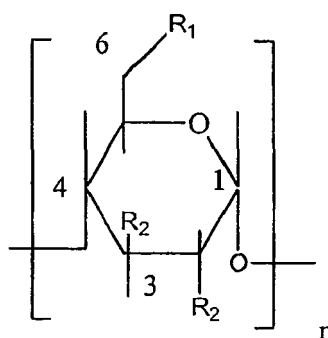
La ciclodextrina (CD) es un oligosacárido cíclico que consiste en al menos cinco, preferiblemente seis, unidades de glucopiranosas unidas mediante un enlace  $\alpha(1 \rightarrow 4)$ . Aunque se conoce ciclodextrina con hasta doce residuos de glucosa, se conocen los tres homólogos más comunes ( $\alpha$ -ciclodextrina,  $\beta$ -ciclodextrina y  $\gamma$ -ciclodextrina) que tienen 6, 7 y 8 residuos y son útiles en la invención.

La ciclodextrina se produce mediante una síntesis enzimática altamente selectiva a partir de almidón u otros materiales similares al almidón. Consiste comúnmente en seis, siete u ocho monómeros de glucosa dispuestos en un anillo con forma de donut, que se denominan  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$  ciclodextrina respectivamente (véase la figura 1). El acoplamiento específico de los monómeros de glucosa proporciona a la ciclodextrina una estructura molecular rígida, cónica truncada con un interior hueco de un volumen específico. Esta cavidad interna, que es apolar (es decir, es atractiva para una amplia gama de materiales hidrocarbonados en comparación con el exterior hidrófilo, es una característica estructural clave de la ciclodextrina, proporcionando la capacidad de complejar moléculas (por ejemplo, compuestos aromáticos, alcoholes, haluros y haluros de hidrógeno, ácidos carboxílicos y sus ésteres, etc.). La molécula complejada debe satisfacer el criterio de tamaño de ajustarse al menos parcialmente dentro de la cavidad interna de la ciclodextrina, dando como resultado un complejo de inclusión. Estos complejos son poco comunes ya que sólo se producen uniones secundarias entre la CD y el huésped, aunque su estabilidad puede ser bastante alta dependiendo de las características de la ciclodextrina y el huésped. Un conjunto de metal-ciclodextrina demuestra todos los modos de unión básicos (enlaces de Van der Waals no específicos, enlaces de hidrógeno y enlaces de ligando a metal) en un sistema molecular singular.

Propiedades de CD	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Grado de polimerización (n=)	6	7	8

Propiedades de CD	$\alpha$ -CD	$\beta$ -CD	$\gamma$ -CD
Tamaño molecular ( $\Delta$ )			
diámetro interno	5,7	7,8	9,5
diámetro externo	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	Amarillo-marrón
Solubilidad en agua (g/100 ml) 25°C			
Agua destilada	14,50	1,85	23,20

5 El anillo de oligosacárido forma un toroide, como un cono truncado, disponiéndose los grupos hidroxilo primarios de cada residuo de glucosa en un extremo estrecho del toroide. Los grupos hidroxilo de glucopiranososa secundarios se ubican en el extremo ancho. El interior del toroide es hidrófobo debido a la presencia de grupos metileno (-CH<sub>2</sub>-) y éter (-O-). La molécula de ciclodextrina original, y derivados útiles, puede representarse mediante la siguiente fórmula (los carbonos del anillo muestran la numeración convencional) en la que los enlaces desocupados representan el resto de la molécula cíclica:



10 en la que  $n = 6, 7$  u  $8$  restos de glucosa y  $R_1$  y  $R_2$  son grupos hidroxilo primarios o secundarios o sustituyentes (metoxilo, acetilo, etc.), respectivamente. La molécula de ciclodextrina mostrada anteriormente tiene grupos -OH disponibles para la reacción en la posición 6 (un grupo primario) y en las posiciones 3 y 2 (grupos secundarios). Pueden usarse ciclodextrinas sustituidas para potenciar las propiedades de barrera. La ciclodextrina se sustituye en uno o más de los hidroxilos primarios de  $R_1$  en el oligómero. Ciclodextrinas preferidas son en primer lugar  $\beta$ -CD, luego  $\alpha$ -CD y se sustituyen principalmente en la posición 6.

15 El esquema preparatorio preferido para producir un material de ciclodextrina derivatizado que tiene un grupo funcional compatible con el polímero termoplástico implica reacciones en los hidroxilos primarios estando un mínimo de los hidroxilos secundarios de la molécula de ciclodextrina sustituidos. Compuestos de coordinación o complejos de metal en los que la ciclodextrina modificada actúa como ligando requiere que los grupos hidroxilo secundarios estén libres de un derivado. Es necesario modificar un número suficiente de hidroxilos primarios para presentar compatibilidad con el polímero y estabilidad térmica en el procedimiento. Generalmente, se ha encontrado que  
20 puede usarse una amplia gama de restos sustituyentes colgantes en la molécula. Estas moléculas de ciclodextrina derivatizadas pueden incluir ciclodextrina acilada, ciclodextrina alquilada, ésteres de ciclodextrina tales como tosilatos, mesilato y otros sulfoderivados relacionados, hidrocarbilo-aminociclodextrina, alquifosfono y alquifosfatociclodextrina, ciclodextrina sustituida con imidazoilo, ciclodextrina sustituida con piridina, ciclodextrina sustituida con grupo funcional que contiene hidrocarbiloazufre, ciclodextrina sustituida con grupo funcional que  
25 contiene silicio, ciclodextrina sustituida con carbonato y carbonato, ciclodextrina sustituida con ácido carboxílico y relacionadas y otras. El resto sustituyente debe incluir una región que proporcione compatibilidad con el material derivatizado.

30 Los grupos acilo que pueden usarse como grupos funcionales de compatibilización incluyen acetilo, propionilo, butirilo, trifluoroacetilo, benzoilo, acrililo y otros grupos bien conocidos. La formación de tales grupos en cualquiera de los hidroxilos de anillo primario o secundario de la molécula de ciclodextrina implican reacciones bien conocidas. La reacción de acilación puede realizarse usando el anhídrido de ácido, cloruro de ácido apropiado, y protocolos de síntesis bien conocidos. Puede prepararse ciclodextrina peracilada. Además, puede prepararse ciclodextrina que tiene menos que todos los hidroxilos disponibles sustituidos con tales grupos estando uno o más del resto de los hidroxilos disponibles sustituidos con otros grupos funcionales.

También pueden hacerse reaccionar materiales de ciclodextrina con agentes alquilantes para producir una ciclodextrina alquilada, un éter de ciclodextrina. Pueden usarse grupos alquilantes para producir ciclodextrina peralquilada usando condiciones de reacción suficientes para hacer reaccionar exhaustivamente los grupos hidroxilo disponibles con el agente alquilante. Además, dependiendo del agente alquilante, la molécula de ciclodextrina usada en las condiciones de reacción puede producir ciclodextrina sustituida en menos que todos los hidroxilos disponibles. Los ejemplos típicos de grupos alquilo útiles en la formación de la ciclodextrina alquilada incluyen metilo, propilo, bencilo, isopropilo, butilo terciario, alilo, tritilo, alquil-bencilo y otros grupos alquilo comunes. Tales grupos alquilo pueden prepararse usando métodos preparatorios convencionales, tales como hacer reaccionar el grupo hidroxilo en condiciones apropiadas con un haluro de alquilo, o con un reactante de sulfato de alquilo alquilante. La ciclodextrina preferida es un alquil éter inferior sencillo, tal como metilo, etilo, n-propilo, t-butilo, etc. y no está peralquilada pero tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,3 a 1,8.

Pueden usarse tosilo (4-metilbencenosulfonilo), mesilo (metanosulfonilo) o u otros reactivos de formación de alquil o arilsulfonilo relacionados en la fabricación de moléculas de ciclodextrina compatibilizadas para su uso en resinas termoplásticas. Los grupos -OH primarios de las moléculas de ciclodextrina reaccionan más fácilmente que los grupos secundarios. Sin embargo, la molécula puede sustituirse en prácticamente cualquier posición para formar composiciones útiles.

Tales grupos funcionales que contienen sulfonilo pueden usarse para derivatizar o bien los grupos hidroxilo secundarios o bien el grupo hidroxilo primario de cualquiera de los restos de glucosa en la molécula de ciclodextrina. Las reacciones pueden realizarse usando un reactante de cloruro de sulfonilo que puede reaccionar eficazmente con hidroxilos o bien primarios o bien secundarios. El cloruro de sulfonilo se usa a razones molares apropiadas dependiendo del número de grupos hidroxilo diana en la molécula que requieren sustitución. Pueden prepararse hidroxilos o bien simétricos (para compuestos sustituidos con un único resto sulfonilo) o no simétricos (los hidroxilos primarios y secundarios sustituidos con una mezcla de grupos incluyendo derivados de sulfonilo) usando condiciones de reacción conocidas. Pueden combinarse grupos sulfonilo con grupos acilo o alquilo genéricamente tal como se seleccionan por el experimentador. Por último, puede prepararse monociclodextrina sustituida en la que un único resto de glucosa en el anillo contiene entre uno y tres sustituyentes de sulfonilo. El resto de la molécula de ciclodextrina permanece sin reaccionar.

Puede usarse polímero termoplástico colgante que tiene derivados de amino y otros de azido de ciclodextrina que contiene restos en la lámina, la película o el recipiente de la invención. La molécula de ciclodextrina derivatizada con sulfonilo puede usarse para generar el derivado de amino a partir de la molécula de ciclodextrina sustituida con grupo sulfonilo por medio de desplazamiento nucleófilo del grupo sulfonato por un ión de azida ( $N_3^-$ ). Los derivados de azido se convierten posteriormente en compuestos de amino sustituidos mediante reducción. Se han fabricado grandes números de estos derivados de ciclodextrina con azido o amino. Tales derivados pueden fabricarse en grupos amina sustituidos simétricos (los derivados con dos o más grupos amino o azido dispuestos de manera simétrica en el esqueleto de ciclodextrina o como molécula de ciclodextrina derivatizada con amina o azida sustituida de manera simétrica). Debido a la reacción de desplazamiento nucleófilo que produce los grupos que contienen nitrógeno, el grupo hidroxilo primario en el átomo de carbono 6 es el sitio más probable para la introducción de un grupo que contiene nitrógeno. Los 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 de alquilamino. Los sustituyentes de amino o alquilamino pueden hacerse reaccionar además con otros compuestos que reaccionan con el átomo de nitrógeno para derivatizar adicionalmente el grupo amina. Otros posibles sustituyentes que contienen nitrógeno incluyen dialquilamino tal como dimetilamino, dietilamino, piperidino, piperizino, sustituyentes de cloruro de alquil o arilammonio sustituidos cuaternarios. Pueden fabricarse derivados de halógeno de ciclodextrinas como materia prima para la fabricación de una molécula de ciclodextrina sustituida con un derivado de compatibilización. En tales compuestos, los grupos hidroxilo primarios o secundarios se sustituyen con un grupo halógeno tal como flúor, cloro, bromo, yodo u otros sustituyentes. La posición más probable para la sustitución con halógeno es el hidroxilo primario en la posición 6.

Pueden usarse grupos fosfato sustituidos con hidrocarbilo o fosfeno sustituido con hidrocarbilo para introducir derivados compatibles en la ciclodextrina. En el hidroxilo primario, la molécula de ciclodextrina puede sustituirse con grupos fosfato de alquilo, fosfato de arilo. Los hidroxilos secundarios, 2 y 3, pueden ramificarse usando un grupo fosfato de alquilo.

La molécula de ciclodextrina puede sustituirse con núcleos heterocíclicos incluyendo grupos imidazol colgantes, histidina, grupos imidazol, grupos piridino y piridino sustituido.

Pueden modificarse derivados de ciclodextrina con grupos funcionales que contienen azufre para introducir sustituyentes de compatibilización en la ciclodextrina. Aparte de los grupos acilantes de sulfonilo encontrados anteriormente, pueden usarse grupos que contienen azufre fabricados basándose en química de sulfhidrilo para derivatizar la ciclodextrina. Tales grupos que contienen azufre incluyen metiltio (-SMe), propiltio (-SPr), t-butiltio (-S-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>), hidroxietiltio (-S-CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH), imidazolimetiltio, feniltio, feniltio sustituido, aminoalquiltio y otros. Basándose

en la química de éter o tioéter expuesta anteriormente, puede prepararse ciclodextrina que tiene sustituyentes que terminan con una funcionalidad hidroxialdehído cetona o ácido carboxílico. Tales grupos incluyen hidroxietilo, 3-hidroxipropilo, metiloxietilo e isómeros de oxemo correspondientes, formilmetilo y sus isómeros de oxemo, carbilmetoxilo (-O-CH<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>H) y éster carbilmetoximetílico (-O-CH<sub>2</sub>CO<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>).

5 Pueden prepararse derivados de ciclodextrina con grupos funcionales de compatibilización que contienen silicona. Grupos de silicona se refieren generalmente a grupos con un único átomo de silicio sustituido en una estructura principal de silicona-oxígeno de sustitución con grupos sustituyentes. Normalmente, una proporción significativa de átomos de silicona en el sustituyente de silicona llevan sustituyentes de hidrocarbilo (alquilo o arilo). Los materiales sustituidos con silicona tienen generalmente estabilidad térmica y oxidativa aumentada y la propiedad de ser inertes químicamente. Además, los grupos de silicona aumentan la resistencia a la intemperie, añaden resistencia dieléctrica y mejoran la tensión superficial. La estructura molecular del grupo de silicona puede variar debido a que el grupo de silicona puede tener un único átomo de silicio o de dos a veinte átomos de silicio en el resto de silicona, puede ser lineal o ramificado, tener un gran número de grupos de silicona-oxígeno de repetición, y puede estar sustituido adicionalmente con una variedad de grupos funcionales. Para los fines de esta invención, se prefieren los restos sustituyentes que contienen silicona sencilla incluyendo trimetilsililo, grupos metil-fenilsililo mixtos, etc. Se es consciente de que determinadas β-CD y derivados de hidroxilalquilo y acetilados están disponibles comercialmente.

Preferiblemente, el compuesto de ciclodextrina utilizado en la tecnología de la invención implica una β- o α-ciclodextrina sustituida. Los materiales de ciclodextrina preferidos están sustituidos sustancialmente en el 6-OH del resto de glucosa en el anillo de ciclodextrina. Los grupos hidroxilo libres en la posición 3 y 2 de los restos de glucosa en el anillo de ciclodextrina son importantes para la formación de complejo de catalizador metálico. El grado de sustitución (G.S.) del material de ciclodextrina puede oscilar entre aproximadamente 0,3 y 2,5 o 0,3 y 2; preferiblemente el grado de sustitución puede oscilar entre aproximadamente 0,5 y 1,8. Además, el grado de sustitución tiene un importante papel en garantizar que la ciclodextrina sea compatible con la masa fundida del polímero, pero no está tan sustituida que la ciclodextrina no pueda participar en la complejación de residuos de catalizador. Se ha encontrado además que la cantidad de material de ciclodextrina sustituida útil en impedir la formación de aldehído mediante complejación de residuos de catalizador metálico es menor que la cantidad de ciclodextrina normalmente usada en estructuras de barrera para compuestos orgánicos volátiles. La cantidad eficaz de una ciclodextrina sustituida para la supresión de aldehídos oscila entre aproximadamente 100 ppm y 1400 ppm basándose en la composición de polímero como un todo, preferiblemente entre 350 ppm y 900 ppm. Se cree que la acción mecánica del material de ciclodextrina sustituida es uno o más de que los grupos hidroxilo secundarios formen un complejo de coordinación con los residuos de catalizador para formar una metalociclodextrina en donde se une más de un ión de metal por ciclodextrina. Aunque las cantidades de ciclodextrina sustituida útiles en impedir la formación de residuos orgánicos durante la fabricación de preformas y botellas son menores que las usadas en aplicaciones de barrera, incluso en cantidades reducidas, los materiales de ciclodextrina sustituida pueden proporcionar un grado de propiedades de barrera. Según las concentraciones dadas a conocer en esta solicitud, la formación de acetaldehído regenerado se reduce sustancialmente en el poliéster y se logra algún grado de propiedad de barrera. Para lograr estos resultados, debe estar disponible una fracción sustancial y eficaz de la ciclodextrina para su complejación con el residuo de catalizador para lograr el objetivo de la invención. Los compuestos de ciclodextrina compatibles se introducen en el termoplástico fundido sustancialmente libre de un complejo de inclusión o compuesto de inclusión.

#### Ciclodextrina unida a un polímero

Se conoce en la técnica el injerto de ciclodextrina en una estructura principal de polímero para formar grupos ciclodextrina colgantes. Wood, *et al.*, patente estadounidense n.º 7.166.671, incorporada previamente como referencia en su totalidad, dan a conocer una reacción de injerto en la que se hace reaccionar ciclodextrina con, por ejemplo, grupos anhídrido maleico presentes a lo largo de una estructura principal de poliolefina. Según la presente invención, las ciclodextrinas útiles en la reacción de injerto tienen uno o más grupos sustituyentes, tales como O-metilo u O-acetilo. El injerto se lleva a cabo normalmente usando cualquiera de las técnicas de procesamiento térmico conocidas por el experto en la técnica. Por ejemplo, puede usarse una mezcladora Plastograph®, disponible de Brabender® GmbH y Co. KG de Duisburg, Alemania Occidental, para fundir un polímero e incorporar ciclodextrina sustituida y carbono. En la mayoría de los casos se usará una extrusora para combinar un polímero y ciclodextrina sustituida con carbono para formar ciclodextrina injertada. Puede usarse extrusión de doble husillo o de un único husillo.

Parámetros de doble husillo	Valor
Velocidad (lbs./h)	30
RPM	400
Par de torsión	38
Temp. de la zona de reacción (°C)	25
Temp. de fusión de la boquilla (°C)	207
Humedad de CD	0,5



Parámetros de doble husillo	Valor
Resonancia, primera (s)	30
Vaciado (s)	90
SME (kj/kg)	873

Las extrusoras usadas para combinar las composiciones de aditivo pueden ser, por ejemplo, una extrusora de un único husillo, tal como una extrusora de un único husillo disponible de Davis-Standard Co. de Pawcatuck, NJ. Alternativamente, puede emplearse una extrusora de un único husillo habitual y/o husillos habituales para una extrusora de un único husillo. Tal equipo está disponible de The Madison Grupo, Madison, WI. En algunos procedimientos, puede usarse una extrusora de doble husillo corrotatorios o contrarrotatorios para extruir las composiciones de las invenciones. Tal equipo está disponible de, por ejemplo, Coperion (Krupp Warner Pfleiderer) de Ramsey, NJ, American Leistritz Extruder Corp, de Somerville, NJ, Berstorff Corp., de Florence, KY, Haake Thermo Fisher Scientific, de Waltham, MA y CW Brabender Instruments, de S. Hackensack, NJ.

Una alternativa al injerto es incorporar ciclodextrina sustituida de manera integral en una estructura principal de polímero empleando ciclodextrina como monómero en una reacción de polimerización, específicamente los grupos hidroxilo en la ciclodextrina como restos reactivos en una reacción de polimerización. Usando grupos hidroxilo, se preparan fácilmente polímeros de adición tales como poliésteres y poliuretanos. Por ejemplo, la publicación de patente estadounidense n.º 2004/0110901, los documentos JP 59227906, JP 05051402, WO 93/05084, la patente estadounidense n.º 4.547.572, patente estadounidense n.º 4.274.985 y el documento EP 0454910A1 describen diversos métodos de incorporación de ciclodextrina en un polímero. Adicionalmente, la patente estadounidense n.º 6.613.703, da a conocer un método de unión de ciclodextrina a un polímero por medio de haz de electrones.

#### Carbono activado

Los carbonos activados (n.º CAS 7440-44-0) son materiales sólidos sintéticos porosos que se usan comúnmente en una amplia variedad de aplicaciones para la purificación, decoloración y eliminación de olores de gases y líquidos. Los carbonos activados se usan generalmente en forma particulada y están disponibles en formas de polvo y granular. Se caracterizan por una estructura abierta, porosa que proporciona una gran área de superficie, lo que a su vez facilita la adsorción de una variedad de compuestos químicos. La capacidad del carbono activado para eliminar compuestos está directamente relacionada con el área de superficie interna de las partículas.

En carbonos activados disponibles comercialmente (denominados normalmente carbón), el área de superficie interna es normalmente de 500-1500 m<sup>2</sup>/g tal como se mide empleando el método de isoterma de adsorción de nitrógeno de Brunauer, Emmett y Teller (BET) (S. Brunauer, P. H. Emmett y E. Teller, J. Am. Chem. Soc., 1938, 60, 309). El área de superficie total y la estructura/volumen de poro son parámetros críticos cuando se contemplan usos específicos del carbono activado. El volumen de poro limita el tamaño de las moléculas que pueden absorberse, mientras que el área de superficie total dicta la cantidad total de materiales que pueden absorberse.

Los tamaños de poro en carbonos activados se clasifican como microporos, que son de hasta 2 nm, mesoporos, que son de entre 2 y 50 nm, y macroporos, que son mayores de 50 nm. El papel de los macroporos es principalmente el de un conducto al interior de la partícula de carbono; estos poros no contribuyen en gran medida al área de superficie global de la partícula ni atrapan eficazmente moléculas. Los microporos son principalmente el lugar en donde tiene lugar la adsorción de compuestos químicos.

La fuente original del carbono, así como los medios para activar el carbono, determina la distribución de tamaño de poro. En teoría, puede usarse cualquier sustancia que contenga carbono como material de partida. Los materiales se activan o bien mediante activación química o bien con gas a temperaturas de entre 400°C-1000°C. Madera, serrín y turba se tratan lo más a menudo mediante activación química. La activación con gas emplea lo más a menudo una etapa de carbonización inicial (es decir, quemado). Por tanto, el carbón de madera, el carbón de cáscara de nuez, los carbonos bituminosos y el coque de lignito o turba son materiales típicos usados para la activación con gas. La activación con gas de carbón de cáscara de coco proporciona una alta proporción de microporos; la activación con gas de carbón de madera blanda proporciona una mayor proporción de macroporos. La activación química se considera la más útil en general para proporcionar grandes proporciones de tanto microporos como mesoporos. También se usan combinaciones de activación química y con gas.

La activación química, lo más normalmente lograda con cloruro de zinc y ácido fosfórico, se basa en la acción de deshidratación de estos compuestos químicos sobre los materiales de partida que incluyen comúnmente serrín o turba no carbonizada (no quemada). Tras el contacto del compuesto químico con el material de partida carbonoso, temperaturas de 400°C - 1000°C provocan la apertura de poros. Tras el calentamiento, se eliminan los compuestos químicos mediante extracción para proporcionar el producto terminado que tiene la misma forma macroscópica que el material de partida.

La activación con gas emplea lo más normalmente gases que contienen oxígeno. Por tanto, se ponen en contacto

vapor de agua o dióxido de carbono con el material de partida a temperaturas de 800°C - 1000°C para dar como resultado una partícula parcialmente descompuesta en la que la ausencia de los materiales descompuestos forma los poros.

5 El carbono activado tiene varios usos importantes incluyendo purificación por disolución de compuestos orgánicos; eliminación de sabores y olores de los suministros de agua industrial y doméstica, aguas residuales, grasas y aceites animales y vegetales, bebidas alcohólicas, productos químicos y productos farmacéuticos; tratamiento de aguas residuales; purificación de gases; recuperación de fase líquida; procedimientos de separación; y como soporte para catalizadores. Muchos compuestos orgánicos tales como disolventes clorados, disolventes no clorados, gasolina, pesticidas y trihalometanos pueden adsorberse mediante carbono activado. También es eficaz para la  
10 eliminación de gas cloro y moderadamente eficaz para la eliminación de algunos metales pesados.

Particularmente preferible en determinadas aplicaciones es carbono lavado con ácido. La eliminación de compuestos orgánicos perjudiciales es más eficaz a pH de menos de 7. Véase DeSilva, F.J., "The Issue of pH Adjustment in Acid-Washed Carbons", Water Conditioning and Purification, mayo de 2001, págs. 40-44. Un carbono que provoca que el pH se eleve por encima de 7 al principio puede no ser eficaz en la eliminación de compuestos orgánicos hasta que varios enjuagues en agua den como resultado un pH inferior. Cualquier carbono activado que no esté lavado con ácido produce habitualmente un efluente inicial en agua que tiene un pH de más de 7. El pH inicial real depende de varios factores, incluyendo el contenido en cenizas del material de partida. El pH inicial puede ser tan alto como 10,5 cuando el carbono está sumergido en agua. El lavado del carbono en ácido crea un pH inicial inferior tras enjuagar el agente acidificante del carbono, proporcionando una captación mejorada de COV orgánicos y otros compuestos perjudiciales.  
15  
20

#### Purificación de ciclodextrina sustituida y arrastre de partículas de carbono activado

Se ha encontrado que, purificando los compuestos de ciclodextrina sustituida descritos anteriormente, las impurezas de ciclodextrina pueden eliminarse eficazmente usando técnicas de purificación que incluyen poner en contacto la disolución de ciclodextrina acuosa con absorbente de carbón activado o carbono activado. Se encontró que el uso de estas técnica reducía la concentración de impurezas en las disoluciones de ciclodextrina sustituida acuosas hasta niveles que no contribuyen a la generación de color en el material de poliéster, a partir de materiales orgánicos no deseados o reducen el antimonio.  
25

La ciclodextrina sustituida también puede purificarse usando técnicas de nanofiltración. En el procesamiento de nanofiltración u ósmosis inversa, el material de ciclodextrina sustituida acuosa se dirige al interior de un equipo de purificación apropiado y se mantiene, a una presión apropiada, durante el periodo de tiempo apropiado para garantizar que una proporción sustancial de la impureza en el material de ciclodextrina pase a través del filtro o membrana de ósmosis inversa al tiempo que el material de ciclodextrina se retiene en la disolución acuosa rechazada. En este sentido, se hacen pasar de aproximadamente 700 a 1.200 litros de disolución a través del equipo por metro cuadrado de filtro o membrana y una velocidad de aproximadamente 125 a 2.000 litros de disolución por hora. El efluente que pasa a través del filtro o la membrana comprende de aproximadamente el 60 al 98% de la corriente de entrada. Normalmente, el equipo de nanofiltración u ósmosis inversa se hace funcionar a una presión interna de aproximadamente 125 a 600 psi.  
30  
35

Se usan resinas decolorantes como Dowex SD-2 (un copolímero de estireno-divinilbenceno macroporoso funcionalizado con amina terciaria) para eliminar materiales que provocan color amarillo en PET de disoluciones de ciclodextrina acuosas. También pueden usarse otras resinas como Dowex Monosphere 77 (una resina aniónica de base débil), Dowex MAC-3 (una resina catiónica débil) y Dowex 88 (un catión de ácido fuerte) en combinación (enfrente de) con Dowex SD-2. Estas resinas pueden hacerse funcionar con un flujo de 2 a 25 litros por minuto por pie<sup>2</sup> de resina.  
40

La ciclodextrina sustituida purificada también puede purificarse simplemente añadiendo carbono activado a la ciclodextrina sustituida en un disolvente, y retirando por filtración el carbono tras un periodo adecuado para permitir que el carbono adsorba las impurezas. Se ha encontrado además que, en determinados intervalos de concentración de ciclodextrina, una cantidad de adsorbente de carbono activado permanece en la disolución de ciclodextrina tras retirarse por filtración el carbono activado a granel a partir del procedimiento de purificación de la disolución. En procedimientos de purificación de este tipo, la disolución de ciclodextrina sustituida acuosa se prepara a una concentración de aproximadamente el 1,5 a aproximadamente el 50 por ciento en peso del compuesto de ciclodextrina sustituida en la disolución acuosa. Una disolución acuosa de este tipo se pone en contacto entonces con el absorbente de carbono a disoluciones de aproximadamente 10 a 350 litros por kilogramo de absorbente. El tiempo de residencia de la disolución en contacto con el absorbente puede ajustarse para obtener la eliminación de impurezas sustanciales. Sin embargo, la disolución se mantiene generalmente en contacto con el absorbente durante un periodo de tiempo de aproximadamente 0,5 a 24 horas.  
45  
50  
55

Tras el periodo de contacto, la disolución se filtra usando filtros que tienen tamaños de poro de desde

aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 20  $\mu\text{m}$ . Se usa microfiltración para eliminar partículas del orden de 10 micrómetros o menos de tamaño. El objetivo de la etapa de filtración del procedimiento es la eliminación de materia particulada y/o sólidos no disueltos que tienen un tamaño de desde aproximadamente 0,1 hasta 1,0 micrómetros, preferiblemente desde aproximadamente 0,2 hasta 5 micrómetros, del líquido. Los ejemplos de tipos de membranas adecuados incluyen cerámica, carbono poroso y materiales poliméricos. Están disponibles aparatos de filtración por membrana y membranas adecuadas de TAMI, Pall, WACO, Filtros Techsep, Ceramem, Koch y GE Osmonics. La filtración tiene lugar preferiblemente a una temperatura de aproximadamente 50-80°C.

Adicionalmente, puede añadirse simplemente una cantidad de carbono a ciclodextrina sustituida purificada tras cualquiera de las etapas de purificación explicadas de manera resumida anteriormente. Este método permite los niveles máximos de poros de carbono no complejados, lo que a su vez da como resultado el espacio de poros de carbono más disponibles para la eliminación de impurezas en las aplicaciones finales de la invención.

Lo siguiente es un método para evaluar composiciones de aditivo secadas para determinar la estabilidad térmica basándose en el potencial de generación de color alterado. Este método imita el procesamiento de moldeo por inyección de astillas de PET recubiertas con ciclodextrina. Se colocan aproximadamente 1,5 ml (aproximadamente 1,7 g) de una disolución de ciclodextrina sustituida al 35% en peso que tiene partículas de carbono activado arrastradas al 0,2% en peso en un vial de espacio de cabeza de 20 ml (o equivalente).

Se evapora el agua de la disolución calentando el vial usando una placa caliente de laboratorio (o equivalente) a una temperatura moderada. El vial se agita periódicamente durante el calentamiento, y el interior del vial se limpia con una toallita libre de pelusa para retirar el condensado. Cuando el residuo se vuelve viscoso y comienza a formar burbujas, se retira el vial del calor y se hace rodar suavemente para recubrir las paredes interiores del vial uniformemente. Se coloca el vial recubierto en un horno a 60°C durante aproximadamente 10 minutos para solidificar completamente el residuo eliminando toda el agua restante. El residuo claro puede formar burbujas y volverse ligeramente opaco cuando se completa la evaporación. El vial se retira cuando se seca y se coloca en un horno a 280°C durante exactamente 2 minutos. Si la temperatura del horno desciende cuando se coloca el vial dentro del horno, se comienza a contar el tiempo sólo cuando la temperatura del horno es  $>270^\circ\text{C}$ . Se retira el vial y se permite que se enfríe hasta temperatura ambiente. Se disuelve el residuo tratado con calor en 5 ml de agua desionizada, se transfiere el líquido a una jeringa y se filtra a través de un filtro de jeringa de 0,22  $\mu\text{m}$ . Se analiza el filtrado mediante un espectrofotómetro de longitud de onda visible a 570 nm. El residuo aceptable debe permanecer desde sin color hasta ligeramente amarillento.

Las técnicas de purificación, disolución y filtración anteriores se aplican a  $\alpha$ -,  $\beta$  o  $\gamma$ -ciclodextrina sustituida. Tras la purificación de ciclodextrina sustituida, la ciclodextrina puede injertarse en un polímero para formar una realización de las composiciones de aditivo de la invención. El carbono se añade normalmente después de, o de manera simultánea con, la reacción de injerto.

#### Mezclas maestras de composiciones de aditivo y polímero

El compuesto de ciclodextrina puede incorporarse sobre la astilla o gránulo recubriendo la astilla o gránulo o estructura similar con una composición de recubrimiento líquida que contiene una cantidad eficaz de la ciclodextrina sustituida, o polímero hecho reaccionar con ciclodextrina sustituida, más carbono activado. Tales composiciones de recubrimiento se forman normalmente usando un medio líquido. Los medios líquidos pueden incluir medios acuosos o medios de disolvente orgánico. Los medios acuosos se forman normalmente combinando agua con aditivos u otros componentes para formar disoluciones o dispersiones acuosas que pueden recubrirse. Las dispersiones a base de disolvente se basan en disolventes orgánicos y pueden prepararse usando tecnología conocida de recubrimiento a base de disolvente. Las composiciones de recubrimiento líquidas de la invención pueden ponerse en contacto con un gránulo termoplástico (también denominado "astilla" o "copo") usando cualquier tecnología de recubrimiento común incluyendo recubrimiento por inundación, recubrimiento por pulverización, recubrimiento en lecho fluidizado, recubrimiento electrostático o cualquier otro procedimiento de recubrimiento que pueda cargar el gránulo con suficiente ciclodextrina sustituida y carbono como para actuar como eliminador o material de barrera en el artículo final cuando la mezcla maestra se combina con gránulos de polímero no tratado. Un control cuidadoso de la cantidad y el grosor del recubrimiento final optimiza el eliminador y propiedades de barrera sin desperdiciar material, mantiene la claridad y el color de la botella termoplástica y optimiza las propiedades físicas del poliéster. Los recubrimientos se aplican comúnmente al gránulo y la parte de portador líquido de la disolución o dispersión se elimina normalmente mediante calentamiento dejando un recubrimiento seco sobre el gránulo. Cuando se seca, sustancialmente no queda disolución o medio líquido sobre el gránulo. Comúnmente, los gránulos recubiertos se secan en un desecante-secadora para eliminar cantidades traza de disolvente residual antes del procesamiento térmico. Normalmente, los gránulos se secan hasta 50 ppm o menos de disolvente.

Alternativamente, pueden formarse composiciones de mezclas maestras de la invención mediante combinación por extrusión de polímero termoplástico con ciclodextrina sustituida, o partículas de carbono y ciclodextrina sustituida unidas a polímero. Este método emplea normalmente la combinación de aditivos en forma de un polvo. El polvo es

normalmente una mezcla de ciclodextrina o ciclodextrina sustituida y carbono, aunque puede secarse tras la filtración o centrifugación de una disolución del aditivo tal como se describió anteriormente. El polvo se dosifica a una extrusora de modo que se pone en contacto con la resina termoplástica que está en un estado fundido. La extrusión puede ser un procedimiento de combinación simple, o puede ser un medio para inducir el injerto de ciclodextrina sustituida sobre la estructura principal de polímero. Tales reacciones de injerto se describen en la patente estadounidense n.º 7.166.671.

Tras la combinación por extrusión, la composición de mezcla maestra se granula para su almacenamiento conveniente. La granulación implica normalmente extruir la mezcla maestra en forma de una hebra, hacer pasar la hebra a través de un baño de agua de temperatura controlada para enfriar la hebra, hacer pasar la hebra a través de una cortadora de hebra para formar el gránulo, y secar el agua del gránulo antes de almacenarlo.

Artículos que contienen las composiciones de aditivo

Pueden prepararse artículos de la presente invención mediante cualquier técnica comúnmente empleada en la técnica para combinar materiales termoplásticos y conformarlos para dar una forma final. Lo más ventajosamente, pueden formarse artículos de la invención mediante combinación por extrusión de polímero termoplástico con ciclodextrina sustituida, o partículas de carbono y ciclodextrina sustituida unidas a polímero, seguido por un procedimiento de formación térmica.

La combinación por extrusión emplea normalmente la combinación de aditivos en forma de un polvo. El polvo es normalmente una mezcla de ciclodextrina sustituida y carbono, aunque puede secarse tras la filtración o centrifugación de una disolución del aditivo tal como se describió anteriormente. El polvo se dosifica a una extrusora de modo que se pone en contacto con la resina termoplástica que está en un estado fundido. La extrusión puede ser un procedimiento de combinación simple, o puede ser un medio para inducir el injerto de ciclodextrina sustituida sobre la estructura principal de polímero. Tales reacciones de injerto se describen en la patente estadounidense n.º 7.166.671.

También puede usarse combinación por extrusión para combinar gránulos de mezcla maestra con gránulos termoplásticos no tratados. Los gránulos de mezcla maestra pueden recubrirse en la superficie o combinarse por extrusión, tal como se describió anteriormente. Los dos tipos de gránulos se dosifican a una extrusora para proporcionar la concentración final deseada de grupos ciclodextrina y partículas de carbono en el artículo terminado.

Tras la combinación por extrusión, se forma un artículo final a partir de la combinación fundida de resina termoplástica, ciclodextrina y partículas de carbono. Las técnicas comúnmente empleadas de formación de un artículo final incluyen extrusión, coextrusión, extrusión de perfiles, moldeo por inyección, moldeo por soplado, moldeo por soplado e inyección, electrocentrifugación; unión por hilatura, soplado en fusión, orientación uniaxial o biaxial, o combinaciones de los mismos. Adicionalmente, pueden emplearse técnicas especializadas para proporcionar determinados artículos, en los que uno o más componentes del artículo comprenden ciclodextrina sustituida y carbono activado. Por ejemplo, puede prepararse una fibra de dos componentes usando una poliolefina que tiene partículas de carbono y ciclodextrina sustituida injertada como un componente y una segunda resina, tal como poliéster, como segundo componente. Se dan a conocer fibras de dos componentes y métodos de preparación de las mismas en Krueger *et al.*, patente estadounidense n.º 4.795-668.

En otro ejemplo de una técnica especializada usada para preparar un artículo final de la invención, se usan procedimientos de moldeo por soplado e inyección para producir botellas de poliéster. Se usan normalmente dos técnicas de fabricación. En un método, se prepara una preforma mediante técnicas de moldeo por inyección en una conformación de preforma que tiene la parte de cuello y tapón roscado de la botella en un tamaño aproximadamente útil pero que tiene el cuerpo de la preforma en una forma tubular cerrada sustancialmente más pequeña que la de la conformación de botella final. Puede usarse una preforma de un único componente o de múltiples capas. La preforma se inserta entonces en una máquina de moldeo por soplado en donde se calienta lo suficiente como para permitir que la preforma se infle y se sople para dar la conformación apropiada. Alternativamente, la resina puede moldearse por soplado e inyección sobre una varilla de núcleo de acero. El cuello de la botella se forma con los cierres (tapón) recibidos conformados apropiados y se proporciona resina alrededor de la varilla condicionada por la temperatura para la etapa de soplado. La varilla con la resina se indexa dentro del molde y la resina se retira por soplado de la varilla contra las paredes del molde. La resina se enfría en contacto con el molde formando la botella transparente. Se expulsa la botella terminada y la varilla se mueve de nuevo en la estación de moldeo por inyección. Este procedimiento está favorecido para botellas cilíndricas individuales.

La máquina más común implica un aparato de cuatro estaciones que puede inyectar resina, soplar la resina para dar la conformación apropiada, separar el recipiente formado de la varilla y reacondicionar la varilla central antes de la repetición del procedimiento. Tales recipientes se fabrican normalmente con la parte de ajuste de cierre que comprende un cuello con rosca adaptado a un tapón de rosca de metal. La parte inferior de la botella tiene normalmente un diseño de lóbulos tal como un diseño de cuatro lóbulos o cinco lóbulos para permitir que la botella se coloque en una posición erecta estable. El equipo de fabricación se ha actualizado de manera continua para

añadir estaciones de soplado y aumentar el rendimiento.

La materia prima usada en cualquiera de los procedimientos de termoformación es una forma de astilla o un poliéster termoplástico granulado. El poliéster termoplástico se prepara en forma de una masa fundida y se convierte en polímero a granel. La masa fundida puede reducirse fácilmente para dar un gránulo útil u otra astilla, copo, material particulado de diámetro pequeño. El poliéster en gránulos, astillas, copos o particulado puede combinarse entonces con el material de ciclodextrina derivatizado hasta que sea uniforme, secarse para eliminar la humedad y luego extruirse en estado fundido en condiciones que obtienen una dispersión o disolución uniforme de la ciclodextrina modificada o derivatizada y el material de poliéster. El gránulo de poliéster resultante normalmente es sustancialmente claro, uniforme y de dimensiones convencionales. El gránulo contiene preferiblemente de aproximadamente el 0,01 a aproximadamente el 0,14% en peso del compuesto de ciclodextrina sustituida, más preferiblemente de aproximadamente el 0,035 a aproximadamente el 0,09% en peso del compuesto de ciclodextrina sustituida, puede incorporarse entonces gránulo de poliéster que contiene el material de ciclodextrina modificada en la forma intermedia o preforma convencional con técnicas de moldeo por inyección. Los productos de estas técnicas contienen proporciones similares de materiales.

Debe tenerse cuidado durante la fabricación de la preforma o forma intermedia y la fabricación final del recipiente. Durante la fabricación de la preforma y posteriormente durante la fabricación del recipiente, debe lograrse un tratamiento térmico suficiente en cuanto a mantener el polímero fundido a una temperatura fijada durante una cantidad de tiempo suficiente para obtener una eliminación adecuada y para dispersar meticulosamente el material de ciclodextrina sustituida en la matriz de polímero. Sin embargo, el tiempo y la temperatura de las etapas no debe ser tan largo que el material de ciclodextrina sustituida pueda descomponerse térmicamente (es decir, apertura del anillo de la ciclodextrina) dando como resultado una pérdida de la capacidad de eliminación y propiedades de barrera acompañadas por amarilleamiento del polímero. Puede resultar opacidad del polímero durante el moldeo por soplado y estiramiento a menos que se seleccione un derivado de ciclodextrina con un punto de fusión por debajo de la temperatura de recalentamiento de la preforma. Ciclodextrinas sustituidas con puntos de fusión mayores que la temperatura de recalentamiento de la preforma producirán microvacíos en la pared de la botella orientada biaxialmente proporcionando un aspecto opaco al polímero. Por consiguiente, dependiendo del equipo implicado, el poliéster termoplástico se mantiene en una forma fundida a una temperatura mayor de aproximadamente 260°C, preferiblemente de aproximadamente 270°C a 290°C durante un tiempo de residencia total mayor de aproximadamente 90 segundos, preferiblemente de aproximadamente  $120 \pm 30$  segundos para garantizar una complejación de residuos de metal adecuada durante el moldeo por inyección al tiempo que se garantiza que el material de ciclodextrina impida la generación de acetaldehído. El tiempo de residencia total se determina a partir del tiempo de ciclo de la máquina de moldeo por inyección.

Volviendo a la figura 2, el recipiente mostrado generalmente en 20 comprende un cuerpo 22, una base 24 y una parte 26 de tapón. La conformación general del recipiente se forma en una operación de moldeo por soplado de termoplástico. La base 24 es una base autoportante formada durante la fabricación de la botella. Una botella de este tipo puede contener o bien una segunda capa 17, preparada a partir de una forma intermedia que tiene un segundo material termoplástico formado durante la formación de la forma intermedia o bien puede tener una segunda capa 17 derivada de un material de recubrimiento líquido. El material de recubrimiento líquido puede ser o bien un recubrimiento de forma intermedia o bien un recubrimiento de botella.

Otras realizaciones preferidas de la presente invención son artículos absorbentes, en los que están presentes una o más películas, láminas o capas no tejidas y pueden incorporar ventajosamente las composiciones de la invención. Se sabe que las poliolefinas termoplásticas se usan como componentes de artículos absorbentes. Cuando se emplean, puede incorporarse ciclodextrina sustituida y carbono de la divulgación para eliminar compuestos químicos que producen olor no deseados. Por una cantidad eficaz quiere decirse, por ejemplo, que al menos el 10% de los sujetos de prueba para la detección de olores entrenados notarán una reducción en el olor que emana del artículo absorbente o componente del artículo absorbente, o al menos el 30%, o al menos el 50%, o incluso al menos el 70% de los sujetos de prueba entrenados en comparación con un artículo libre de una composición de ciclodextrina sustituida y carbono.

En algunas realizaciones, una capa de lámina de soporte de refuerzo o de tipo tela puede estar constituida generalmente, por ejemplo, por material no tejido unido por hilatura de polipropileno producido de una manera conocida por los expertos en la técnica. Reemplazando una parte del polímero de polipropileno normal usado en el procedimiento de unión por hilatura por una cantidad eficaz del polipropileno injertado con ciclodextrina y carbono de la divulgación, puede lograrse una reducción eficaz de los olores que emanan del artículo absorbente. Alternativamente, en lugar de polipropileno, el material no tejido puede comprender copolímeros de etileno y  $\alpha$ -octeno, acrilato de metilo o acrilato de etilo. El material no tejido puede incorporar ciclodextrina sustituida injertada, o ciclodextrina sustituida, junto con carbono activado. Cualquier fibra, filamento o material textil que contenga las poliolefinas termoplásticas usadas para este fin pueden tener incorporadas en el mismo ciclodextrina y carbono activado de la divulgación.

Por ejemplo, la figura 3 muestra una almohadilla 30 para alimentos absorbente que tiene una película 31 superior

porosa o unida por hilatura o película 33 inferior porosa y un núcleo 32 absorbente o soplado en fusión. Un artículo absorbente de este tipo puede usarse en la industria de envasado de carne colocando la almohadilla por debajo de la carne sin cocinar en un envase sellado. La película 31, la película 33 o el núcleo 32 pueden comprender una composición de la invención, por ejemplo, una combinación de ciclodextrina sustituida y carbono activado, para mejorar la eliminación de compuestos malolientes mediante el artículo absorbente.

Otra realización útil de la presente invención es un tanque de combustible en el que puede incorporarse una composición de ciclodextrina sustituida y carbono de la presente invención. El tanque de combustible coextruido de cinco capas es, de hecho, la norma industrial en América del Norte. Los tanques coextruidos se diseñan para cumplir normas de combustible de evaporación estrictas y consisten en una capa interna de HDPE unida por una capa de adhesión y una capa de barrera de poliimida (nylon) o copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH). La capa de adhesión es una resina adhesiva formada por la copolimerización o polimerización por injerto de HDPE con ácido maleico, y tiene un grupo funcional que se adhiere a un polímero de cadena de polietileno. Una capa de adhesión adicional puede unirse mediante una capa de "remolido" y una capa externa de HDPE. El uso de la capa de "remolido" añade una capa adicional para una pared de tanque de seis capas. En una realización de la invención, los polímeros y artículos de la divulgación pueden usarse para mejorar sustancialmente las propiedades de barrera de tanques de combustible de termoplástico comerciales añadiendo carbono activado a una resina de HDPE funcionalizada injertada con ciclodextrina como capa interna u opcionalmente la composición de capa de HDPE externa del tanque de combustible para, por ejemplo, reducir la permeación a vapor de gasolina.

Por tanto, en realizaciones la presente divulgación proporciona un recipiente impermeable a vapor y líquidos orgánicos que comprende una estructura rígida que tiene capas en el siguiente orden:

una capa de polímero externa, tal como una capa de HDPE;

una capa de resina de barrera, tal como nylon o EVOH;

una capa de resina adhesiva; y

una capa de polímero interna que comprende una combinación de una poliolefina y una poliolefina modificada y carbono activado, comprendiendo la poliolefina modificada una ciclodextrina, estando la ciclodextrina sustancialmente libre de un compuesto en su poro central, por ejemplo, una capa de HDPE en mezcla con carbono activado y una resina de polímero funcionalizado injertada con ciclodextrina.

La figura 4 muestra una construcción 40 de tanque de combustible de múltiples capas comúnmente usada en la industria. El diagrama esquemático de una realización de la construcción de múltiples capas, 40A, muestra la capa 41 de HDPE externa, la capa 42 de resina adhesiva, la capa 43 de resina de barrera, otra capa 42 adhesiva y una capa 44 de HDPE interna. Una segunda realización de la construcción de múltiples capas, 40B, muestra la capa 41 de HDPE externa, la capa 42 de resina adhesiva, la capa 43 de resina de barrera, una capa 44 de HDPE interna. La capa de resina de barrera es lo más comúnmente copolímero de etileno-alcohol vinílico o nylon. En cualquiera de estas capas, puede incorporarse una composición de ciclodextrina y carbono de la invención. Por ejemplo, una o ambas capas de HDPE pueden injertarse con ciclodextrina e incorporar carbono. Alternativamente, una capa de barrera o adhesiva puede incorporar una ciclodextrina sustituida y partículas de carbono. La inclusión de las composiciones de la invención es ventajosa para impedir que los humos del combustible se escapen del tanque y creen un peligro de inflamabilidad.

Se ha encontrado también que la combinación de ciclodextrina sustituida y carbono activado es importante para lograr los objetivos de la invención. Tal como se comentó anteriormente, el material de ciclodextrina se aplica a un gránulo o una astilla en forma de una disolución acuosa. Tales disoluciones se preparan disolviendo o suspendiendo el material de ciclodextrina sustituida en un medio acuoso. La disolución acuosa se prepara a partir de materiales de ciclodextrina sustituida en donde se han eliminado las impurezas traza. Estas impurezas surgen de la fabricación enzimática del material de ciclodextrina que produce almidones lineales, materiales precursores de sacáridos y polisacáridos o a partir de la reacción de síntesis entre el material de ciclodextrina y reactantes usados para formar los derivados. Los materiales que están presentes como impurezas en el material de ciclodextrina sustituida que provocan un color amarillento en PET moldeado por inyección incluyen hierro, cloruro de sodio, ácido acético, acetato de hierro, acetato de sodio, furfural, azúcares y almidones lineales, almidones lineales deshidratados, levoglucosano, levoglucosenona y proteínas.

La discusión anterior ilustra diversas realizaciones de la solicitud y la reducción de acetaldehído y las propiedades de barrera y complejantes de los materiales de la invención. Los siguientes ejemplos y datos ejemplifican adicionalmente la invención y contienen el mejor modo.

### Sección experimental

**Ejemplo 1**

Se preparó una disolución de metil-beta-ciclodextrina al 35% en peso (grado de sustitución 1,0, fabricada por Wacker-Chemie de Adrian, MI) en agua desionizada. Antes de preparar la disolución, se combinó el 0,10% de carbón de coco al 0,10% en peso previamente triturado en un mortero y mano de mortero en la ciclodextrina seca (16 horas a 100°C). Se centrifugó la disolución de metil-beta-ciclodextrina al 35% en peso que contenía carbono activado a 750 rpm durante 30 minutos. Se añadió una alícuota superior de la disolución centrifugada a un portaobjetos de vidrio y entonces se cubrió con un cubreobjetos. Entonces se tomaron imágenes digitales en escala de grises (8 bits) de la disolución usando un microscopio de luz transmitida (Olympus BH2, disponible de Olympus America Inc. de Melville, NY) con un objetivo de 40x equipado con una cámara ocular de 4 megapíxeles. Se tomaron seis fotografías de la muestra. Se tomó una fotografía de referencia de un micrómetro de platina para la calibración dimensional. Se analizaron las imágenes mediante el software de análisis de imágenes Optimas (disponible de la X Company de Y): se usó un umbral variable, se realizó una operación de relleno binario, y se extrajeron los datos de cada imagen. La información extraída era el diámetro equivalente al área (AED). Se obtuvieron los resultados analizando los datos usando el paquete estadístico R.

La figura 5 ilustra AED en micrómetros y la circularidad de partículas en micrómetros para la distribución de partículas de carbono en disolución de metil-beta-ciclodextrina al 35% en peso centrifugada a 750 rpm durante 30 minutos. Se calcularon el diámetro equivalente al área y la circularidad de partículas a partir del área y perímetro de la imagen de la partícula. La circularidad de partículas es el valor obtenido dividiendo el cuadrado del perímetro de un círculo de área equivalente a la imagen de partícula capturada entre  $4\pi$  multiplicado por el área de la imagen de partícula capturada. La circularidad de partículas es 1 cuando la imagen de partícula capturada es un círculo perfecto, y es inferior a 1 cuando la imagen de partícula capturada es oblonga o tiene irregularidades. Por ejemplo, la circularidad de partículas de un hexágono equilátero es 0,952, un pentágono equilátero es 0,930, la de un tetragono equilátero es 0,886 y un triángulo equilátero es 0,777.

**Ejemplo 2**

Se infundió aceite de hidrocarburo sintético Emery 3004 fabricado por Cognis Corporation, Cincinnati, OH con el 0,20% en peso de carbón de coco previamente triturado en un mortero y mano de mortero. Se centrifugó la dispersión de aceite con carbono activado a 750 rpm durante 30 minutos. Se añadió una alícuota superior del aceite centrifugado a un portaobjetos de vidrio y luego se cubrió con un cubreobjetos. Entonces se tomaron imágenes digitales en escala de grises (8 bits) del aceite usando un microscopio de luz transmitida Olympus BH2 equipado con un objetivo de 40x y una cámara ocular de 4 megapíxeles. Se tomaron dos fotografías de la muestra. Se tomó una fotografía de referencia de un micrómetro de platina para la calibración dimensional. Se analizaron las imágenes mediante el software de análisis de imágenes Optimas: se usó un umbral variable, se realizó una operación de relleno binario y se extrajeron los datos de cada imagen. La información extraída era el diámetro equivalente al área (AED). Se obtuvieron los resultados analizando los datos usando el paquete estadístico R.

La figura 6 es una distribución de partículas de carbono en aceite Emery 3004 centrifugado a 750 rpm durante 30 minutos. Se calculan el diámetro equivalente al área y la circularidad de partículas a partir del área y perímetro de la imagen de la partícula.

**Ejemplo 3**

Se analizó  $\beta$ -ciclodextrina secada para determinar la estabilidad térmica basándose en el potencial de generación de productos de descomposición térmica volátiles producidos a partir de impurezas que incluyen ácido acético, ácido fórmico, furfural, azúcares y almidones lineales, almidones lineales deshidratados, levoglucosano, levoglucosenona y proteínas. Este método imita el procesamiento de extrusión reactiva en donde se injerta  $\beta$ -ciclodextrina sobre poliolefinas funcionalizadas con anhídrido maleico, y cualquier conversión posterior del material para formar un artículo. Se preparó  $\beta$ -ciclodextrina (fabricada por Wacker-Chemie de Adrian, MI) combinando en seco el 0,01, el 0,10 y el 1,0% en peso de carbón de coco previamente triturado en un mortero con ciclodextrina seca (16 horas a 100°C). Se añadieron 0,5 gramos de  $\beta$ -ciclodextrina a un vial de espacio de cabeza de 40 ml (disponible de IChem Corp. de) con un tapón de rosca con tabique revestido de teflón. Se calentó el vial con el tapón de rosca quitado en un horno hasta 290°C durante exactamente 2 minutos. Se retiró el vial del horno y se permitió que se enfriara a temperatura ambiente durante 40 segundos antes de aplicar el tapón de rosca con tabique revestido de teflón. Se midieron los productos de descomposición térmica resultantes de las impurezas de  $\beta$ -ciclodextrina en el espacio de cabeza dentro del vial sellado mediante cromatografía de gases.

Se usó cromatografía de gases de alta resolución (HRGC) que funcionaba con detección de ionización de llama (FID) para medir la concentración en el espacio de cabeza de productos de descomposición térmica volátiles. Se recogieron cuantitativamente compuestos volátiles en el espacio de cabeza mediante microextracción en fase sólida (SPME) a partir del vial de prueba y se analizaron mediante HRGC/FID. Se mantuvo el vial de 40 ml a 40°C durante 15 minutos antes del muestreo del espacio de cabeza. Se muestreó el espacio de cabeza durante 10 minutos

usando una fibra de Carboxen de 85  $\mu\text{m}$ /PDMS StableFlex® SPME (Supleco, Inc. de Bellefonte, PA) y se analizó la fibra de SPME según el método de CG de la tabla 1.

Tabla 1. Condiciones de cromatografía de gases

HP 5890 GC			
Temperaturas de las zonas:			
	Punto de ajuste		
Inyector	250°C		
Detector (FID)	330°C		
Zona superior:			
Tiempo de equi.	3,00 min.		
Programa de horno:			
	Punto de ajuste		
Temp. inicial:	75°C		
Tiempo inicial:	2,00 min.		
Nivel	Velocidad (°C /min.)	Temp. final (°C)	Tiempo final (min)
1	10,0	125	0,00
2	25,0	220	0,00
3	35,0	260	1,00
Tiempo de ejecución (min):	12,9		
Inyección: división			
Flujo de división: 30 ml/min			
Velocidad lineal de la columna: 4,21 cm/s			
Columna: Rtx-5 60m x 0,32 mm x 0,25 $\mu\text{m}$			

- 5 La tabla 2 proporciona los resultados de la cromatografía de gases obtenidos a partir de las cuatro muestras de  $\beta$ -ciclodextrina. Todas las muestras que contenían carbón activado mostraron una reducción sustancial de compuestos volátiles de descomposición.

Tabla 2. Resultados del espacio de cabeza de SPME de cromatógrafo de gases de polvo de  $\beta$ -ciclodextrina, secada para eliminar el agua y calentada hasta 290°C durante 2 minutos.

Carbón activado, % en peso	Recuentos de área de cromatografía de gases	Porcentaje (%) de reducción de productos de descomposición térmica
0	12,228	NA
0,01	4,373	64,2
0,10	2,879	76,5
1,0	1,087	91,1

#### Ejemplo 4

- 10 Se analizó metil- $\beta$ -ciclodextrina para determinar la estabilidad térmica basándose en el potencial de generación de productos de descomposición térmica volátiles producidos a partir de impurezas que incluyen ácido acético, ácido fórmico, furfurales, azúcares y almidones lineales, almidones lineales deshidratados, levoglucosano, levoglucosenona y proteínas. Este método imita el procesamiento de moldeo por inyección de astillas de PET
- 15 recubiertas con ciclodextrina. Se preparó una disolución de metil- $\beta$ -ciclodextrina al 35% en peso (grado de sustitución 1,0, fabricada por Wacker-Chemie de Adrian, MI) añadiendo  $\beta$ -ciclodextrina a agua desionizada. Antes de preparar la disolución, se combinaron el 0,01, el 0,10 y el 1,0% en peso de carbón de coco previamente triturado en un mortero y mano de mortero en la ciclodextrina seca (16 horas a 100°C). Se centrifugó cada una de las tres disoluciones de metil-beta-ciclodextrina al 35% en peso y carbón activado a 750 rpm durante 30 minutos. Se añadió una alícuota superior de la disolución centrifugada, aproximadamente 1,5 ml (1,7 g) de una disolución de
- 20 ciclodextrina al 35% en peso, a un vial de espacio de cabeza de 40 ml con un tapón de rosca con tabique revestido de teflón. Se evaporó el agua de la disolución calentando el vial usando una pistola de calor a una temperatura moderada y haciendo rodar suavemente para recubrir las paredes interiores del vial uniformemente mientras se purgaba con nitrógeno seco. Se colocó el vial recubierto en un horno a 75°C durante aproximadamente 10 minutos para solidificar completamente el residuo de ciclodextrina eliminando todo el agua restante. En algunos casos, el
- 25 residuo de  $\beta$ -ciclodextrina claro formó burbujas y se volvió ligeramente opaco cuando se completó la evaporación. Se calentó el vial con el tapón de rosca quitado en un horno hasta 290°C durante 2 minutos. Se retiró el vial y se permitió que se enfriara a temperatura ambiente durante 40 segundos antes de aplicar el tapón de rosca con tabique revestido de teflón. Se midieron los productos de descomposición térmica resultantes de las impurezas de metil- $\beta$ -ciclodextrina en el espacio de cabeza dentro del vial sellado mediante cromatografía de gases usando los
- 30 parámetros de la tabla 1.



La tabla 3 muestra los resultados de la cromatografía de gases obtenidos a partir de las cuatro muestras de metil-β-ciclodextrina. Todas las muestras que contenían carbón activado mostraron una reducción sustancial de compuestos volátiles de descomposición. Las figuras 7 y 8 proporcionan los perfiles cromatográficos de los productos de descomposición térmica de metil-β-ciclodextrina y metil-β-ciclodextrina que contienen el 0,1% de carbono activado (basándose en el peso de β-ciclodextrina).

Tabla 3. Resultados del espacio de cabeza de SPME de cromatógrafo de gases de una disolución de β-ciclodextrina al 35% en peso, secada para eliminar el agua y calentada hasta 290°C durante 2 minutos.

Carbón activado, % en peso	Recuentos de área de cromatografía de gases	Porcentaje (%) de reducción de productos de descomposición térmica
0	304,903	NA
0,01	141,388	53,6
0,10	84,957	72,1
1,0	71,705	76,5

**Ejemplo 5**

Se preparó una disolución de metil-β-ciclodextrina al 46,7% en peso (grado de sustitución 1,0) en agua desionizada añadiendo 280 gramos de metil-beta-ciclodextrina (secada a 100°C durante 16 h) a 320 gramos de agua desionizada. Se dividieron los 600 gramos de metil-β-ciclodextrina en dos muestras de 300 gramos, disolución A y B. La disolución A comprendía una disolución acuosa de metil-beta-ciclodextrina al 46,7% en peso.

Se dispersó carbón de coco previamente triturado en un mortero y mano de mortero en la disolución B a 0,280 gramos. Entonces se centrifugó la disolución B a 750 rpm durante 30 minutos. Se usó una alícuota superior de la disolución centrifugada para recubrir la astilla de PET.

Se recubrieron ambas disoluciones A y B directamente sobre astillas de PET (Vordian PET 9921W, fabricado por Eastman Chemical de Kingsport, TN) que tenían una viscosidad intrínseca de 0,76 +/- 0,02 dl/g y una densidad de 1,2 g/cm<sup>3</sup> usando el siguiente procedimiento.

Se recubrieron astillas de PET con β-ciclodextrina a aproximadamente el 0,75% en peso usando tanto la disolución A como la disolución B. Se añadieron aproximadamente 2,0 kg de resina de PET a una botella tarada de boca ancha de 4 litros con cierre revestido de TFE. Se calentó la botella hasta 100°C antes de añadir 8,35 g de una disolución de recubrimiento A, vertiendo en el centro de la botella para evitar que la disolución entre en contacto con el vidrio. Se midió el peso de la disolución de recubrimiento hasta 0,01 gramos colocando la jarra con astillas de PET sobre una balanza analítica. Se mezcló la resina sobre una mezcladora de rodillos a 30 rpm durante 15 minutos para recubrir en húmedo las astillas de PET. Entonces se retiró el tapón de la botella erecta, y se colocó la botella en un horno de vacío a 115°C para eliminar el agua (0,9" Hg de presión) y se endureció el recubrimiento sobre las astillas de PET. Se realizaron tres recubrimientos adicionales para un total de cuatro recubrimientos. Para la disolución A, teniendo en cuenta la pérdida asociada con el recubrimiento sobre la pared de la botella, se encontró que la astilla de PET estaba recubierta a una concentración del 0,75% en peso. Se transfirió la astilla de PET secada en horno de vacío de la botella a una secadora en línea de moldeador por inyección y se secó en condiciones normales antes del moldeo por inyección. Volvió a pesarse la botella para determinar la pérdida de recubrimiento de metil-β-ciclodextrina.

Se recubrió la disolución "B" de una manera idéntica. Se secaron las muestras de astillas secadas y recubiertas con la disolución, astilla A (recubierta con disolución A), astilla B (recubierta con disolución B) y una muestra de control sin recubrimiento, astilla C, en un horno de vacío a 105°C a <0,1" Hg. Se combinaron individualmente cada astilla A y astilla B con PET no recubierto a una razón 1:10 de PET recubierto:PET virgen, produciendo una concentración de metil-β-ciclodextrina de 750 ppm. La astilla B contenía también 1,5 ppm de carbono activado. Se moldearon por inyección las astillas A y B en la combinación de 1:10 con PET virgen, y la astilla C produciendo huesos de perro en una máquina de moldeo por inyección de una única cavidad para el análisis del color. La tabla 4 muestra los parámetros de funcionamiento de la máquina de moldeo por inyección. Se determinó el color de los huesos de perro mediante la norma ASTM D 6290-98 usando un espectrofotómetro Color-Eye 7000A, y se notificó como unidades convencionales Hunter L, a y b en la tabla 5.

Tabla 4. Parámetros del moldeo por inyección de PET

Parámetro	Valor
Temp. de la extrusora	285°C
Temp. del colector del molde	272°C
Temp. de la compuerta del molde	300°C

Parámetro	Valor
Dia. de la compuerta del molde	>3 mm
Velocidad del husillo	70 rpm
Razón del husillo	20:1
Contrapresión	900 pKa
Tiempo de llenado de la cavidad	4 s
Presión de mantenimiento	55.000 pKa
Temp. de enfriamiento del molde	48°C

Tabla 5. Mediciones de color de Hunter para muestras de PET moldeadas por inyección.

ID de muestra	Descripción	L	a	b
A	750 ppm de metil- $\beta$ -ciclodextrina	86,3	-0,88	9,87
B	750 ppm de metil- $\beta$ -ciclodextrina con 1,5 ppm de carbono activado	90,0	-0,79	3,83
C	Resina de control	90,9	-0,60	1,16

5 La tabla 5 muestra que el carbono activado contenido en el recubrimiento mejora significativamente todas las mediciones de color de Hunter. El barrido a longitud de onda visible proporcionado en la figura 9 muestra una mejora con el carbono activado a lo largo de todo el espectro de luz visible. La eliminación de los productos de descomposición térmica producidos a partir de las impurezas encontradas en metil- $\beta$ -ciclodextrina durante el procedimiento de moldeo por inyección mejoró significativamente la alteración de color en PET y no había un impacto visible sobre la claridad con la introducción de carbono activado de tamaño de partícula pequeño.

10 Adicionalmente, en la inspección visual de los huesos de perro, no eran visibles partículas de carbono a simple vista. Tampoco había ningún defecto físico visible, tal como estrías, burbujas, o similares, para indicar defectos físicos provocados por la presencia durante el procesamiento de partículas de carbono o  $\beta$ -ciclodextrina.

La memoria descriptiva, los ejemplos y los datos anteriores proporcionan una descripción completa de la fabricación y el uso de la composición de la invención. Puesto que pueden hacerse muchas realizaciones de la invención sin apartarse del espíritu y alcance de la invención, la invención reside en las reivindicaciones adjuntas a continuación en el presente documento.

15

**REIVINDICACIONES**

1. Composición de aditivo de polímero que comprende:
  - (a) una ciclodextrina sustituida, y
  - (b) una cantidad eficaz de partículas de carbono que comprenden carbono activado, en la que la ciclodextrina sustituida está sustancialmente libre de un compuesto en el poro central del anillo de ciclodextrina y en la que la composición comprende de aproximadamente 2 a 40.000 partes en peso de ciclodextrina por cada parte en peso de partículas de carbono activado.
- 5
2. Composición según la reivindicación 1, que comprende de aproximadamente el 0,001 a aproximadamente el 1,0% en peso de partículas de carbono en el polvo.
- 10
3. Composición de aditivo de polímero según la reivindicación 1, en la que la ciclodextrina sustituida tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,3 a 2,5.
4. Composición de mezcla maestra que comprende:
  - (a) un polímero termoplástico;
  - (b) un compuesto de ciclodextrina sustituida en una cantidad correspondiente a de aproximadamente 100 a 150.000 partes en peso de ciclodextrina sustituida por cada millón de partes de la composición; y
  - (c) partículas de carbono que comprenden carbono activado en una cantidad correspondiente a de aproximadamente 0,005 a 5.000 partes en peso de partículas de carbono por cada millón de partes de la composición,
- 15
- en la que la ciclodextrina sustituida tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,3 a 2,5 y está sustancialmente libre de cualquier compuesto en el poro central del anillo de ciclodextrina y en la que la composición comprende de aproximadamente 2 a 40.000 partes en peso de ciclodextrina por cada parte en peso de partículas de carbono activado.
- 20
5. Método de fabricación de una composición de mezcla maestra, comprendiendo el método poner en contacto un polímero termoplástico fundido con una mezcla de aditivos, comprendiendo dicha mezcla de aditivos:
  - (a) un compuesto de ciclodextrina sustituida en una cantidad correspondiente a de aproximadamente 100 partes en peso a 150.000 partes en peso de grupos ciclodextrina por cada millón de partes de composición de mezcla maestra, y
  - (b) partículas de carbono que comprenden un carbono activado presente en una cantidad correspondiente a de aproximadamente 0,005 partes en peso a 5000 partes en peso por cada millón de partes de la composición de mezcla maestra,
- 25
- 30
- en el que la ciclodextrina sustituida tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,3 a 2,5 y está sustancialmente libre de cualquier compuesto en el poro central del anillo de ciclodextrina y en el que la composición comprende de aproximadamente 2 a 40.000 partes en peso de ciclodextrina por cada parte en peso de partículas de carbono activado.
- 35
6. Artículo polimérico termoplástico que comprende:
  - (a) un polímero termoplástico;
  - (b) un compuesto de ciclodextrina sustituida en una cantidad correspondiente a de aproximadamente 10 partes en peso a 50.000 partes en peso de grupos ciclodextrina por cada millón de partes en peso del artículo; y
  - (c) una cantidad eficaz de partículas de carbono que comprenden carbono activado,
- 40
- en el que la ciclodextrina sustituida tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,3 a 2,5 y está sustancialmente libre de cualquier compuesto en el poro central del anillo de ciclodextrina y en el que el artículo comprende de aproximadamente 2 a 40.000 partes en peso de ciclodextrina por cada parte en peso de partículas de carbono activado.

7. Método de fabricación de un artículo termoplástico que comprende las etapas de

(a) poner en contacto un polímero termoplástico con una composición de aditivo, comprendiendo la composición de aditivo

(i) una ciclodextrina sustituida y

5 (ii) una cantidad eficaz de partículas de carbono que comprenden un carbono activado; y

(b) formar dicho artículo,

10 en el que la ciclodextrina sustituida tiene un grado de sustitución de aproximadamente 0,3 a 2,5 y está sustancialmente libre de cualquier compuesto en el poro central del anillo de ciclodextrina y en el que el artículo comprende de aproximadamente 2 a 40.000 partes en peso de ciclodextrina por cada parte en peso de partículas de carbono activado.

8. Composición según la reivindicación 4, en la que el polímero termoplástico es una poliamida, un policarbonato, un poliuretano, un poliéter, una policetona, poliestireno, un poliacrilato, un poli(óxido de fenileno), poli(cloruro de vinilo), o copolímeros o combinaciones de los mismos.

FIG.1A

$\alpha$

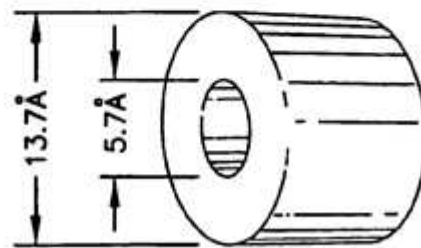


FIG.1B

$\beta$

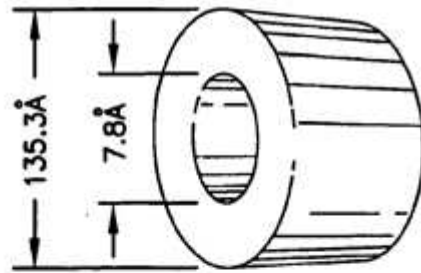
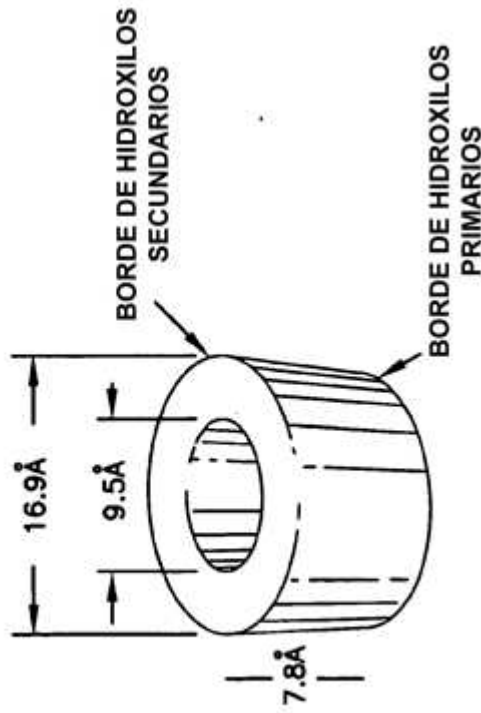


FIG.1C

$\gamma$



DIMENSIONES DE LAS CICLODEXTRINAS

FIG.2

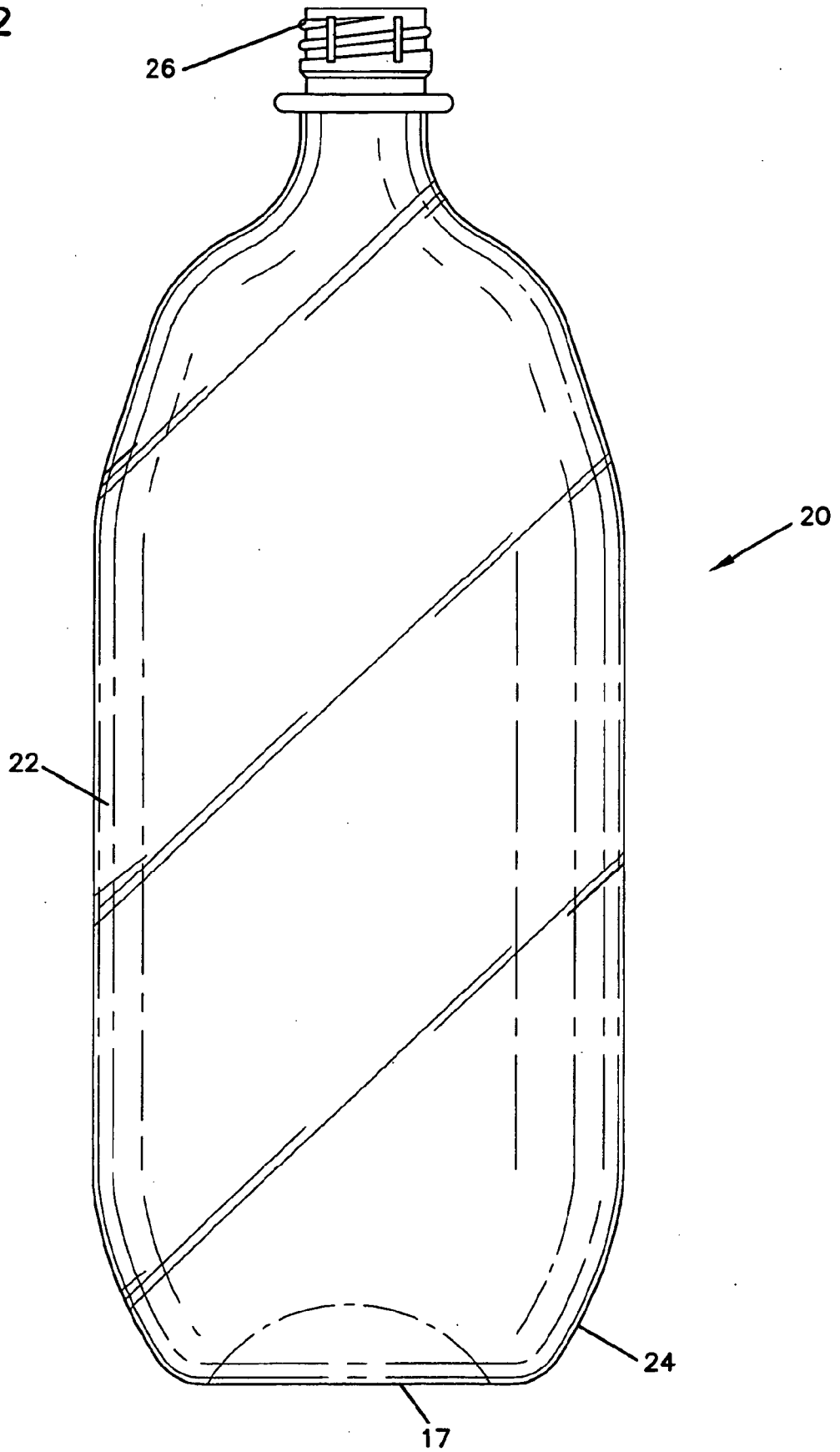


FIG.3

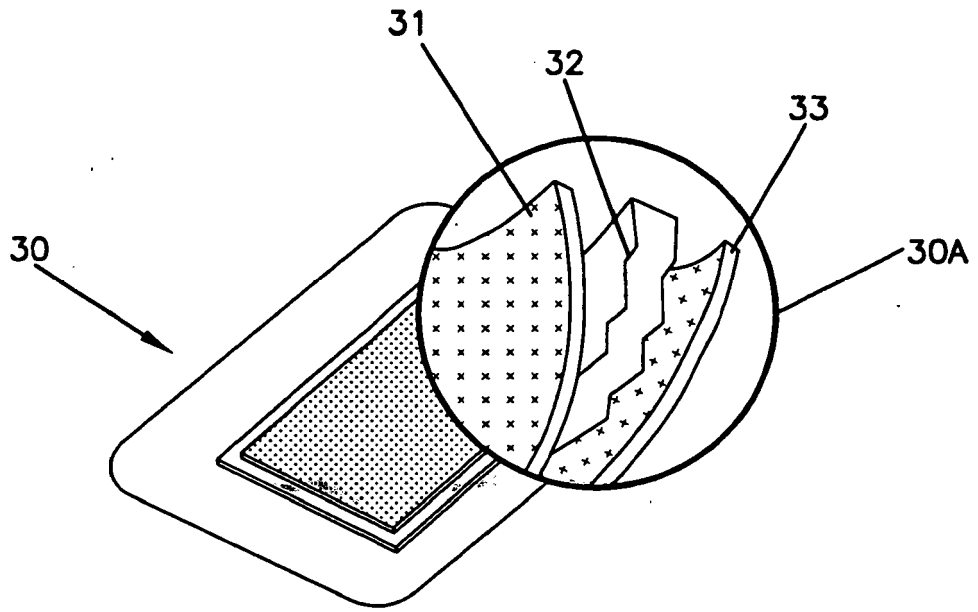


FIG.4

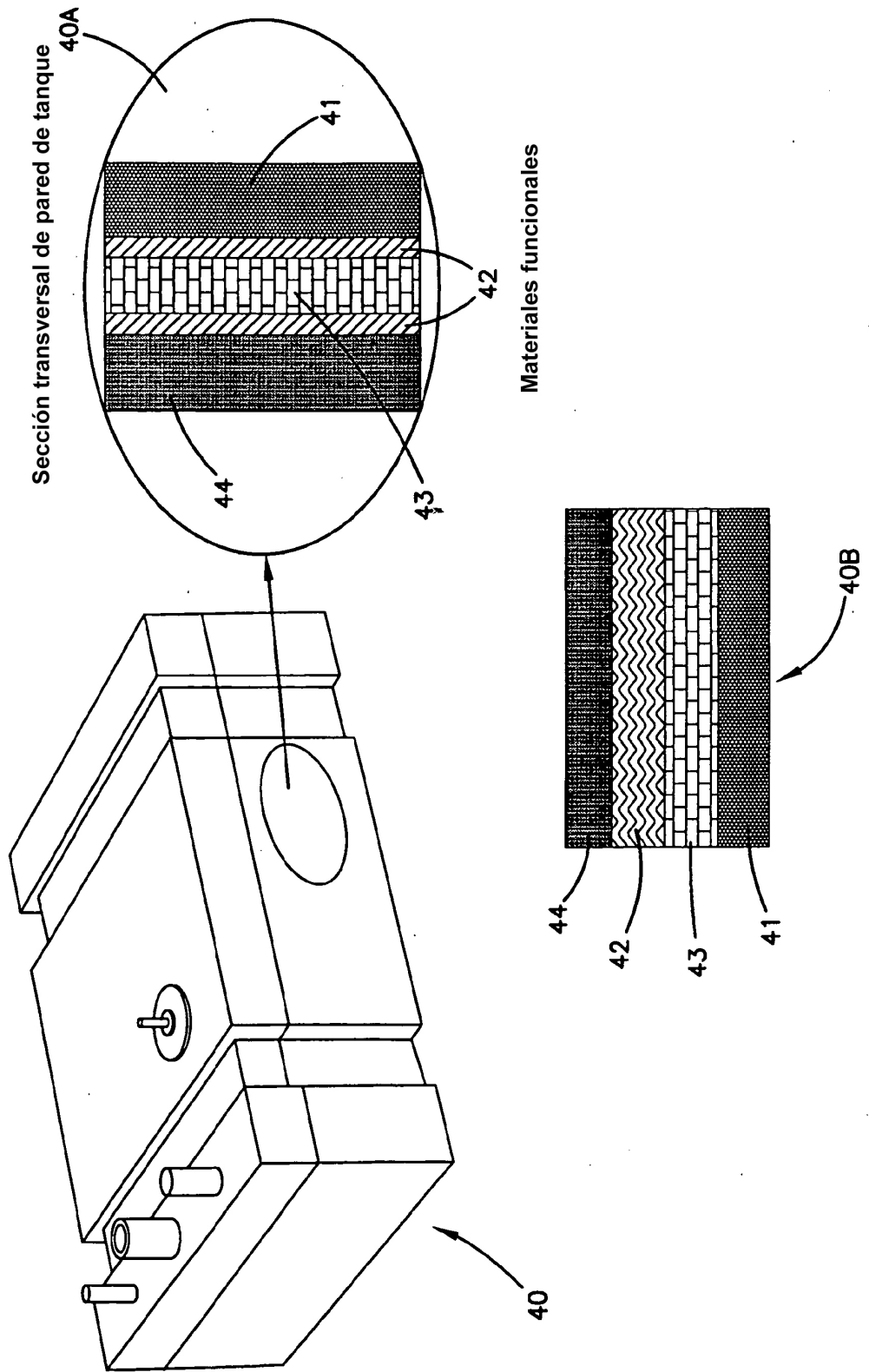




FIG.5A

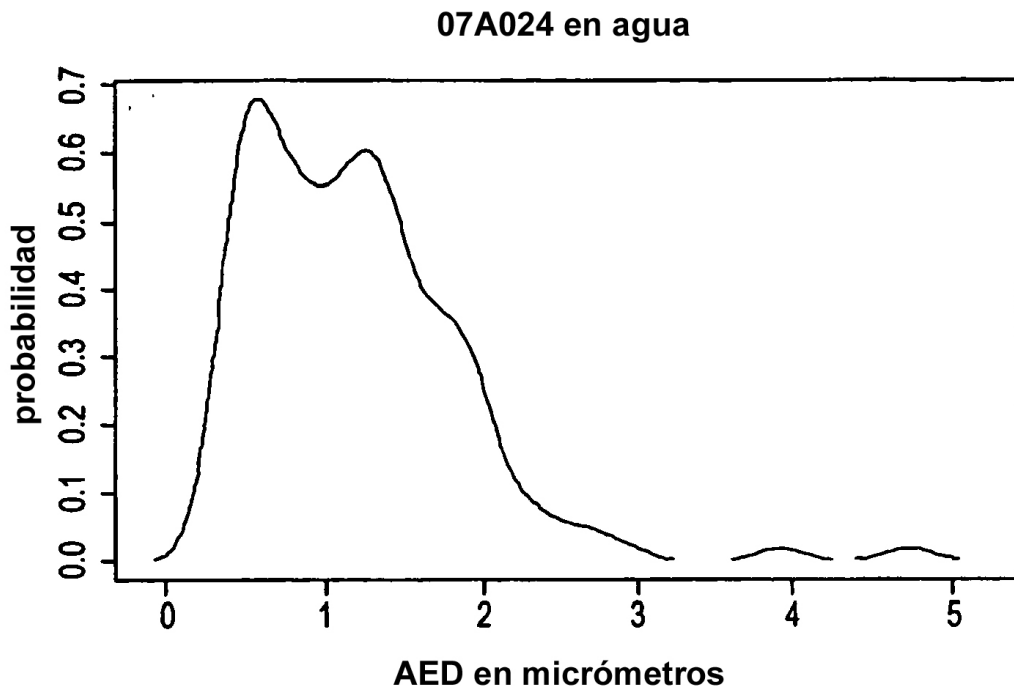
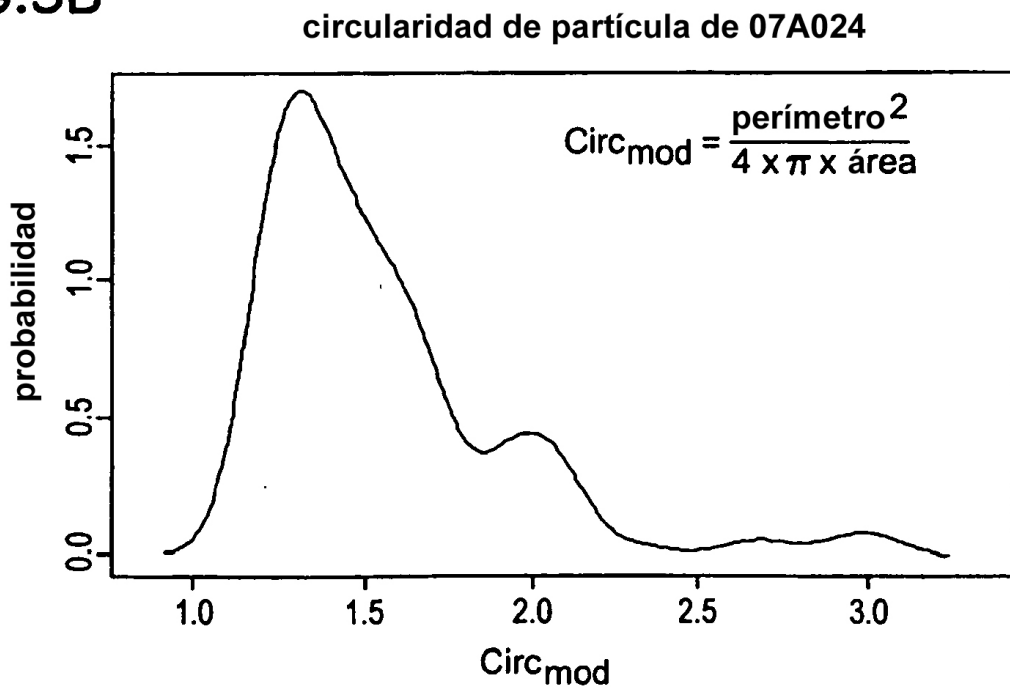
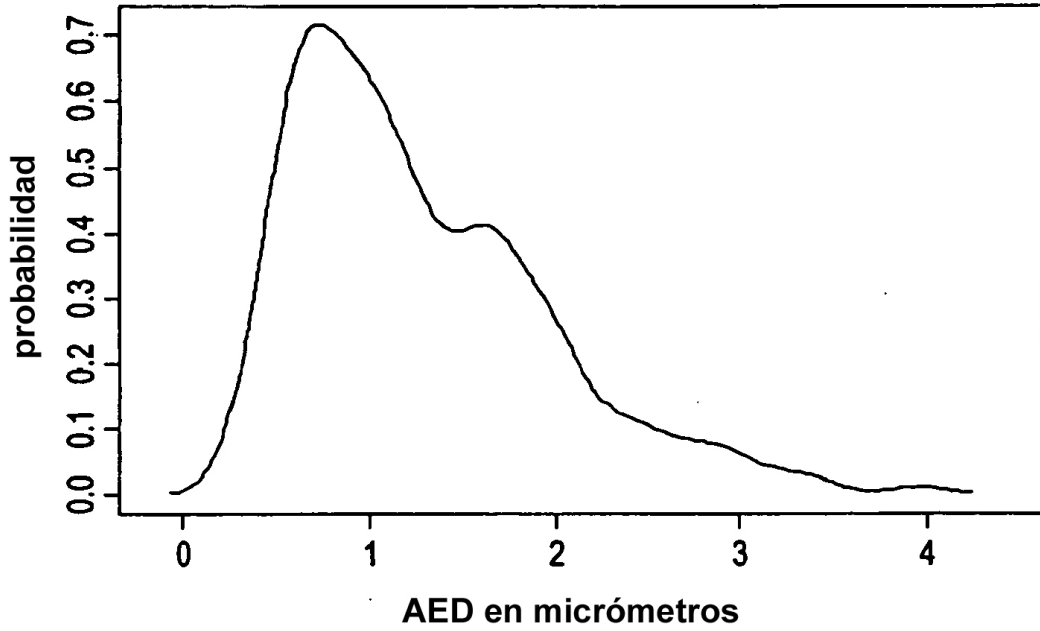


FIG.5B



**FIG.6A**

07A022 en aceite Emery



**FIG.6B**

circularidad de partícula de 07A022

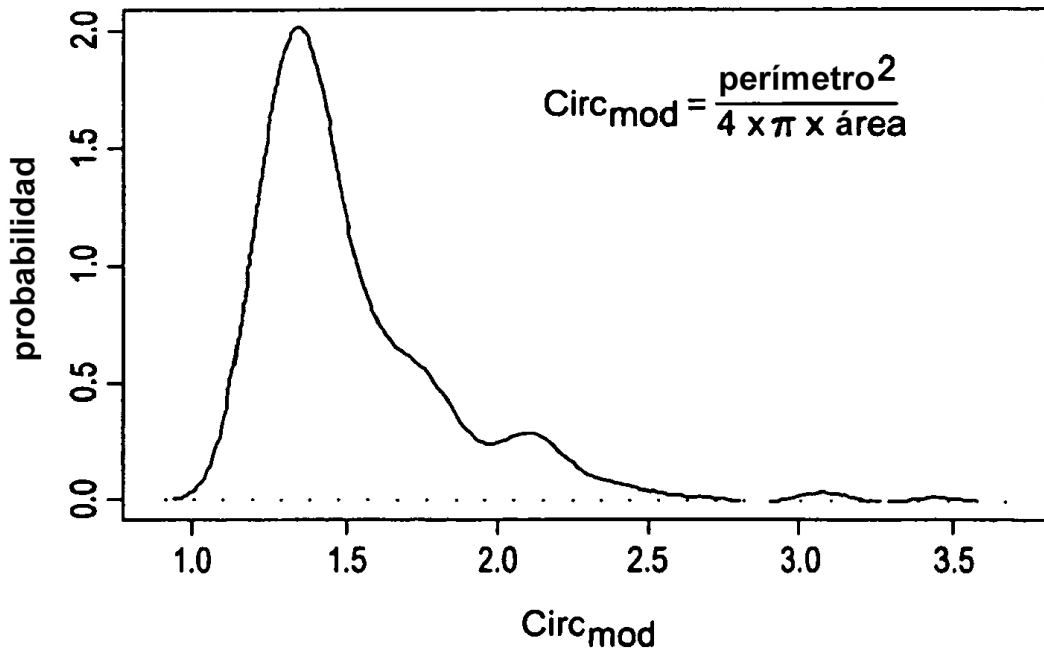


FIG.7

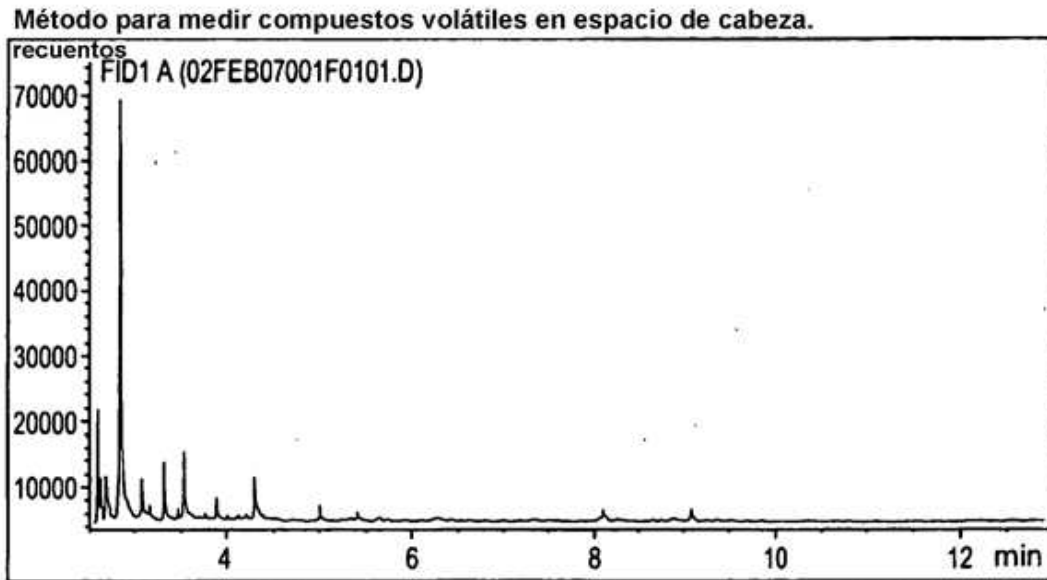


FIG.8

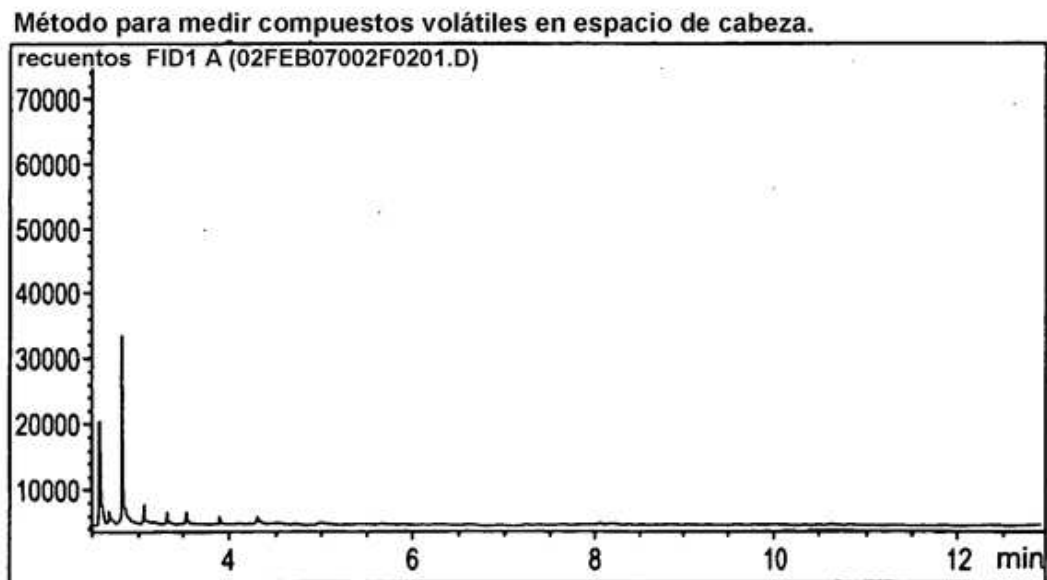


FIG.9

