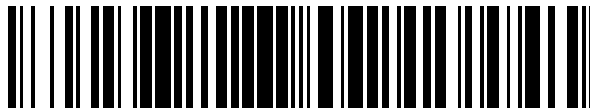


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 377 803**

51 Int. Cl.:
B32B 3/24

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05739757 .2**

96 Fecha de presentación: **03.05.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1773578**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **18.04.2007**

54 Título: **Material de embalaje absorbente de oxígeno**

30 Prioridad:
13.07.2004 US 889731

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
02.04.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
02.04.2012

73 Titular/es:
**MULTISORB TECHNOLOGIES, INC.
325 HARLEM ROAD
BUFFALO, NY 14224-1893, US**

72 Inventor/es:
POWERS, Thomas

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 377 803 T3

DESCRIPCIÓN

Material de embalaje absorbente de oxígeno

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere en general a composiciones absorbentes de oxígeno y particularmente a composiciones absorbentes de oxígeno que se usan en materiales de embalaje.

Antecedentes de la invención

10 Muchos productos son susceptibles a la putrefacción, desnaturalización, proliferación de moho, deterioro, enranciamiento, oxidación, u otro tipo de deterioro cuando entran en contacto con el oxígeno. Entre los ejemplos de dichos productos se incluyen cerveza, vino, zumo, vinagre, salsas, aderezos, comidas preparadas, pan, productos alimenticios, carnes, y ciertos fármacos y productos químicos. La conservación de dichos productos se ve alterada cuando hay mohos, bacterias y otros organismos presentes que prosperan en presencia del oxígeno. Estos organismos causan putrefacción y cambios en el sabor o calidad del producto. Además, algunos de los mismos productos pueden verse afectados por la oxidación que cambia el sabor o la calidad del producto. Para evitar dicha oxidación y proliferación de organismos, y aumentar de esta manera la estabilidad de la conservación de dichos productos, debe eliminarse el oxígeno del envase en el que se almacena el producto.

15 Una técnica para evitar o reducir la presencia del oxígeno es el envasado al vacío. Esto implica evacuar un envase después de cargarlo con el producto. Otra técnica es la expulsión o desplazamiento por gas a chorro. En ese caso, se usa un gas inerte como el nitrógeno para desplazar el aire y por lo tanto el oxígeno de un envase. El desplazamiento puede llevarse a cabo antes o después de que se haya cargado el producto en el envase.

20 Las desventajas comunes asociadas con las técnicas anteriores son el requisito de una operación a gran escala y la dificultad para eliminar el oxígeno disuelto en el producto. También, en general, estas técnicas dejan entre un 0,2% y un 0,5% de oxígeno en el envase. Esta cantidad de oxígeno en el envase es suficiente como para afectar negativamente a muchos productos.

25 Una técnica más sencilla y más eficaz para la eliminación de oxígeno implica colocar un absorbente de oxígeno en el envase junto con el producto. Con este fin, se conoce la disposición de un absorbente de oxígeno dentro de una resina sólida a temperatura ambiente. Por ejemplo en la patente de los Estados Unidos N° 5.143.763, se desvelan composiciones que tienen un absorbente de oxígeno dispuesto en resinas, tales como el polietileno, polipropileno y copolímero de etileno y de acetato de vinilo, entre otros. La patente de los Estados Unidos N° 5.089.323 desvela composiciones que tienen un absorbente de oxígeno contenido en resinas termoplásticas, tales como polietileno ramificado de baja densidad, polietileno de alta densidad, propileno homopolímeros, y copolímeros de etileno y acetato de vinilo, entre otros.

30 Sin embargo, hay varias limitaciones inherentes al proceso de aplicar una solución mediante serigrafía. A fin de imprimir la solución, debe presionarse la malla contra el substrato sobre el que se va a imprimir la solución. Cuando se levanta la malla para desplazarla a otro punto de impresión sobre el substrato, las características de tensión superficial y viscosidad de una solución son tales que no se produce una separación limpia y completa entre la solución que se ha impreso sobre el substrato y la solución que permanece sobre o detrás de la malla. Esto tiene por resultado una impresión de pobre calidad que es difícil de controlar.

35 Otro inconveniente con estos métodos es que con frecuencia debe colocarse un dispositivo separado, como por ejemplo, bolsitas o cartuchos, en la comida o producto farmacéuticos. Esto conlleva el problema, entre otros, de que tenga que ser el consumidor el que se deshaga de él al abrir el envase. Además, muchas de dichas bolsitas o cartuchos están etiquetados, "No comestible", lo que el consumidor puede interpretar como algo inapropiado para mezclar con una comida, fármaco u otro producto de consumo.

40 Los documentos US-A-5641425 y US-B-6156231 describen "etiquetas" adhesivas, absorbentes de oxígeno, para pegar en el interior de un envase de comida. La capa absorbente de oxígeno se forma dispersando un absorbente de oxígeno en una emulsión para formar una composición absorbente de oxígeno y transferir la composición sobre un substrato.

45 El documento WO02/057328 describe emulsiones poliméricas barredoras de oxígeno adecuadas para su uso como revestimientos, adhesivos o selladoras.

50 El documento US-B-6083585 describe copolímeros de condensación barredores de oxígeno para botellas y artículos de embalaje. Los copolímeros comprenden segmentos convencionales de poliéster en combinación con segmentos oligómeros poliolefínicos barredores de oxígeno.

El documento US-A-5061772 describe métodos para preparar copolímeros con forma de peine con una estructura principal de hidrocarburo y cadenas laterales de polilactona pendientes.

El documento USA-A-5721187 describe capas absorbentes de oxígeno formadas a partir del 15-80% en peso de

resina termoplástica y del 85-20% en peso de un agente absorbente de oxígeno.

Sumario de la invención

5 La presente invención proporciona una estructura de soporte para soportar un producto alimentario en un embalaje, en el que dicha estructura de soporte la forma un material de embalaje absorbente de oxígeno que comprende: una capa base; una composición absorbente de oxígeno dispuesta sobre al menos una cara de la capa base, comprendiendo dicha composición absorbente de oxígeno un absorbente de oxígeno contenido en una emulsión; una capa de película dispuesta sobre dicha capa absorbente de oxígeno; teniendo al menos una de dichas capas, la capa base o la capa de película, datos impresos para indicar información relacionada con el producto que dicho material de embalaje va a contener en su interior.

10 La impresión aparece en cualquiera o en ambas capas, la capa base y la capa de película. La composición absorbente de oxígeno puede encontrarse en una o en ambas caras de la capa base, mientras esté cubierta por la capa de película.

Se debe entender que tanto la descripción general anterior, como la siguiente descripción detallada, son sólo a modo de ejemplo de la invención y no pretenden ser ni exhaustivas ni restrictivas.

Breve descripción de los dibujos

15 La invención se entenderá mejor a partir de la siguiente descripción detallada cuando se lea en relación con los dibujos adjuntos, en los que:

La figura 1 es una vista superior de un ejemplo de realización de la presente invención;

La figura 2 es una vista transversal de un ejemplo de realización de la figura 1;

20 La figura 3 es un primer plano de una vista transversal de la sección rodeada con un círculo de la figura 2;

La Figura 4 es una realización de la presente invención, que incluye una tarjeta absorbente de oxígeno con una impresión sobre la misma;

La figura 5A es una vista frontal de un cupón de acuerdo con la presente invención;

La figura 5B es una vista lateral del cupón de la figura 5A; y

25 La figura 6 es una vista transversal de una realización de la presente invención con perforaciones tanto en la capa de película fina como en el substrato.

Descripción detallada de la invención

30 La presente invención proporciona una combinación de material de embalaje sobre el cual puede aparecer una impresión o publicidad, y una composición absorbente de oxígeno, en la que la presencia de la composición absorbente de oxígeno pasa desapercibida para el consumidor. Los absorbentes de oxígeno (o "reactivos") se dispersan en portadores de múltiples-componentes, específicamente emulsiones. Al dispersar un absorbente de oxígeno en dicho sistema de multi-componentes, la composición resultante puede aplicarse fácilmente sobre un substrato adecuado y cubrirse con una película permeable al oxígeno. Uno o ambos, el substrato o la película tienen una impresión, como unas instrucciones de uso del producto contenido en el mismo, u otra impresión, como una publicidad, combinando en el mismo la función de absorción de oxígeno con un material de embalaje funcional. Pero
35 sólo el material de embalaje impreso es visible para el consumidor, quién no puede ver la composición absorbente de oxígeno dado que forma parte del material de embalaje y está oculta dentro del mismo.

40 La figura 1, muestra una realización preferida en la que una bandeja de embalaje para una pizza 100 se estructura de acuerdo con la presente invención. La Pizza 150 se muestra levantada de la bandeja para revelar las instrucciones de preparación 160 que se han impreso sobre la capa superior de la bandeja 100. La bandeja 100 es un material de embalaje multicapa que comprende una capa de soporte y un absorbente de oxígeno, recubiertos con una capa fina permeable al oxígeno. La capa fina, permeable al oxígeno tiene información impresa sobre ella para proporcionar al consumidor instrucciones sobre cómo preparar la pizza. No es necesario ningún embalaje absorbente de oxígeno o material adicional dentro del embalaje, y por lo tanto no hay embalajes adicionales o paquetes absorbentes de oxígeno sueltos dentro del embalaje de comida o fármaco. Así pues, el consumidor ni siquiera sabe que hay un absorbente de oxígeno presente dentro del embalaje. La figura 2 muestra una vista transversal de la bandeja de embalaje 100, y la figura 3 muestra un primer plano de una vista transversal de la porción de bandeja 100 rodeada con una línea discontinua 200 en la figura 2.

45 Tal y como se aprecia mejor en la figura 3, las tres capas de la bandeja 100 comprenden un substrato 310 (preferentemente papel), un absorbente de oxígeno 320, y una capa de película fina de cubierta 330 que es permeable al oxígeno. Más adelante se describe con más detalle cada una de estas capas.

En la realización de la invención descrita anteriormente, el substrato sobre el que la composición absorbente de oxígeno se aplica es un papel adecuadamente rígido que puede servir como estructura de soporte en un embalaje para un producto alimentario como una pizza congelada o un alimento horneado. Por lo tanto, el consumidor recibe el producto sujeto por lo que aparenta ser una simple hoja de papel de soporte. No hay ningún paquete absorbente de oxígeno aparte ni otro dispositivo. Hay una impresión sobre el embalaje que podría incluir un cupón para una compra futura, instrucciones de calentamiento o de preparación, o sencillamente material publicitario sobre productos o servicios similares o diferentes. La impresión también puede colocarse en la cara del substrato opuesta a la cara sobre la que se aplican el absorbente de oxígeno y la fina película. Por lo tanto, podría aplicarse una impresión sobre ambos, en la capa de película fina, tal y como se muestra en la figura 1, y también en la parte trasera del substrato de papel (no se muestra) para proporcionar información suplementaria en el embalaje del producto.

En otra realización de la invención, el material de embalaje podría usarse con un fin dual, como absorbente de oxígeno y como cupón. En el caso de usar el material como cupón, podría usarse bien como un cupón construido como parte integral del paquete y que puede arrancarse del mismo, o bien podría emplearse un cupón suelto absorbente de oxígeno dentro del embalaje mayor. En la primera situación, pueden proporcionarse perforaciones o líneas troqueladas para que al consumidor le resulte más fácil separar el cupón del resto del embalaje. La figura 4 muestra la última forma de realización en la que un cupón suelto absorbente de oxígeno 400 se incluye dentro del embalaje de la figura 1. Por supuesto, si el cupón absorbente de oxígeno 400 es lo bastante grande y de ese modo tiene al menos una capacidad mínima de absorción de oxígeno, la bandeja en sí misma podría ser cualquier variedad de bandeja no absorbente de oxígeno de la técnica anterior. Preferentemente, sin embargo, la invención proporciona la función tripartita de soporte estructural, impresión, y absorbente de oxígeno, todo combinado en un material de embalaje que para el consumidor sólo aparenta tener la doble función de estructura con información impresa sobre él.

El material de embalaje de esta invención saca partido de emulsiones que pueden aplicarse fácilmente imprimiéndolas directamente sobre un substrato. Las composiciones absorbentes de oxígeno de la presente invención, por virtud del absorbente de oxígeno contenido en una emulsión, son capaces de contener mayores cantidades de absorbente de oxígeno y tienen una mejor permeabilidad al oxígeno que las formulaciones conocidas en las que los reactivos los contienen sólidos o soluciones. Además, el uso de emulsiones permite la inclusión de otros componentes en la composición, tales como hidrogeles, que permiten el uso de composiciones en entornos con poca humedad así como en entornos con mucha humedad.

Las emulsiones que se usan en la presente invención tienen una viscosidad y un contenido total en sólidos suficiente para contener los reactivos en una suspensión estable, así como una tensión superficial y una viscosidad que cambian cuando se mezclan o bombean de forma tixotrópica o pseudoplástica. Estas propiedades hacen que la emulsión sea adecuada para su impresión con, por ejemplo, serigrafía rotativa, impresoras con rodillos invertidos o con rodillos de huecogravado.

Además, las emulsiones que se usan en la presente invención son químicamente, bioquímicamente y físicamente compatibles con los reactivos, los materiales del substrato (sobre los cuales se aplican las composiciones), y los productos que se quiere proteger de la presencia de oxígeno. La compatibilidad con los reactivos significa que la emulsión ni reacciona con ninguno de los reactivos ni inhibe la reacción de los reactivos con el oxígeno. La compatibilidad con el material del substrato requiere que la tensión superficial de la emulsión sea suficientemente baja y las propiedades formadoras de película sean tales que pueda depositarse y mantenerse una capa uniforme hasta que gelifique o se seque. La compatibilidad con los productos a proteger requiere que la emulsión sea adecuada para entrar en contacto directo con alimentos, fármacos, diagnósticos médicos u otros productos.

Entre los absorbentes de oxígeno que las emulsiones que se usan en la presente invención, pueden contener se incluyen hierro y glucosa oxidasa. Puede usarse una sal como electrolito para la oxidación del hierro. El hierro puede ser hierro reducido por hidrógeno, hierro reducido electrolíticamente, o hierro reducido químicamente. Aunque el agente metálico absorbente de oxígeno preferido es el hierro, se apreciará que pueden usarse otros metales. Estos son, a modo de ejemplo no limitativo, aluminio, cobre, cinc, titanio, magnesio y estaño. Otros elementos que también pueden usarse en su forma elemental o parcialmente oxidada son: sodio, manganeso, yodo, azufre y fósforo.

La sal electrolítica puede ser cloruro sódico o cualquier otra sal adecuada, compatible con alimentos, incluyendo pero no limitándose a, sulfato sódico, cloruro potásico, cloruro amónico, sulfato amónico, cloruro cálcico, fosfato sódico, fosfato cálcico y cloruro de magnesio. Para productos no alimentarios, pueden utilizarse otras sales compatibles no alimentarias. Ambos, la sal y el hierro son preferentemente entre tamiz de malla 48 y 325.

Las composiciones absorbentes de oxígeno que se usan con la presente invención están diseñadas para su uso bien en entornos con poca humedad o con mucha humedad. Algunos embalajes tienen un alto contenido de humedad. Para dichos embalajes, las composiciones absorbentes de oxígeno que se usan con la presente invención pueden contener un absorbente de humedad como un gel de sílice o un tamiz molecular para activar la acción absorbente de oxígeno y absorber la humedad del contenedor. Otros embalajes, como los que almacenan alimentos fritos (por ejemplo, patatas fritas), tienen un contenido muy bajo de humedad y la composición absorbente de oxígeno puede contener un material portador de humedad como un hidrogel, carbón activado u otro material para

liberar la humedad necesaria para activar la acción absorbente de oxígeno.

Más adelante se desvelan a modo de ejemplo, algunas emulsiones que incorporan los requisitos específicos establecidos anteriormente y que se usan para suspender reactivos absorbentes de oxígeno. Cada una de estas emulsiones tiene diferentes propiedades funcionales y una aplicación prevista ligeramente diferente. Sólo son ejemplos de emulsiones que pueden usarse con la presente invención para proporcionar la función de estructura, absorbente de oxígeno e información impresa en un material de embalaje, pero que para un consumidor sólo parece ofrecer una estructura e información impresa.

En primer lugar, se desvela un sistema de emulsión de gel de alginato como portador de los reactivos y, opcionalmente, un hidrogel u otro componente humectante.

En segundo lugar, se desvela un sistema de emulsión de gel de xantano. Esta emulsión puede usarse para suspender los reactivos y permitir el uso del alcohol como parte del sistema. El alcohol es útil porque acelera el secado. También puede usarse un hidrogel en esta formulación.

En tercer lugar, puede usarse un sistema de emulsión de celulosa microcristalina. Esta emulsión también puede contener agua o alcohol o ambos. El sistema es compatible con ambos, con el hidrogel y los reactivos y, además, tiene una tensión superficial muy baja. La baja tensión superficial permite una separación limpia de la composición en un sustrato de impresión de la composición de, por ejemplo, la malla de una impresora de serigrafía rotativa durante el breve "descanso" requerido en la impresión a alta velocidad, cuando la impresora cambia de un punto de impresión a otro. Es más, la celulosa microcristalina, tiene una termogelificación característica que le presta estabilidad a la película impresa durante el secado. El sistema también puede incorporar un poco de goma de xantano para mantener las características de viscosidad pseudoplástica y de flujo.

De las distintas emulsiones, la formulación de celulosa microcristalina es la mejor adaptada para mantener en suspensión estable todos los distintos ingredientes, tales como el hierro, hidrogel y la sal. Esta formulación también es más tolerante a la sal que otras emulsiones.

Para terminar, se desvelan tres emulsiones adhesivas preparadas comercialmente para suspender los reactivos absorbentes de oxígeno. Estas emulsiones adhesivas son un polímero acrílico en emulsión acuosa, acetato de polivinilo en emulsión acuosa y un copolímero de etileno acetato de vinilo en emulsión acuosa.

A continuación se ilustran, con más detalle, las emulsiones que pueden usarse con la presente invención mediante los siguientes ejemplos. Sin embargo, debe entenderse que el alcance de la presente invención no está limitado por estos ejemplos concretos.

Los ensayos de absorción de oxígeno en los siguientes ejemplos se realizaron en tarros de conservas tipo Mason de 0,57 litros, 1,14 litros y 2,27 litros. Las composiciones descritas en los ejemplos bien se imprimieron a mano usando una serigrafía rotativa o se revistieron usando un rodillo de huecograbado N° 24 sobre un sustrato. Las composiciones sobre los sustratos se colocaron entonces dentro de los tarros, que a continuación se sellaron, y se midió la cantidad de oxígeno absorbido por la tarjeta. En todos los ejemplos, con una excepción, los tarros también contenían agua en un papel secante fijado a un lateral del tarro para suministrar humedad para la reacción. La única excepción fue el ejemplo que contenía hidrogel, el cual suministra agua por sí mismo de manera que no se necesitó ninguna fuente suplementaria de agua. En los ensayos en los que se usó agua en papel secante, el material absorbente de oxígeno, impreso o revestido, se secó a 93 °C (200°F).

El oxígeno que absorbieron las tarjetas que tenían distintas composiciones sobre ellas se determinó mediante un analizador de oxígeno, facilitado por Illinois Instruments, que midió el nivel de oxígeno presente en cada tarro mientras la tarjeta estuvo dentro del tarro. En el caso en el que el recipiente de pruebas se lavó a chorro con dióxido de carbono, se midió el contenido inicial de oxígeno. La cantidad reducida de oxígeno presente en el tarro se consideró como la cantidad absorbida por la tarjeta. En todos los ejemplos la cantidad de oxígeno absorbida fue satisfactoria.

Ejemplo 1: Emulsión de gel de alginato

Para formar la emulsión de gel de alginato, se combinaron los siguientes compuestos en los porcentajes en peso, dados.

Alginato de Sodio (baja viscosidad)	2,25%
Polisorbato 80	1,00%
Propionato de sodio	0,20%
Agua destilada	96,55%

La preparación precisó una mezcladora de alta cizalla. En este ejemplo, se utilizó una mezcladora de 2,84 litros de la marca Kitchen Aid. Primero se dispersaron los ingredientes dentro del agua, luego se mezclaron a baja velocidad durante 15 minutos, luego se mezclaron a velocidad media durante 15 minutos. La mezcla produjo espuma sobre la

emulsión y atrapó aire dentro de la emulsión. Se precisaron varias horas (una noche en este ejemplo) tras el mezclado para que la espuma se degradara y el aire atrapado escapara.

- 5 Una parte de la emulsión de alginato descrita anteriormente se combinó entonces con una parte de hierro reducido electrolíticamente, malla 200, que contenía cloruro sódico al dos por ciento en peso, para formar una composición absorbente de oxígeno. La formulación se imprimió sobre un sustrato para formar una tarjeta. La composición absorbente de oxígeno impresa se secó con calor, pero se dejó suficiente humedad en el depósito para que no fuera necesaria una fuente adicional de humedad. Las tarjetas se colocaron entonces dentro de los tarros Mason y se midieron sus velocidades de absorción de oxígeno tal y como sigue (las variaciones entre los tres ensayos que tienen depósitos con depósitos de impresión de igual peso son una variación normal del ensayo):

Velocidad de absorción de oxígeno			
	#1	#2	#3
Peso del depósito de impresión por cm ² (pulgada ²)	0,23 g (1,50 g)	0,23 g (1,50 g)	0,23 g (1,50 g)
16 h	13 cm ³ O ₂	14 cm ³ O ₂	20 cm ³ O ₂
24 h	16 cm ³ O ₂	14 cm ³ O ₂	22 cm ³ O ₂
47 h	26 cm ³ O ₂	22 cm ³ O ₂	34 cm ³ O ₂
135 h	54 cm ³ O ₂	41 cm ³ O ₂	62 cm ³ O ₂

- 10 El alginato de sodio se usó en la emulsión de este ejemplo (en vez del alginato de propilenglicol) porque es soluble y estable en un pH de neutro a ligeramente alcalino. Se usó la versión de baja viscosidad porque permite una mayor concentración de alginato dentro de la emulsión sin una viscosidad excesivamente alta. El producto que se usó en este ejemplo era de la marca comercial Keltrol[®] KNLV, disponible en Merck & Co., Inc. Aunque el ejemplo descrito contenía un 2,25 por ciento en peso de alginato de sodio, el porcentaje en peso de alginato de sodio puede estar comprendido en un intervalo del 0,2% al 10%, con un intervalo preferido del 1,0% al 3,5%.

- 15 Se usó el Polisorbato 80 en la emulsión de este ejemplo como tensioactivo para reducir la tensión superficial. Sin un tensioactivo, la emulsión no se deposita limpiamente o permanece en una película fina. Como el medio era acuoso, se precisó un tensioactivo hidrofílico. El Polisorbato 80, con un balance lipofílico hidrofílico de 14-15, es el tensioactivo con mayor grado alimentario hidrofílico disponible. El producto que se usó en este ejemplo era de la marca comercial Durfax[®] 80 de Van den Berg Foods. Aunque el ejemplo descrito contenía un 1,0 por ciento en peso de Polisorbato 80, el porcentaje en peso de Polisorbato 80 puede estar comprendido en el intervalo del 0,1 % al 10%, con un intervalo preferido del 0,5% al 1,5%.

- 25 El propionato de sodio se usó como conservante en esta emulsión porque quedaban algunos hidratos de carbono metabolizables en el alginato. Como virtualmente no hay azúcares simples, las levaduras y las bacterias no son las principales clases de organismos responsables de deterioro. Se necesitaba protección contra mohos y hongos que pueden descomponer hidratos de carbono complejos. Muchos de los posibles candidatos, como los derivados de sorbatos y benzoatos, bien tienen una solubilidad limitada en un pH neutro o tienen una eficacia mínima cuando están en forma de sales. El propionato de sodio que se usó en este ejemplo fue un conservante eficaz.

- 30 En este ejemplo se usó una proporción 1:1 de hierro a gel de alginato. Esto puede expandirse a proporciones superiores a 2:1. El intervalo de porcentaje en peso preferido de hierro dentro de la suspensión de alginato es del 50% al 60%, pero podría estar satisfactoriamente comprendido en el intervalo del 30% al 80%. El hierro puede contener, en peso, de un 0,1% a un 5,0% de cloruro sódico, con un intervalo preferido del 1,5% al 2,5%.

- 35 Puede usarse una mezcladora planetaria con varillas de alambre para mezclar los ingredientes de la emulsión en el agua siempre y cuando se añadan primero los granulados del gel de alginato lentamente al agua, de forma que cada grano se humedezca individualmente para evitar grumos. Una vez realizado esto, puede añadirse el Polisorbato 80. Opcionalmente, puede añadirse el propionato de sodio antes de la goma para que se disuelva fácilmente.

- 40 En una realización alternativa, puede incorporarse hidrogel a la emulsión a niveles de hasta un 40 por ciento en peso, una vez que esté listo para la impresión o el revestimiento. El intervalo preferido de porcentaje en peso para el hidrogel es del 8% al 18%. La cantidad de hidrogel añadida a la emulsión depende hasta un grado de la cantidad de hierro en la emulsión. Cuanto menos hierro, más hidrogel puede añadirse.

Puede añadirse un dos por ciento en peso de CaCl₂ fino a la dispersión de impresión para inducir la gelificación del alginato. Se cree que cualquier compuesto que contenga calcio también inducirá la gelificación.

- 45 Como procedimiento alternativo de aplicación, la emulsión puede imprimirse o revestirse primero sobre un sustrato y después pueden depositarse sobre el mismo los reactivos absorbentes de oxígeno. Tras el revestimiento o impresión por cualquier método, si se desea, puede depositarse un ión metálico divalente, como un polvo fino de CaCl₂ sobre la emulsión para inducir la gelificación del alginato. El Ca(OH)₂ puede ser una alternativa satisfactoria para este fin.

La emulsión de este ejemplo está lista para su uso después de que la espuma que se creó tras el mezclado se

degrade y el aire atrapado escape. La emulsión permanece estable durante varias semanas a temperatura ambiente, aunque el hierro puede reaccionar con el agua de la emulsión con el tiempo, aumentar el pH de la emulsión puede ayudar a evitar la reacción (esto se aplica a todas las composiciones del presente documento).

Ejemplo 2: emulsión de goma de xantano

5 Para formar la emulsión de goma de xantano, se combinaron los siguientes compuestos en los porcentajes en peso, dados:

Goma de xantano	2,0%
Alcohol isopropílico	43,0%
Agua corriente	55,0%

10 Merck comercializa la goma de xantano de grado simple con el nombre comercial Keltrol® KT. La goma de xantano puede ser del 0,1 al 5,0 por ciento en peso de la emulsión, con un intervalo preferido del 0,5% al 1,5%. La técnica de dispersión que se usó fue similar a la usada con la emulsión anterior de alginato, ya que es necesario añadirla con cuidado al agua para evitar que se formen grumos.

15 Los componentes se mezclaron con una mezcladora planetaria. La goma de xantano se añadió lentamente al agua sola. La adición requirió 5-10 minutos con la mezcladora a velocidad media-baja. El resultado fue una suspensión muy pesada de goma. Inmediatamente, tras obtener una dispersión uniforme, se añadió el alcohol muy gradualmente. A medida que esto se realizaba, la suspensión se aclaró hasta obtener una dispersión de gel traslúcida fluida (que después es estable durante varios meses). El alcohol isopropílico y el agua pueden usarse en cualquier proporción.

20 Una parte de la emulsión de la goma de xantano se combinó con una parte de hierro electrolíticamente reducido, tamiz malla 200, que contenía cloruro sódico al uno por ciento en peso. La formulación se imprimió sobre un sustrato en distintas cantidades para formar tarjetas. La composición absorbente de oxígeno impresa se secó con calor, pero se dejó suficiente humedad en el depósito para que no fuera necesaria una fuente adicional de humedad. Las tarjetas se colocaron entonces dentro de los tarros Mason y se midieron sus velocidades de absorción de oxígeno tal y como sigue:

	Velocidad de absorción de oxígeno		
	#1	#2	#3
Peso del depósito de impresión por cm ² (pulgada ²)	0,409 g (2,64 g)	0,611 g (3,94 g)	0,472 g (3,05g)
16 h	45 cm ³ O ₂	150 cm ³ O ₂	9 58 cm ³ O ₂
24 h	57 cm ³ O ₂	151 cm ³ O ₂	76 cm ³ O ₂
48 h	76 cm ³ O ₂	206 cm ³ O ₂	120 cm ³ O ₂
137 h	100 cm ³ O ₂	222 cm ³ O ₂	148 cm ³ O ₂

25 La emulsión de goma de xantano puede contener mucho más hierro sin decantarse que la emulsión de alginato de sodio, debido a la mayor viscosidad de la emulsión de goma de xantano. Es posible un intervalo de porcentaje en peso de las composiciones de hierro del 15% al 80%, con un intervalo preferido del 50% al 70%. El hierro puede contener del 0,1% al 5,0% en peso de cloruro sódico, con un intervalo preferido del 0,5% al 1,2%.

30 La emulsión de goma de xantano es útil porque es posible estabilizar los componentes de la reacción de absorción de oxígeno usando tanto alcohol como agua en la emulsión. En esta fórmula no fue necesario, añadir ni tensioactivos ni conservantes aunque de un uno al dos por ciento en peso de Polisorbato 80, puede mejorar la imprimibilidad. Por lo demás, el alcohol sirve tanto como conservante como tensioactivo. La emulsión puede prepararse sin alcohol, sin embargo, en dicho caso debería usarse un tensioactivo y un conservante que desempeñen la misma función a la descrita anteriormente, con la emulsión de alginato. El Polisorbato 80 y el Napropionato respectivamente, pueden usarse como tensioactivos y conservantes.

35 Cuando esté listo para la impresión o el revestimiento, también puede añadirse hasta un 40 por ciento en peso de hidrogel a la emulsión de goma de xantano. Los ensayos en laboratorio con los depósitos de la serigrafía indican que además es posible depositar hasta un 60 por ciento en peso de hierro suspendido, tamiz malla 200, en la emulsión. La emulsión que contiene hidrogel es estable durante varias horas, mientras que la emulsión que contiene un 60% de hierro es estable durante aproximadamente una hora antes de empezar a decantarse.

Dado que la goma de xantano en general no es tan tolerante a la sal, la emulsión de goma de xantano debe prepararse con menos sal a no ser que se use una versión de goma de xantano más tolerante con la sal.

40 **Ejemplo 3: Emulsión de celulosa microcristalina**

La emulsión microcristalina se formó con los siguientes porcentajes en peso:

Celulosa microcristalina	1,8%
Goma de xantano	0,2%

ES 2 377 803 T3

Etanol (95%)	44,0%
Agua (destilada)	54,0%

5 La celulosa microcristalina que se usó era de la marca comercial Avicel®RC-591. Se usó una mezcladora planetaria con varillas de alambre para dispersar los componentes. Primero, se combinaron agua y alcohol. Luego, se empapó completamente la celulosa microcristalina añadiendo cuidadosamente la combinación de alcohol y agua. La goma de xantano se añadió después para aumentar la viscosidad. La mezcla tardó varias horas en hidratarse. Después de preparar la combinación inicial y de mezclarla durante aproximadamente 10 minutos, se mezcló la combinación durante 2-3 minutos cada 15 minutos, durante las siguientes dos horas. Esta combinación luego fue estable durante varias semanas.

10 Se combinaron dos partes de la emulsión de celulosa con 3,5 partes de hierro reducido electrolíticamente, tamiz malla 200, que contenía cloruro sódico al uno por ciento en peso, y diacetato sódico al tres por ciento en peso. Se añade diacetato sódico a la formulación porque el hierro elimina preferentemente el oxígeno del dióxido de carbono en vez del oxígeno elemental en una atmósfera de oxígeno y dióxido de carbono sin diacetato de sodio. Con el diacetato de sodio presente, el hierro reacciona con el oxígeno y no con el dióxido de carbono. Pueden usarse otros acetatos y sales ácidas conocidas en la técnica anterior en lugar del diacetato de sodio.

15 Después se imprimieron distintas cantidades de la formulación sobre un sustrato para formar tarjetas. Las tarjetas se colocaron dentro de los tarros Mason, que se lavaron a chorro con dióxido de carbono para reducir el contenido de oxígeno y simular un contenedor lavado con gas a chorro, y se midieron las velocidades de absorción de oxígeno tal y como sigue:

Velocidad de absorción de oxígeno			
	#1	#2	#3
Peso del depósito de impresión por cm ² (pulgada ²)	0,279 g (1,80 g)	0,200 g (1,29 g)	0,174 g (1,12 g)
17 h	19 cm ³ O ₂	9,9 cm ³ O ₂	13 cm ³ O ₂
25 h	20 cm ³ O ₂	12 cm ³ O ₂	14 cm ³ O ₂
49 h	35 cm ³ O ₂	25 cm ³ O ₂	30 cm ³ O ₂
137 h	137 cm ³ O ₂	82 cm ³ O ₂	64 cm ³ O ₂

20 A continuación dos partes de la emulsión de celulosa, descrita anteriormente, se combinaron con una parte de hierro electrolíticamente reducido, tamiz malla 200, que contenía cloruro sódico al dos por ciento, en peso y 0,6 partes de hidrogel. La formulación se imprimió sobre un sustrato en distintas cantidades para formar tarjetas. Las tarjetas se colocaron entonces dentro de los tarros Mason y se midieron sus velocidades de absorción de oxígeno tal y como sigue:

Velocidad de absorción de oxígeno			
	#1	#2	#3
Peso del depósito de impresión por cm ² (pulgada ²)	0,547 g (3,53 g)	0,525 g (3,39 g)	0,558 g (3,60g)
18 h	46 cm ³ O ₂	51 cm ³ O ₂	48 cm ³ O ₂
39 h	111 cm ³ O ₂	91 cm ³ O ₂	100 cm ³ O ₂
47 h	121 cm ³ O ₂	96 cm ³ O ₂	120 cm ³ O ₂
75 h	134 cm ³ O ₂	122 cm ³ O ₂	130 cm ³ O ₂
160 h	135 cm ³ O ₂	125 cm ³ O ₂	130 cm ³ O ₂

25 Una parte de la suspensión de celulosa, descrita anteriormente, se combinó entonces con una parte de hierro reducido electrolíticamente, tamiz malla 200, que contenía cloruro sódico al dos por ciento, en peso. Se imprimieron distintas cantidades de la formulación sobre un sustrato para formar tarjetas. Las tarjetas se colocaron entonces dentro de los tarros Mason y se midieron sus velocidades de absorción de oxígeno tal y como sigue:

Velocidad de absorción de oxígeno			
	#1	#2	#3
Peso del depósito de impresión por cm ² (pulgada ²)	0,467 g (3,01 g)	0,381 g (2,46 g)	0,355 g (2,29g)
23 h	47 cm ³ O ₂	87 cm ³ O ₂	96 cm ³ O ₂
44 h	74 cm ³ O ₂	173 cm ³ O ₂	195 cm ³ O ₂
52 h	83 cm ³ O ₂	200 cm ³ O ₂	214 cm ³ O ₂
75 h	118 cm ³ O ₂	271 cm ³ O ₂	275 cm ³ O ₂
159 h	126 cm ³ O ₂	345 cm ³ O ₂	339 cm ³ O ₂

30 La ventaja de la celulosa microcristalina es que es tolerante tanto al alcohol como a la sal. Dado que se usó alcohol en esta emulsión, de nuevo no fue necesario usar ni tensioactivos, ni conservantes. El alcohol sirve para ambos fines.

35 La elección del alcohol usado en esta emulsión está limitada por el requisito de contacto con los alimentos de la fórmula en su conjunto. Gran parte del alcohol se pierde durante el secado pero también queda una parte de alcohol que podría transferirse al producto que se quiere proteger. Con ciertos productos esto podría excluir el uso del alcohol como disolvente. En estos casos, sería necesario añadir un tensioactivo y un conservante. Los que se usan con la fórmula de alginato serían satisfactorios. Para dicha emulsión se requeriría un tiempo más largo de secado.

La emulsión de celulosa microcristalina permite la preparación de una suspensión de hidrogel o hierro particularmente estable. Un contenido del 40 por ciento, en peso, de hidrogel en la emulsión permanecerá en suspensión casi indefinidamente. Un 60 por ciento, en peso, de hierro en la emulsión permanecerá suspendido durante varios días. Además, la viscosidad y la tensión superficial de la emulsión de celulosa microcristalina son tales que los depósitos de la serigrafía rotativa son óptimos a velocidades más altas.

El intervalo de porcentaje en peso de la celulosa microcristalina que puede usarse es del 0,2% al 7,0%. El intervalo preferido es del 0,9% al 2,7%. El intervalo de porcentaje, en peso, de goma de xantano es del 0,1% al 4,0%, con un intervalo preferido del 0,1% al 0,5%. Puede usarse cualquier proporción de etanol en agua. El intervalo de porcentaje, en peso, de hierro que puede añadirse a la emulsión de celulosa microcristalina es del 10% al 80%, con un intervalo preferido del 40% al 60%. El porcentaje en peso de cloruro sódico en el hierro puede ser del 0,1% al 5,0%, con un intervalo preferido del 0,8% al 1,5%. El porcentaje en peso de diacetato sódico que puede usarse en el hierro es del 0,1% al 30%, con un intervalo preferido del 2,0% al 5,0%. Puede añadirse un hidrogel a la emulsión microcristalina en un intervalo de porcentaje en peso del 1% al 40%, con un intervalo preferido del 8% al 18%.

La composición absorbente de oxígeno impresa se secó con calor, pero se dejó suficiente humedad en el depósito para que no fuera necesaria una fuente adicional de humedad. Si el revestimiento o impresión absorbente de oxígeno se seca completamente, se necesita una fuente de humedad para iniciar la oxidación del hierro a fin de provocar la absorción de oxígeno. La humedad normalmente la suministra el producto alimentario junto con el cual se embala el absorbente de oxígeno. Con alimentos secos, el absorbente de oxígeno necesita suministrar su propia humedad. Esto puede lograrse no secando del todo el revestimiento. También puede añadirse hidrogel a la emulsión antes del revestimiento, pero, incluso en ese caso, el revestimiento no se secará del todo de forma que el revestimiento pueda suministrar su propia humedad.

Durante el almacenamiento del material absorbente de oxígeno puede formarse hidrógeno porque, en ausencia de oxígeno, el hierro reaccionará con el agua para formar óxido de hierro e hidrógeno. Para evitarlo, el pH del revestimiento o la emulsión debería aumentarse por encima de 9,0 usando una base. Las bases preferidas son hidróxidos, tales como hidróxido sódico o hidróxido potásico. Sólo pueden usarse materiales alcalinos compatibles.

En los ensayos anteriormente descritos, con revestimientos secos, se colocó una pieza de 12,9 cm² (dos pulgadas cuadradas) de papel secante saturado con agua dentro del tarro Mason como fuente de humedad. Cuando se dejó agua en el revestimiento o se usó un hidrogel, no se usó agua en papel secante.

Ejemplo 4: Emulsión de polímero acrílico

La emulsión acrílica en agua que se usó fue Neocryl[®] A-5117 una marca de Zeneca Resins. Se imprimió una formulación que comprendía un 50 por ciento en peso de esta emulsión acrílica y un 50 por ciento en peso de una combinación de hierro, que contenía hierro reducido electrolíticamente, tamiz malla 200, y cloruro sódico al 2 por ciento, en peso, sobre 52 cm² (ocho pulgadas cuadradas) de un substrato de polipropileno y se secó con calor. El peso de la impresión fue de 2,09 mg/cm² (0,0135 g/pulg²). La tarjeta se colocó dentro de un tarro Mason junto con 13 cm² (dos pulgadas cuadradas) de papel secante saturado de humedad. La velocidad de absorción de oxígeno fue tal y como sigue:

Velocidad de absorción de oxígeno				
	#1	#2	#3	media
48 horas	13 cm ³ O ₂	16 cm ³ O ₂	15 cm ³ O ₂	15 cm ³ O ₂
114 horas	13 cm ³ O ₂	18 cm ³ O ₂	15 cm ³ O ₂	15 cm ³ O ₂

A continuación, 1,13 kg (2,5 lbs) de la emulsión marca Neocryl A-5117 se combinaron con 3,12 kg (6,88 lbs) de hierro (el hierro se obtuvo de SCM Corporation y tiene la designación SCM A-220) con un dos por ciento, en peso, de NaCl y 40 g de agua. Esta formulación, que tenía una viscosidad de 2,2 Ns/m² (2.700 centipoises), se revistió sobre una película de polipropileno orientada biaxialmente usando un rodillo de huecogravado N^o 24. Se depositó un peso de revestimiento de la formulación de 8 mg/cm² (0,0523 g/pulg²) (que contenía un 86,5 por ciento en peso de hierro) para un peso total de película de 11,2 mg/cm² (0.0725 g/pulg²).

La película revestida se calentó hasta secarla y se colocaron 12,9 cm² (dos pulgadas cuadradas) de papel secante saturado con agua dentro del tarro Mason junto con la película absorbente de oxígeno para actuar como fuente de humedad. Esta película revestida absorbió 1,52 cm³ O₂/cm² (11,4 cm³ O₂/pulg²) durante 39-44 horas.

A continuación 1,2 kg (2,8 lbs) de la emulsión marca Neocryl A-5117, se combinaron con 2,27 kg (5,0 lbs) de hierro SCM A-220, con un dos por ciento, en peso, de NaCl y 34 g de un agente neumatógeno (paratolueno sulfonil hidrazida) de la marca Celagen. El agente neumatógeno produce burbujas muy pequeñas dentro del revestimiento que aumentan la permeabilidad del revestimiento al oxígeno. Después se revistió con un peso de revestimiento de 11,5 g/cm² (0,0742 g/pulg²) (80,6 por ciento en peso de hierro) de esta composición, que tenía una viscosidad de 141 Ns/m² (1.410

centipoises) una película de polipropileno, tal y como se menciona anteriormente, para un peso total de película de 14,6 mg/cm² (0,0943 g/pulg²). Esta película revestida absorbió 1,52 cm³O₂/cm² (9,8 cm³ O₂/pulg²) durante 39-44 horas.

5 En la emulsión acrílica, el intervalo de porcentaje en peso del polímero acrílico marca Neocryl A-5117 puede ser del 15% al 90%, con un intervalo preferido del 25% al 35%. El hierro que se usa en la emulsión puede encontrarse en un intervalo de porcentaje en peso del 10% al 85%, con un intervalo preferido del 65% al 75%. El hierro puede combinarse con un intervalo de porcentaje en peso del 0,1% al 5,0% de cloruro de sodico, con un intervalo preferido para el cloruro sódico del 1,5% al 2,5%.

10 La proporción de emulsión acrílica a hierro también depende de la emulsión acrílica que se use y de la viscosidad deseada. Se añade agua para ajustar la viscosidad, lo que en consecuencia, aumenta el contenido en hierro. Estos intervalos serían diferentes para otras emulsiones acrílicas. Tal es el caso de todas las emulsiones desveladas en el presente documento.

Ejemplo 5: Emulsión de acetato de polivinilo

15 El acetato de polivinilo en emulsión acuosa que se usó era de la marca comercial Vinac XX-210 de Air Products and Chemicals, Inc. Se combinó un cuarenta y tres por ciento en peso de esta emulsión de acetato de polivinilo con un 57 por ciento en peso de una combinación de hierro, que contenía hierro reducido electrolíticamente, tamiz malla 200, y cloruro sódico al dos por ciento en peso. Esta formulación se imprimió entonces sobre 51,61 centímetros cuadrados de un substrato de polipropileno con un peso de impresión de 4,03 mg/cm² (0,026 g/pulg²). La tarjeta resultante se colocó dentro de un tarro Mason y se midió la velocidad de absorción de oxígeno tal y como sigue:

Velocidad de absorción de oxígeno				
	#1	#2	#3	Media
48 horas	22 cm ³ O ₂	22 cm ³ O ₂	22 cm ³ O ₂	22 cm ³ O ₂
114 horas	25 cm ³ O ₂	25 cm ³ O ₂	25 cm ³ O ₂	25 cm ³ O ₂

20 A continuación se combinaron 0,907 kg (2,0 lbs) de la emulsión marca Vinac XX-210 con 1,21 kg (2,67 lbs) de hierro SCM A-220 y con NaCl al dos por ciento en peso. Se revistió con esta formulación una película de polipropileno orientada biaxialmente usando un rodillo de huecogravado N° 24. Se depositó un peso de revestimiento de 5,27 mg/cm² (0,034 g/pulg²) de la formulación, (que contenía un 70,8 por ciento en peso de hierro) para un peso total de película de 8,37 mg/cm² (0,054 g/pulg²). La película revestida se secó completamente con calor. Cuando se ensayaron las muestras en un tarro Mason, se colocó papel secante saturado con agua dentro del tarro Mason para que actuaran como fuente de humedad. Esta película revestida absorbió 7,3 cm³O₂/cm² (4,6 cm³ O₂/pulg²) durante 39-44 horas.

25 El porcentaje en peso del acetato de polivinilo marca Vinac XX-210 puede variar del 15% al 90%, con un intervalo preferido del 40% al 50%. El hierro puede añadirse en un intervalo de porcentaje de peso del 10% al 85%, con un intervalo preferido del 50% al 60%. El porcentaje en peso del cloruro sódico en el hierro puede variar del 0,1% al 5,0%, con un intervalo preferido del 1,5% al 2,5%.

30 Puede añadirse agua para ajustar la viscosidad y por lo tanto aumentar el contenido en hierro. La proporción de hierro en la emulsión de acetato de polivinilo puede ser diferente para otras emulsiones de acetato de polivinilo.

Ejemplo 6: Emulsión de copolímero de etileno y acetato de vinilo

35 El copolímero de etileno y acetato de vinilo en una emulsión acuosa que se usó fue la marca Airflex 440 de Air Products and Chemicals, Inc. Se combinó una formulación de un 70 por ciento en peso de esta emulsión de vinil acetato de etileno con un 30 por ciento en peso de una combinación de hierro que contenía hierro reducido electrolíticamente, malla 200, y cloruro sódico al dos por ciento, en peso y se imprimió sobre 51,61 centímetros cuadrados de un substrato de polipropileno con un peso de impresión de 2,32 mg/cm² (0,015 g/pulg²). La tarjeta resultante se colocó dentro de un tarro Mason, y se midió la velocidad de absorción de oxígeno tal y como sigue:

Velocidad de absorción de				
	#1	#2	#3	Media
48 horas	11 cm ³ O ₂	10 cm ³ O ₂	8 cm ³ O ₂	10 cm ³ O ₂
114 horas	12 cm ³ O ₂	10 cm ³ O ₂	10 cm ³ O ₂	11 cm ³ O ₂

40 La película revestida se secó completamente con calor. Cuando se ensayaron las muestras en un tarro Mason, se colocó papel saturado con agua dentro del tarro para que actuara como fuente de humedad.

A continuación, se preparó otra emulsión usando la marca Airflex 400 en vez de la marca Airflex 440. En este ejemplo se combinaron 1,76 kg (3,88 lbs) de la emulsión marca Airflex 400 con 2,38 kg (5,25 lbs) de hierro SCM A-220 con NaCl al dos por ciento en peso y 300 g de agua. Con esta formulación, que tenía una viscosidad de 4,55

kg/m² (4.550 centipoises), se revistió una película de polipropileno orientada biaxialmente usando un rodillo N° 24. Se depositó un peso de revestimiento de 6,56 mg/cm² (0,0423 g/pulg²) (que contenía un 71,1 por ciento en peso de hierro) de la formulación, para un peso total de película de 9,68 mg/cm² (0,0625 g/pulg²). La película revestida se secó completamente con calor. Cuando las muestras se ensayaron en un tarro Mason, se colocó papel secante saturado con agua dentro del tarro Mason para que actuara como fuente de humedad. Esta película revestida absorbió 0,558 cm³O₂/cm² (3,6 cm³O₂/pulg²) durante 39-44 horas y 1,53 cm³O₂/cm² (9,9 cm³O₂/pulg²) durante 306-312 horas.

A continuación, se combinaron 1,76 kg (3,88 lbs) de la emulsión marca Airflex 400 con 2,55 kg (5,63 lbs) de hierro SCM A-220, con NaCl al dos por ciento en peso y 150 g de agua. Después se revistió con 6,93 mg/cm² (0,0447 g/pulg²)(72,7 por ciento en peso de hierro) de esta composición, que tenía una viscosidad de ZNs/m² (2.000 centipoises), una película de polipropileno, como la anterior, para un peso total de película de 10,0 mg/cm² (0,0648 g/pulg²). La película revestida se secó completamente con calor. Cuando las muestras se ensayaron en un tarro Mason, se colocó papel secante saturado con agua dentro del tarro Mason para que actuara como fuente de humedad. Esta película revestida absorbió 0,51 cm³ O₂/cm² (3,3 cm³ O₂/pulg²) durante 39-44 horas y 1,75 cm³ O₂/cm² (11,3 cm³O₂/pulg²) durante 306-312 horas.

El intervalo de porcentaje en peso de la emulsión marca Airflex 440 puede variar del 15% al 99% de la composición, con un intervalo preferido del 65% al 75%. Puede añadirse a la composición un intervalo de porcentaje en peso del 1,0% al 85% de hierro, con un intervalo preferido del 25% al 35%. Puede usarse un intervalo de porcentaje en peso del 0,1% al 5,0% de cloruro sódico en el hierro, con un intervalo preferido del 1,5% al 2,5%.

Puede añadirse agua para ajustar la viscosidad y aumentar de esta manera el contenido en hierro. La proporción de hierro en la emulsión del copolímero de etileno y acetato de vinilo sería diferente para otras emulsiones de copolímero de etileno y acetato de vinilo.

El porcentaje en peso de la emulsión marca Airflex 400 puede variar del 15% al 99% de la composición, con un intervalo preferido del 35% al 50%. Puede añadirse a la composición un porcentaje en peso del 1% al 85% de hierro, con un intervalo preferido del 50% al 65%. Puede usarse un intervalo de porcentaje en peso del 0,1% al 5% de cloruro sódico en el hierro, con un intervalo preferido del 1,5% al 2,5%. También puede añadirse agua a esta emulsión para ajustar la viscosidad y aumentar de esta manera el contenido en hierro.

Estas suspensiones también pueden imprimirse o revestirse sobre una película y secarse con calor sólo parcialmente de forma que no se necesite ninguna fuente de humedad. Cuando se haga esto, dichos materiales absorbentes de oxígeno pueden usarse en ambientes secos. Cuando se deja humedad en el absorbente de oxígeno, el pH de la suspensión debe elevarse por encima de 9,0 de manera que no se forme hidrógeno cuando se almacenen los absorbentes de oxígeno.

También se realizaron otros experimentos para mostrar la eficacia de la emulsión absorbente de oxígeno cuando la emulsión contiene menos de un 10,0 por ciento en peso de absorbente de oxígeno.

35 Ejemplo 7

Se revistió una película de polipropileno con una composición de 50,0 gramos de emulsión acrílica S.C. Johnson Jonbond 751 y 2,6 gramos de hierro, malla 325, SCM A-131, que contenía cloruro sódico al 1,0%. El revestimiento final seco tenía un contenido en hierro del 8,6% y, un peso de revestimiento de 7,75 mg/cm² (0,05 gramos por pulgada cuadrada). Después de 9 días, este revestimiento absorbió 0,010 cm³ O₂ (1,94 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas).

45 Ejemplo 8

Se revistió una película de polipropileno con una composición de 50,0 gramos de emulsión acrílica S.C. Johnson Jonbond 751 y 1,2 gramos de hierro, malla 325, SCM A-131, que contenía cloruro sódico al 1%. El revestimiento final seco tenía un contenido en hierro del 4,2% y, un peso de revestimiento de 6,2 mg/cm² (0,04 gramos por pulgada cuadrada) después de 6 días. Después de 9 días, este revestimiento absorbió 0,060 cm³O₂ (1,94 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas).

50 Ejemplo 9

Se revistió una película de polipropileno con una composición de 50,0 gramos de copolímero de etileno y acetato de vinilo Air Products & Chemical Airflex 400 y 2,6 gramos de hierro, malla 325, SCM A-131, que contenía cloruro sódico al 1%. El revestimiento final seco tenía un contenido en hierro del 8,6% y, un peso de revestimiento de 9,3 g/cm² (0,06 gramos por pulgada cuadrada). Este revestimiento absorbió una media de (2,10 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas) 0,065 g/cm² después de 9 días).

Ejemplo 10

Se revistió una película de polipropileno con una composición de 50,0 gramos de una emulsión del copolímero de etileno y acetato de vinilo Air Products & Chemical Airflex 400 y 1,2 gramos de hierro, malla 325, SCM A-131, que contenía cloruro sódico al 1%. El revestimiento final seco tenía un contenido en hierro del 4,2% y, un peso de revestimiento de 0,0175 g/cm² (0,5 gramos por pulgada cuadrada). Este revestimiento absorbió una media de 0,0453 cm³ O₂/cm² (1,46 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas) después de 6 días. Después de 9 días, este revestimiento absorbió 0,0852 cm³O₂/cm² (3,07 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas).

Ejemplo 11

Se revistió una película de polipropileno con una composición de 50,0 gramos de una emulsión de homopolímero de acetato de vinilo XX-210 de Air Products & Chemical Airflex 400 y 2,6 gramos de hierro, malla 325, SCM A-131, que contenía cloruro sódico al 1%. El revestimiento final seco tenía un contenido en hierro del 8,6% y, un peso de revestimiento de 1,75 mg/cm² (0,05 gramos por pulgada cuadrada). Después de 9 días, este revestimiento absorbió una media de 0,025 cm³O₂/cm² (0,81 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas).

Ejemplo 12

Una película de polipropileno se revistió con una composición de 50,0 gramos de la emulsión del homopolímero de acetato de vinilo Airflex XX-210 de Air Products & Chemicals y 1.2 gramos de hierro, malla 325, SCM A-131 que contenía cloruro sódico al 1,0%. El revestimiento final seco tenía un contenido en hierro del 4,2% y un peso de revestimiento de 0,9 mg/cm² (0,07 gramos por pulgada cuadrada). Este revestimiento absorbió una media de 0,03 cm³ O₂/cm² (0,97 cm³oxígeno por 5 pulgadas cuadradas) después de 6 días. Después de 9 días, este revestimiento absorbió 0,0753 cm³O₂/cm² (2,43 cm³ de oxígeno por 5 pulgadas cuadradas).

Tal y como se ha tratado anteriormente con respecto a la figura 3, se dispone una capa de película fina 330 sobre la composición absorbente de oxígeno 320. Esta capa de película fina 330 puede aplicarse por impresión u otras técnicas conocidas. En la realización que se ilustra en la figura 5, la capa de película fina 330 se afianza sobre la composición absorbente de oxígeno 320 adhiriendo ambas a la misma composición absorbente de oxígeno 320 y a la periferia 510 del sustrato 310 donde la capa de película fina 330 y el sustrato 310 contactan directamente (sin ninguna composición absorbente de oxígeno 320 dispuesta entre medias). Cabe señalar que podría usarse un adhesivo suplementario entre la capa de película fina 330 y el sustrato 310, en la periferia 510 donde contactan directamente, o, en realizaciones alternativas la adhesión entre la capa de película fina 330 y el sustrato 310, en virtud de sus características físicas relativas, podría ser suficiente de forma que no sea necesario ningún medio suplementario de fijación.

La capa de película fina 330 es un revestimiento polimérico permeable al oxígeno (pero no poroso) sobre una composición absorbente de oxígeno 320. La capa de película fina 330 es una única capa que forma una película sobre la composición absorbente de oxígeno 320. La composición absorbente de oxígeno 320, tal y como se ha descrito anteriormente con más detalle, es una película flexible que se ajusta a la forma deseada de los embalajes de muchos productos diferentes con los que pueden usarse. La capa de película fina 330 debe ser lo suficientemente flexible como para permanecer adherida a la composición absorbente de oxígeno 320 independientemente de la forma asumida por la composición absorbente de oxígeno 320. La capa de película fina 330 es una capa de revestimiento fino que se adhiere a la suave película continua que forma la composición absorbente de oxígeno 320. No hay necesidad de una capa adhesiva intermedia entre la composición absorbente de oxígeno 320 y la capa de película fina 330.

Por permeable al oxígeno, se entiende que la velocidad de transmisión de oxígeno a través de la película fina debería ser al menos 0,0135 cm³/cm²/día (10 cm³/100 pulg²/día) a 22,8 °C (73 °F) 50% HR, y preferentemente mayor que 0,031 cm³/cm²/día (20 cm³/100 pulg²/día) a 22,8 °C (73 °F) 50% HR, pero sin llegar a ser porosa al oxígeno.

La capa de cubierta fina 330 preferentemente se prepara con un polímero disperso en agua. Típicamente no pueden usarse disolventes orgánicos cuando el uso previsto del material de embalaje sea como absorbente de oxígeno en contenedores de comida. Las dispersiones poliméricas en agua son aptas para estar en contacto con comida. El contenido en sólidos del polímero en la dispersión de agua se encuentra dentro del intervalo 50-100%. Tras el secado, la capa de película fina de la cubierta es permeable al oxígeno tal y como se define en el presente documento.

Se debería señalar, sin embargo, que aunque la capa de película fina de la cubierta se prepara a partir de un material permeable al oxígeno, tal y como se define en el presente documento, la velocidad global de absorción de oxígeno

5 además puede controlarse formando perforaciones o pequeños orificios, concretamente micro-perforaciones, en la capa de película fina de la cubierta, en la capa base o en ambas. Añadiendo dichas micro-perforaciones, puede aumentarse la cantidad de oxígeno que puede alcanzar la composición absorbente de oxígeno. De esta manera, la opción de añadir o de añadir selectivamente cierta densidad de micro-perforaciones en las capas que rodean la composición absorbente de oxígeno puede ayudar en el rendimiento global del material de embalaje. Se muestra un ejemplo de micro-perforaciones en la figura 6, que es una sección transversal del material de embalaje en capas, en la que las micro-perforaciones 600 se forman en el sustrato de la capa base, y se muestran micro-perforaciones 610 en la capa de película fina de la cubierta.

10 Se ensayaron varios ejemplos de polímeros útiles para esta capa de película fina de la cubierta 330 sobre las composiciones absorbentes de oxígeno (sin micro-perforaciones). Los resultados de dichos ensayos se muestran más adelante en la Tabla I. En estos ejemplos. Una composición absorbente de oxígeno consistente en un 25% de resina acrílica y un 75%, de polvo de hierro, tamiz malla 325, combinado con cloruro sódico al 2% se revistió primero sobre una película de poliéster y luego se secó. El revestimiento se efectuó con un cilindro de huecograbado y el peso del revestimiento seco terminado fue de 14,0-16,7 kg (30,8-36,9 lbs.) por resma. Cada uno de los distintos polímeros de la cubierta superior que se listan en la Tabla I se aplicó entonces sobre la composición absorbente de oxígeno usando un aplicador de película con una barra del 0,3 para obtener un revestimiento de 0,3 ml. Para cada composición de revestimiento, se colocó una muestra de 32,3 cm² (5 pulgadas cuadradas) en un recipiente sellado con una humedad relativa del 100% y a temperatura ambiente. Se tomaron muestras con una jeringuilla para medir el contenido de oxígeno en el recipiente sellado a fin de determinar la velocidad de absorción de oxígeno de cada una de las muestras. Los resultados que se presentan en la Tabla I son la media de tres ensayos por cada muestra. Todas las muestras se adhirieron bien a la composición absorbente de oxígeno.

TABLA I

VELOCIDAD DE ABSORCIÓN DE OXIGENO DE LAS MUESTRAS REVESTIDAS CON DISTINTAS CAPAS DE PELÍCULA DE CUBIERTA (cm³ de oxígeno por (pulgadas cuadradas) cm²)

	CONTENIDO	Tras	Tras	Tras	Tras
	EN	3	6	10	13
	SÓLIDOS	Días	Días	Días	Días
Convencional (sin capa de cubierta)		(9,6)1,49	(11,3) 1,75	(12,4) 1,92	(13,5) 2,09
Tyvek (capa pelicular)		(8,2) 1,27	(11,5) 1,78	(13,5) 2,09	(14,7) 2,28
Acetato de celulosa (capa pelicular)		(8,8) 1,36	(10,0) 1,55	(10,9) 1,69	(12,1) 1,88
Airflex 400 (Copolímero de etileno y acetato de vinilo)	55,0%	(4,8) 0,744	(5,4) 0,837	(9,3) 1,44	(11,0) 1,71
Pierce & Stevens Latiseal A-7734A (Etileno Vinil Acetato)	44,0%	(4,9) 0-713	(7,8) 1-21	(10,5) 1-63	(10,7)1,66
Airflex 300 (Acetato de vinilo)	55,0%	(5,9) 0-915	(6,9) 1-07	(9,1) 1-41	(10-1) 1-57
Vinac XX-210 (Homopolímero de acetato de vinilo)	55,0%	(3,7) 0,574	(5,1) 0-791	(8,1) 1-26	(9,3) 1-44
AirfleX 421 (Copolímero de etileno acetato)	52,0%	(4,2) 0-651	(5,5) 0,853	(7,7) 1,19	(8,7) 1,35
Vycar 526 (Polímero plastificado de cloruro de vinilo)	57,5%	(2,7) 0,419	(3,6) 0,558	(5,3) 0,822	(6,8) 1,05

(continuación)

TABLA I

VELOCIDAD DE ABSORCIÓN DE OXIGENO DE LAS MUESTRAS REVESTIDAS CON DISTINTAS CAPAS DE PELÍCULA DE CUBIERTA (cm³ de oxígeno por (pulgadas cuadradas) cm²)

	CONTENIDO	Tras	Tras	Tras	Tras
	EN	3	6	10	13
	SÓLIDOS	Días	Días	Días	Días
Jonbond 751 (Emulsión acrílica)	56,0%	(2,3) 0,357	(4,2) 0,651	(6,1) 0,946	(6,7) 1,04
Allied Signal 316 (Homopolímero de polietileno oxidado)	30,0%	(3,2) 0,496	(4,4) 0,682	(5,7) 0,884	(6,3) 0,977
Witco W232 (Dispersión acuosa de poliuretano)	29,8%	(1,9) 0,295	(3,4) 0,527	(5,6) 0,868	(6,2) 0,961

5 La cantidad de oxígeno absorbido por la composición absorbente de oxígeno en cada una de las muestras que se presentan en la Tabla 1, depende de la permeabilidad de la capa de cubierta. Tyvek mostró la mayor permeabilidad de las muestras que se presentan, con una permeabilidad que decrece progresivamente hasta Witco W232 (Dispersión acuosa de poliuretano) al final de la Tabla I. También pueden usarse como capa de cubierta fina 330 otros polímeros solubles en agua conocidos en la técnica anterior, de acuerdo con la presente invención.

Los procedimientos y equipos usados para imprimir la información sobre la capa de la base o de la película (o ambas) son conocidos para los expertos en la materia. Estos métodos incluyen impresión en huecogravado, serigrafía, impresión flexográfica, o cuatricromía.

10 Podría usarse una capa opcional suplementaria por encima de la capa impresa. Dicha capa sería una capa sobreimpresa. Preferentemente, la capa sobreimpresa opcional sería un barniz, y más preferentemente un barniz estampado, de forma que la sobrecapa de barniz sólo cubra la impresión. El fin de la sobrecapa sería evitar que la impresión se separe de su sustrato (capa base o capa de película), y también evitar el contacto directo entre la tinta usada en la impresión y el contenido del embalaje. Por supuesto, cualquiera de dichos tintes o barnices tendrán que tener una compatibilidad aprobada, apta para el contenido para el que se destina el embalaje, tales como tintas y barnices de uso alimentario, en el caso de alimentos, o tintas y barnices de uso farmacéutico, en el caso de fármacos, etc. Entre los barnices típicos preferidos se incluyen barnices de polietileno, uretano y acrílicos.

En otra realización de la invención, la composición absorbente de oxígeno se aplica en ambas caras del sustrato y ambas caras se cubren con una capa de película fina.

20 Aunque se ilustra y se describe en el presente documento con referencia a ciertas realizaciones específicas, la presente invención, sin embargo, no pretende limitarse a los detalles que en ella aparecen. Por el contrario, pueden hacerse varias modificaciones en los detalles dentro del alcance de las reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Estructura de soporte para soportar un producto alimentario en un embalaje, en el que dicha estructura de soporte la forma un material de embalaje absorbente de oxígeno que comprende:
- una capa base;
- 5 una composición absorbente de oxígeno dispuesta sobre al menos una cara de la capa base, comprendiendo dicha composición absorbente de oxígeno un absorbente de oxígeno contenido en una emulsión;
- una capa con una película dispuesta sobre dicha capa absorbente de oxígeno;
- teniendo al menos una de dichas capas, la capa base o la capa de película, datos impresos para indicar información relacionada con el producto que dicho material de embalaje va a contener en su interior.
- 10 2. La estructura de soporte de la reivindicación 1, en la que dicha emulsión es un gel de alginato en una emulsión acuosa.
3. La estructura de soporte de la reivindicación 1, en la que dicha emulsión es una goma de xantano en una emulsión acuosa.
- 15 4. La estructura de soporte de la reivindicación 1, en la que dicha emulsión es una celulosa microcristalina en una emulsión acuosa.
5. La estructura de soporte de la reivindicación 1, en la que dicha emulsión es un polímero acrílico en una emulsión acuosa.
6. La estructura de soporte de la reivindicación 1, en la que dicha emulsión es un acetato de polivinilo en una emulsión acuosa.
- 20 7. La estructura de soporte de la reivindicación 1, en la que dicha emulsión es un copolímero de etileno y acetato de vinilo en una emulsión acuosa.
8. La estructura de soporte de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicho absorbente de oxígeno comprende un metal y una sal, seleccionándose dicha sal del grupo que consiste en hierro, aluminio, cobre, zinc, titanio, magnesio, estaño, sodio y manganeso, y dicha sal se selecciona del grupo que consiste en cloruro sódico, sulfato sódico, cloruro potásico, cloruro amónico, sulfato amónico, cloruro cálcico, fosfato sódico, fosfato cálcico y cloruro de magnesio.
- 25 9. La estructura de soporte de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un hidrogel suspendido en dicha emulsión.
10. La estructura de soporte de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un tensioactivo en dicha emulsión.
- 30 11. La estructura de soporte de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que además comprende un conservante en dicha emulsión.
12. La estructura de soporte de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha emulsión comprende alcohol como componente.
- 35 13. El material de embalaje de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa de película tiene perforaciones formadas en la misma.
14. El material de embalaje de cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que dicha capa base es un papel rígido.

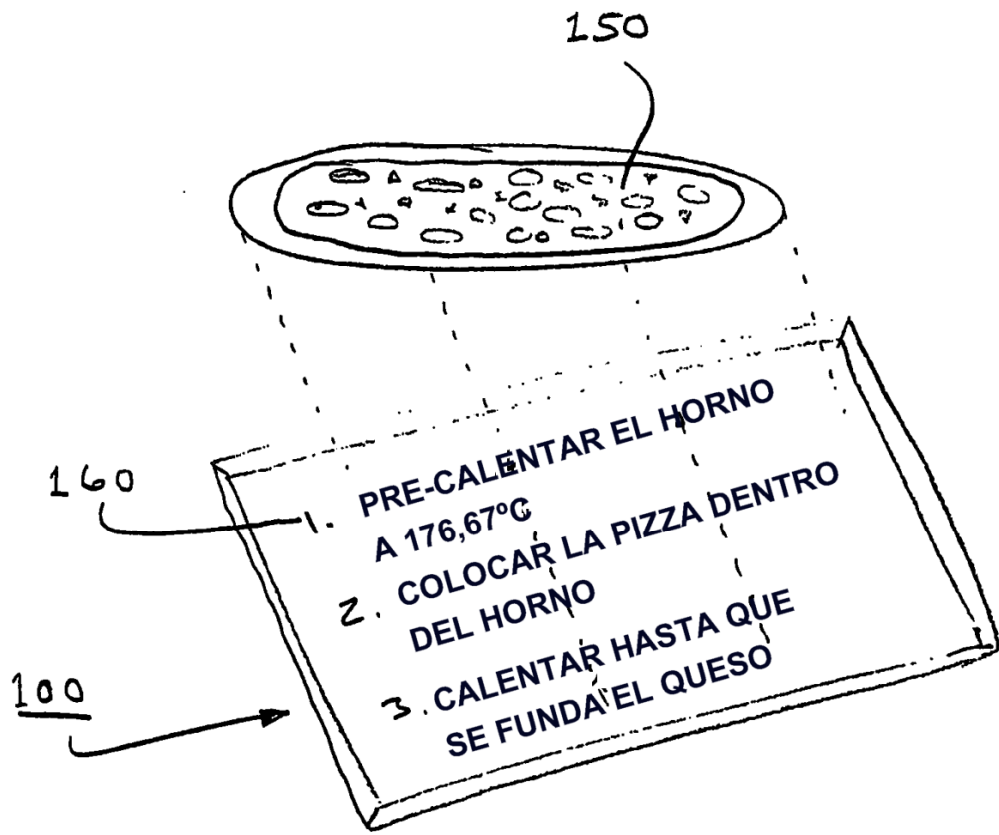


FIG. 1

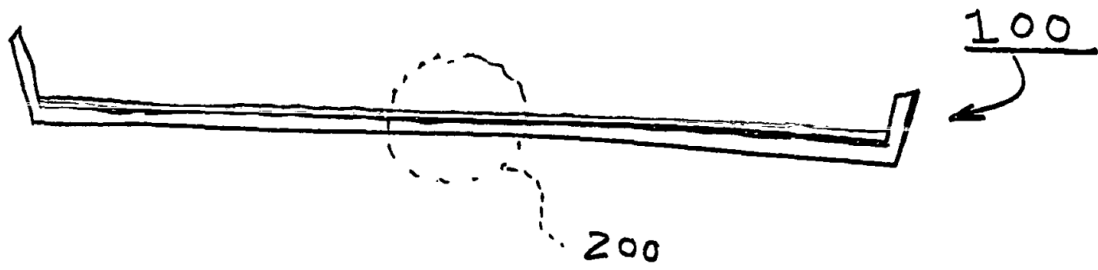


FIG. 2

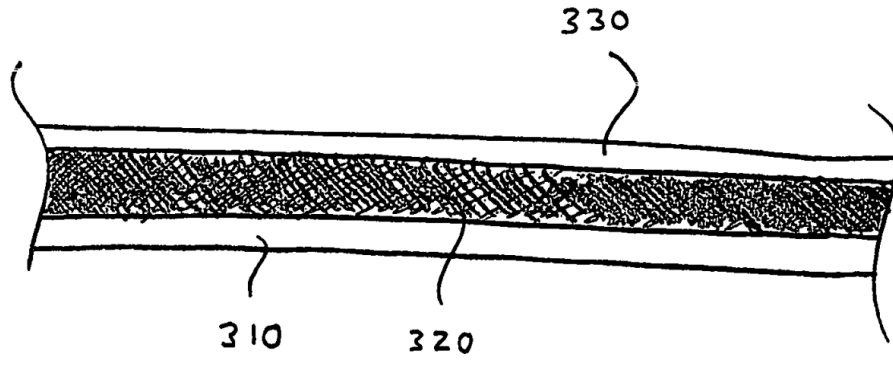


FIG. 3

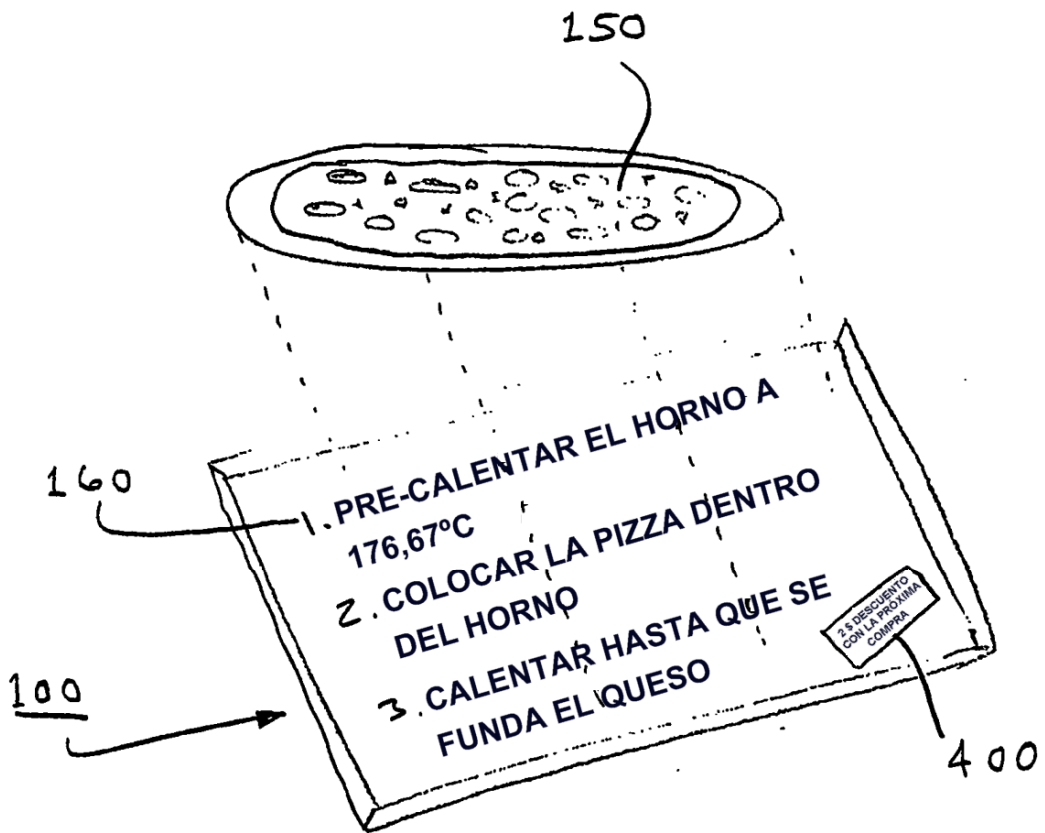


FIG. 4

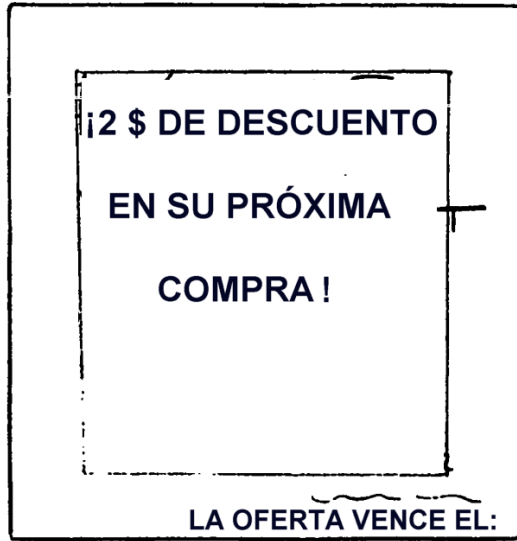


FIG. 5A

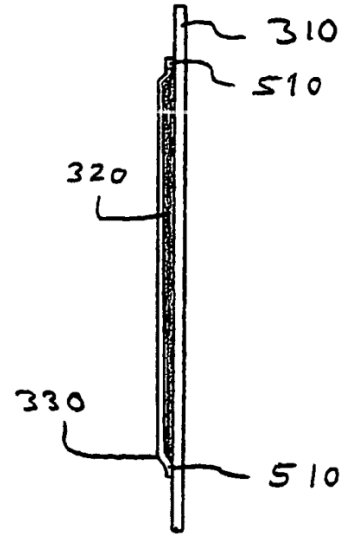


FIG. 5B

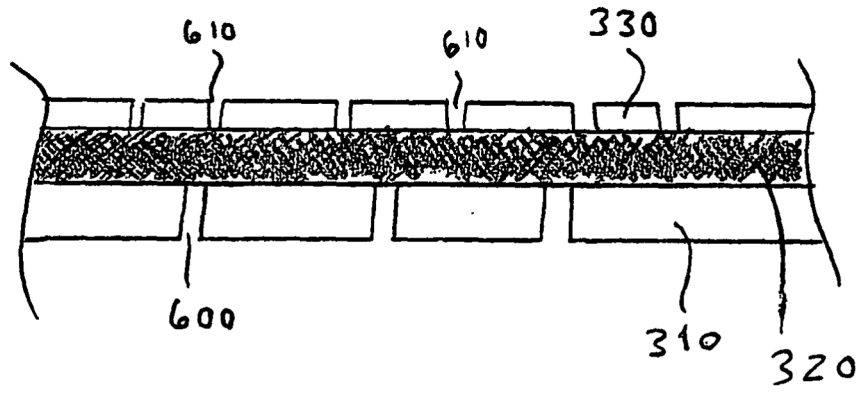


FIG. 6