

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 056**

51 Int. Cl.:

**B01J 31/04** (2006.01)

**B01J 31/06** (2006.01)

**B01J 35/06** (2006.01)

**A23L 3/3436** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05011577 .3**

96 Fecha de presentación: **02.08.2001**

97 Número de publicación de la solicitud: **1576896**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.09.2005**

54 Título: **Catalizador y método para capturar oxígeno residual**

30 Prioridad:

**03.08.2000 GB 0018935**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

**04.12.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

**04.12.2012**

73 Titular/es:

**JOHNSON MATTHEY PUBLIC LIMITED  
COMPANY (50.0%)**

**5th Floor 25 Farringdon Street  
London EC4A 4AB, GB y**

**JOHNSON MATTHEY FINLAND OY (50.0%)**

72 Inventor/es:

**EKMAN, KENNETH;  
MURRER, BARRY ANTHONY;  
PELTONEN, ROBERT y  
SUNDELL, MATS**

74 Agente/Representante:

**CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel**

ES 2 392 056 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

Catalizador y método para capturar oxígeno residual.

5 La presente invención hace referencia a productos para la eliminación de oxígeno de espacios cerrados. Más en particular, la presente invención hace referencia a la utilización de catalizadores de fibra para la eliminación catalítica del oxígeno, y para la indicación visual de la presencia o no presencia de oxígeno.

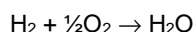
La presencia de oxígeno en envases para alimentos causa un deterioro rápido del alimento, generalmente al causar la oxidación de grasas y vitaminas, o al aumentar el crecimiento de bacterias aeróbicas, levadura y mohos que requieren la presencia de oxígeno.

10 En la actualidad, la conservación de alimentos se mejora, en general, mediante el envasado de alimentos en una atmósfera modificada para así reducir los niveles de oxígeno. De manera habitual, los empaquetadores utilizan nitrógeno o dióxido de carbono. Sin embargo, incluso la mejor tecnología disponible deja un 0.3 – 3% de oxígeno residual en los envases. Al menos parte del oxígeno puede ser exudado de los contenidos del envase. Ha sido demostrado que si el oxígeno residual puede ser reducido hasta un 0.1 a 0.2%, la pigmentación del alimento puede mejorarse de manera notable y el crecimiento microbiano puede reducirse de forma significativa. Este hecho  
15 reducirá la tasa de deterioro y el aumento de la vida de almacenamiento de los productos. Otros beneficios asociados incluyen la reducción de requerimientos para las producciones, lo que lleva al ahorro en costes y energía.

Se conoce ya desde hace algún tiempo que es posible eliminar el oxígeno de los envases mediante la utilización de captadores de oxígeno. Estos captadores se unen químicamente con el oxígeno presente en los envases. Los captadores más ampliamente utilizados se basan en polvo de hierro, sulfitos o ácido ascórbico, que habitualmente  
20 se colocan en el envase en bolsas individuales permeables al gas. Se han desarrollado otros captadores, por ejemplo, materiales que utilizan la reacción catalizada por enzimas de la glucosa y del oxígeno o la oxidación catalizada por cobre del ácido ascórbico.

A mediados de los años 70, diversas compañías desarrollaron técnicas para incorporar captadores de oxígeno a base de paladio directamente en los materiales de envasado pensados para convertir en agua el oxígeno que  
25 penetra en el envase. Varios intentos diferentes se han realizado para desarrollar captadores de oxígeno basados en paladio y otros metales del grupo del platino (MGP).

Los metales del grupo del platino (MPG) pueden utilizarse en envases para capturar el oxígeno residual. Los metales actúan catalizando la reacción entre el oxígeno y el hidrógeno para formar agua:



30 Por tanto, la técnica requiere de la adición de una pequeña cantidad de hidrógeno a la atmósfera modificada para que funcione. La patente WO00/05922 describe algunos intentos anteriores para utilizar los MGP para capturar el oxígeno.

En la patente GB 1,065,992, los MGP se encuentran físicamente acoplados a un soporte tal como una lámina de polietileno o un tejido que utiliza un material de tipo adhesivo.

35 La patente EP629441A hace referencia a un soporte polimérico con grupos reactivos altamente accesibles incluidos en un tejido a modo de malla al cual pueden acoplarse metales o grupos funcionales deseados.

De acuerdo con un primer aspecto de la presente invención, un catalizador de fibra comprende al menos un metal de transición anclado a una fibra polimérica; en donde, al menos un metal de transición se selecciona del grupo que  
40 consiste en paladio, platino y rutenio; donde la fibra polimérica comprende una pluralidad de unidades de injerto injertadas en una estructura principal polimérica; y en donde las unidades de injerto comprenden una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico.

De acuerdo con un segundo aspecto de la presente invención, un método para capturar el oxígeno residual de un envase o recipiente sellado comprende inyectar en el envase o recipiente un gas inerte que contenga hidrógeno; y proporcionar un catalizador de fibra de tal manera que el hidrógeno reaccione con el oxígeno residual para formar  
45 agua; caracterizado porque el catalizador comprende al menos un metal de transición anclado a una fibra polimérica; en donde el, al menos uno, metal de transición se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino y rutenio; donde la fibra polimérica comprende una pluralidad de unidades de injerto injertadas en una estructura principal polimérica; y en donde las unidades de injerto comprenden una sal de un ácido carboxílico.

De acuerdo con un tercer aspecto de la presente invención, el uso de un catalizador de fibra para eliminar el oxígeno de espacios cerrados, en donde el catalizador de fibra cataliza la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno y en donde el catalizador de fibra comprende al menos un metal de transición anclado a una fibra polimérica; en donde el, al menos uno, metal de transición se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino y rutenio; la fibra polimérica comprende una pluralidad de unidades de injerto injertadas en una estructura principal polimérica; y en donde las unidades de injerto comprenden una sal de un ácido carboxílico.

En el contexto de la presente invención, debe entenderse que "gas inerte" significa un gas que no es reactivo con respecto a los contenidos del envase o recipiente, en lugar de un gas que no es reactivo en todas las circunstancias; un gas tal puede ser, por ejemplo, nitrógeno, helio, argón, dióxido de carbono o una mezcla de tales gases.

De manera preferente, la estructura principal polimérica se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas, polietileno fluorado, celulosa y viscosa. Los catalizadores de fibra basados en estructuras principales poliméricas de celulosa y viscosa han resultado ser particularmente efectivos.

Poliolefinas adecuadas son aquellas formadas a partir de unidades de  $\alpha$ -olefinas, donde las unidades presentan la fórmula  $-\text{CH}_2\text{-CHR}-$ , donde R es H o  $(\text{CH}_2)_n\text{CH}_3$  y n se encuentra en el rango de 0 a 20. Poliolefinas particularmente adecuadas son aquellas que son homo- o co-polímeros de etileno y propileno. En el caso de polietilenos fluorados, son adecuados aquellos formados a partir de unidades de la fórmula general  $-\text{CF}_2\text{-CX}_2-$ , donde X es H o F. Por ejemplo, fluoruro de polivinilideno y politetrafluoretileno son particularmente preferentes.

La formación de una sal de las unidades de injerto de ácido carboxílico puede lograrse mediante cualquier método adecuado sin embargo, de manera preferente, las unidades de injerto comprenden una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico. Esto se puede lograr simplemente tratando el catalizador con una solución de sal de metal alcalino, tal como un hidróxido. Resulta particularmente favorable que las unidades de injerto comprendan una sal de sodio de un ácido carboxílico, tratando el catalizador con, por ejemplo, una solución de hidróxido de sodio. Otras sales inorgánicas de ácidos carboxílicos pueden ser también utilizadas, donde algunos de los ejemplos no limitativos incluyen sales de otros metales tales como metales alcalino térreos, y metales tales como el hierro. Sales orgánicas de ácidos carboxílicos pueden también resultar efectivas, donde algunos ejemplos no limitativos incluyen amonio o sales de tetar-alquilamonio, y sales que incorporan grupos de polímeros catiónicos.

Ácidos carboxílicos adecuados incluyen aquellos seleccionados del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilbenzoico y correspondientes poliácidos, sin embargo se comprenderá que otros ácidos carboxílicos pueden ser también utilizados.

De manera preferente, el, al menos uno, metal de transición se elige de entre paladio, platino y rutenio, siendo el paladio particularmente preferente. El metal de transición puede estar anclado al catalizador de fibra sumergiendo las fibras poliméricas en una solución del metal. Cualquier solución de una sal de metal soluble puede ser utilizada, por ejemplo una solución de un cloruro o nitrato. En algunas circunstancias, puede resultar deseable anclar dos o más metales de transición diferentes a las fibras poliméricas. Esto se puede lograr sumergiendo las fibras en una solución que contenga dos o más sales de metal, o siguiendo a continuación de la inmersión en una solución de una sal con la inmersión en una solución adicional de una segunda sal. Una vez anclado a las fibras poliméricas, los metales de transición pueden ser reducidos a su forma catalíticamente activa mediante el tratamiento con un agente reductor. Agentes reductores adecuados incluyen formaldehído, borohidruro de sodio e hidrógeno.

Durante los trabajos de investigación sobre los catalizadores de fibra, se observó, de manera sorprendente, que una modificación de los catalizadores de fibra preparados según las patentes US 5326825, US 5415908 y GB 0026756.7, funcionó particularmente bien como eliminador de oxígeno para la eliminación del oxígeno de espacios cerrados. Los catalizadores de fibra de acuerdo a la presente invención pueden prepararse anclando los metales de transición en polímeros de injerto modificados. En particular, los catalizadores de fibra preparados anclando paladio en poliolefinas injertadas con ácido acrílico, celulosa y viscosa, son captadores de oxígeno activos si los catalizadores están tratados con una solución de hidróxido de sodio, convirtiendo el ácido en su sal sódica.

Los copolímeros de injerto pueden prepararse de varias maneras, pero el injerto por radiación es un método especialmente adecuado para la modificación por injerto de fibras. El injerto por radiación es conocido en general, e implica pasos para tomar un polímero en una forma adecuada, por ejemplo, película, fibra, granulados, fibra hueca, membrana o tejido no tejido, y exponer el material a la radiación, introduciendo de ese modo sitios reactivos (radicales libres) dentro de la cadena polimérica. Estos radicales libres pueden bien combinarse para obtener entrecruzamientos, como ocurre en el caso del polietileno, o causar una escisión en la cadena como ocurre en el caso del polipropileno. Por otro lado, los radicales libres pueden ser utilizados para iniciar copolimerización de injerto bajo condiciones específicas. Tres métodos diferentes de injerto por radiación se han desarrollado; 1) injerto por radiación directa de un monómero vinílico en un polímero (injerto mutuo); 2) injerto sobre polímeros peroxidados por radiación (injerto por peróxido); y 3) injerto iniciado mediante radicales atrapados (injertos por irradiación previa). El injerto por irradiación previa es mayoritariamente preferente, ya que este método produce solamente pequeñas cantidades de homopolímero en comparación con el injerto mutuo y, tal como se demostró en la patente WO

02/36648, se puede lograr una alta conversión de los monómeros injertados bajo condiciones específicas de proceso. Varios monómeros vinílicos pueden ser injertados o co-injertados en polímeros incluyendo ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilatos, metacrilatos, estirenos tales como  $\alpha$ -metil estireno, derivados de vinilbencilo tales como cloruro de vinilbencilo, ácido vinil benzil borónico y vinil-benzaldehído, acetato de vinilo, vinilpiridina, y ácido vinilsulfónico.

Aunque se conocen los polímeros de injerto modificados basados en poliolefinas, tales como el polietileno, no se conocen modificaciones por injerto de otros tipos de polímeros. Por consiguiente, y en una realización adicional de la presente invención, un polímero de injerto modificado comprende una pluralidad de unidades injertadas en una estructura principal polimérica; en donde la estructura principal polimérica comprende celulosa y viscosa; y en donde las unidades injertadas comprenden unidades de monómeros vinílicos.

Unidades de monómeros vinílicos adecuadas incluyen unidades de ácido carboxílico y unidades de sales de ácido carboxílico, aunque muchas otras unidades de monómeros vinílicos pueden ser también utilizadas incluyendo acrilatos, metacrilatos, estirenos tales como  $\alpha$ -metil estireno, derivados de vinilbencilo tales como cloruro de vinilbencilo, ácido vinil benzil borónico y vinil-benzaldehído, acetato de vinilo, vinilpiridina, y ácido vinilsulfónico.

Los polímeros de injerto modificados basados en celulosa y viscosa son más hidrofílicos que los correspondientes polímeros a base de poliolefinas. Este hecho puede resultar ventajoso para ciertas aplicaciones.

Los copolímeros de injerto o copolímeros de injerto químicamente modificados pueden ser cargados adicionalmente con una combinación de diferentes metales que forman materiales catalíticamente activos. El funcionamiento de los catalizadores de fibra puede ser diseñado a medida cambiando el contenido de metal, la funcionalidad química y la proporción de los diferentes metales.

El metal cargado en las fibras puede ser reducido a su forma catalítica activa mediante varias sustancias como el formaldehído, borohidruro de sodio, hidrógeno, etc.

Aunque los catalizadores de fibra son adecuados para su utilización sin un procesamiento adicional, resulta preferente que una pluralidad de fibras se conformen en un hilo, una cuerda, estopa o un tejido tejido o no tejido. El procesamiento adicional puede realizarse mediante una variedad de métodos tal como se conocen en el arte, incluyendo técnicas por vía húmeda (wet-laid), las técnicas por flujo de aire (air-laid), filtración, cardado y punzonado.

En una realización preferente de la presente invención, un catalizador de fibra se incorpora en o se acopla a un envase o recipiente. En una realización preferente alternativa, un catalizador de fibra se encuentra en forma de una etiqueta para su inclusión en un envase o recipiente.

De manera preferente, el envase o recipiente, o la etiqueta, comprende además un indicador químico. El tipo y la función del indicador químico pueden elegirse para adaptarse a un propósito en particular. Sin embargo, ya que los catalizadores de fibra de la presente invención son particularmente adecuados para catalizar la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno preferentemente, el indicador químico es un indicador de la presencia o ausencia de oxígeno. Un indicador químico particularmente preferente es el azul de metileno.

El indicador químico puede estar separado del catalizador de fibra pero, de manera preferente, es portado en el catalizador de fibra.

Mientras un uso fundamental de la presente invención se enmarca en capturar el oxígeno de los envases y recipientes de alimentos, existen muchos usos potenciales diferentes. Por ejemplo, la invención puede ser utilizada en envasado de seguridad para materiales de alto valor, incluyendo productos farmacéuticos, metales preciosos en forma de polvo, grano o lingotes, otros productos químicos de alto valor, componentes informáticos tales como microprocesadores, pruebas policiales en el tráfico de drogas u otras actividades criminales, valores tales como bonos al portador, cheques bancarios etc. Tales envases podrían ser realizados de forma más segura utilizando la presente invención para capturar el oxígeno de los envases y utilizando un indicador para indicar si la integridad del envase ha sido comprometida. El oxígeno proveniente del aire que entra en un envase dañado de forma accidental o intencionadamente, podría causar un cambio fácilmente detectable en el indicador. Por ejemplo, un cambio de color visible del blanco al azul se vería en el caso de que el oxígeno se introdujera en un envase sellado, incorporando un indicador de azul de metileno.

Las fibras modificadas, bien en forma de catalizadores de fibra o bien como copolímeros de injerto, son particularmente adecuados para ser convertidos en indicadores de fibras, uniendo un indicador químico a los mismos. No se cree que este concepto haya sido sugerido previamente, y tales fibras indicadoras por lo tanto conforman una realización adicional de la presente invención. Por consiguiente, una fibra indicadora comprende un

indicador químico unido a una fibra polimérica; en donde la fibra polimérica comprende una pluralidad de unidades injertadas a una estructura principal polimérica.

5 Las fibras indicadoras pueden ser preparadas utilizando métodos de síntesis química, conocidos en general en el arte, por ejemplo mediante la mezcla de formas reactivas del catalizador de fibra o copolímeros de injerto con una forma reactiva de un indicador químico, o mediante absorción o adsorción simple. Es de particular interés para los diferentes aspectos de la presente invención que un indicador muestre la presencia o ausencia de oxígeno; un indicador preferente es el azul de metileno. Una fibra indicadora puede prepararse mediante la preparación de polietileno modificado con acrílico catalizado con Pd y tratándolo con una solución acuosa de azul de metileno. El experto en el arte puede idear fácilmente otras formas de fibra indicadora. Se prevé que el indicador elegido puede 10 o bien causar un cambio en el espectro visible (cambio de color o bien revelando u ocultando un mensaje) o un cambio en el espectro no visible (fluorescencia inducida por ultravioleta, por ejemplo). El último puede ser más aceptable para ciertos intereses de distribución o de seguridad, donde no siempre puede resultar deseable para el cambio del indicador que sea visible a una persona que manipula el envase.

15 Las fibras indicadoras pueden ser hiladas, tejidas, cardadas, punzonadas, afieltradas o de otro modo convertidas en hilos, cuerdas, estopas, o tejidos tejidos o no tejidos de cualquier forma deseada. Por tanto, la presente invención proporciona, en un modo de realización, un tejido indicador que puede aplicarse a un envase, por ejemplo de manera visible a una parte de película transparente de un envase, o combinarse con una porción de tejido que esté catalizado, y dicha combinación es utilizada como una parte o etiqueta interna para un envase. Más aún, las fibras indicadoras pueden ser hiladas o tejidas con fibras catalizadas en hilos o tejidos por combinación, o pueden 20 prepararse tejidos no tejidos, cuerdas, cordeles o estopas por combinación.

La presente invención puede ser aplicada en una variedad de formas por parte de la persona experta en el arte.

La invención será descrita a continuación, a modo de ejemplo, únicamente en referencia a los siguientes dibujos en los que;

25 La Figura 1 muestra una gráfica del nivel de oxígeno medido en partes por millón (ppm) contra el tiempo en minutos, para tres ejemplo de Pd que contiene catalizadores de fibra de polietileno injertado en ácido acrílico neutralizado de acuerdo a la presente invención, y para fines comparativos, un Pd que contiene un catalizador de fibra de polietileno injertado en ácido acrílico en el que las unidades de ácido no han sido convertidas a una sal; y,

30 La Figura 2 muestra una gráfica del nivel de oxígeno medido en partes por millón (ppm) contran el tiempo en minutos, para un ejemplo de un Pd que contiene un catalizador de fibra de viscosa injertada en ácido acrílico y un ejemplo de un Pd que contiene un catalizador de fibra de celulosa injertada en ácido acrílico, de acuerdo con la presente invención.

### Ejemplo 1

35 Las fibras de polietileno modificadas por injerto simple fueron producidas como sigue a continuación: se irradiaron fibras de polietileno (0.7 Dtex) bajo una atmósfera de nitrógeno utilizando un acelerador de electrones Electrocurtan a una dosis total de 150 kGy. Las fibras irradiadas fueron inmediatamente sumergidas en una solución acuosa de ácido acrílico, el cual había sido purgado con nitrógeno previamente al menos durante 30 minutos. Se permitió que la reacción continuara hasta completarse, después de lo cual las fibras fueron lavadas repetidamente con agua.

### Ejemplo 2

40 Se preparó un catalizador de fibra que contenía 5% en peso de paladio como sigue a continuación: se dispersaron en agua 10 g de fibras injertadas, preparadas como en el ejemplo 1, por agitación. Se disolvieron 0,5 g de Pd en HNO<sub>3</sub> y se añadieron a la dispersión agitada. Se continuó con la agitación durante 0,5 horas adicionales. El pH se ajustó en 7 utilizando una solución de hidróxido de sodio y, finalmente, los catalizadores de fibra fueron reducidos utilizando formaldehído. Las fibras y el agua destilada se agitaron en un vaso de precipitados, y el pH de la solución se ajustó en 1,5 mediante una solución de HNO<sub>3</sub> 1 M. Las fibras fueron filtradas de la solución, y se almacenaron para su uso posterior. El contenido seco fue medido como 30% en peso.

### Ejemplo 3

50 Se preparó un catalizador de fibra de acuerdo con la presente invención, tal como sigue a continuación: se agitaron en un vaso de precipitados 5 g de catalizadores de fibra preparados de acuerdo al ejemplo 2 y agua destilada. Se añadió al vaso de precipitados una solución de hidróxido de sodio 1 M por agitación hasta que el pH alcanzó un valor de 11.5, convirtiendo, por lo tanto, los injertos en ácido acrílico en una sal de sodio. Los catalizadores de fibra fueron filtrados de la solución y almacenados para uso posterior.

**Ejemplo 4**

Los catalizadores de fibra preparados de acuerdo al ejemplo 2, fueron procesados adicionalmente para formar una tela no tejida, utilizando técnicas de proceso por vía húmeda, para producir un peso superficial de la tela húmeda de, aproximadamente, 0,04 g/cm<sup>2</sup>.

5 **Ejemplo 5**

Los catalizadores de fibra preparados de acuerdo al ejemplo 3, fueron procesados adicionalmente para formar una tela no tejida, utilizando técnicas de proceso por vía húmeda, para producir un peso superficial de la tela húmeda de, aproximadamente, 0,04 g/cm<sup>2</sup>.

**Ejemplo 6**

10 Se utilizó el siguiente sistema de ensayo para evaluar el rendimiento de los catalizadores de fibra. Se cortaron piezas con un peso de 109 mg (peso seco 12 mg) de tela no tejida, preparada de acuerdo a los ejemplos 4 y 5, y se colocaron en un cilindro de acero de 150 ml, equipado con una válvula y un septa para GC. Utilizando una bomba de vacío y CO<sub>2</sub> comprimido, el cilindro se vació y llenó repetidamente con CO<sub>2</sub>, hasta que el nivel de oxígeno en el cilindro alcanzó un valor estable. Se midió el contenido de oxígeno retirando pequeñas alícuotas del gas en el  
15 cilindro, e inyectándolas en un GC equipado con una columna de Tamices Moleculares 13X de Perkin Elmer.

Se inyectaron 1,8 ml de O<sub>2</sub> y 6,3 ml de H<sub>2</sub> en el interior del cilindro, y el contenido de oxígeno en el cilindro fue continuado por un análisis de GC como una función del tiempo.

**Ejemplo 7**

20 La Figura 1 muestra los rendimientos relativos de un catalizador de fibra preparado como en los ejemplos 4 y 5. La tasa de reducción de la concentración de oxígeno en el cilindro de acero que utiliza el catalizador de fibra del ejemplo 5, curva (b) en la Figura 1, mostró un notable incremento con respecto a la del ejemplo 4, curva (a) en la Figura 1. Este hecho demuestra el aumento de efectividad del catalizador de fibra cuando las unidades injertadas en ácido acrílico se convierten para formar la sal de sodio utilizando hidróxido de sodio.

**Ejemplo 8**

25 Dos muestras de telas no tejidas, preparadas de acuerdo con el Ejemplo 5, se secaron hasta un contenido seco de 40% y 100% respectivamente, y se analizaron de acuerdo al procedimiento explicado en el Ejemplo 6. Los valores de disminución en la concentración de oxígeno en el cilindro de acero se muestran en la Figura 1, donde la curva (c) corresponde a la muestra con un contenido seco del 40%, y la curva (d) a la muestra con un contenido seco del 100%.

30 **Ejemplo 9**

Las fibras de celulosa fueron irradiadas bajo una atmósfera de nitrógeno, utilizando un acelerador de electrones Electrocurtan a una dosis total de 150 kGy. Las fibras irradiadas fueron sumergidas inmediatamente en una solución acuosa de ácido acrílico, el cual había sido purgado con nitrógeno previamente, durante al menos 30 minutos. Se permitió que la reacción continuara hasta completarse, después de lo cual las fibras fueron lavadas repetidamente  
35 con agua.

**Ejemplo 10**

Las fibras viscosas fueron irradiadas bajo una atmósfera de nitrógeno, utilizando un acelerador de electrones Electrocurtan a una dosis total de 150 kGy. Las fibras irradiadas fueron sumergidas inmediatamente en una solución acuosa de ácido acrílico, el cual había sido purgado con nitrógeno previamente al menos durante 30 minutos. Se permitió que la reacción continuara hasta completarse, después de lo cual las fibras fueron lavadas repetidamente  
40 con agua.

**Ejemplo 11**

Se preparó un catalizador a base de fibra de celulosa con un contenido de paladio del 2% en peso, tal como sigue a continuación: 5 gramos de fibras injertadas, preparadas según el ejemplo 9, se dispersaron en agua que contenía 0,075 g de NaOH por agitación. Se disolvieron 0,167 g de PdCl<sub>2</sub> y 0,110 g de NaCl en agua y se añadieron a la dispersión agitada. Se continuó con la agitación durante un periodo adicional de 30 minutos. El catalizador de fibra fue reducido utilizando formaldehído. Las fibras y el agua destilada se agitaron en un vaso de precipitados, y el pH  
45

de la solución se ajustó en 2 mediante la adición de una solución de  $\text{HNO}_3$  1 M. Las fibras fueron filtradas de y tratadas con una solución de hidróxido de sodio hasta un pH 10, convirtiendo de este modo los injertos en ácido acrílico en la sal de sodio.

### Ejemplo 12

- 5 Se preparó un catalizador a base de fibra de viscosa con un contenido de paladio del 4% en peso, tal como sigue a continuación: 10 gramos de fibras injertadas, preparadas según el ejemplo 11, se dispersaron en agua por agitación, y se añadieron 0,3 g de hidróxido de sodio disueltos en agua. Se disolvieron 0,68 g de  $\text{PdCl}_2$  y 0,448 g de NaCl en agua y se añadieron a la dispersión agitada. Se continuó con la agitación durante un periodo adicional de 30 minutos. Se ajustó el pH a 7 utilizando una solución de hidróxido de sodio, y finalmente los catalizadores fueron
- 10 reducidos utilizando formaldehído y se lavaron con una solución de  $\text{HNO}_3$  hasta un pH 2. Las fibras fueron filtradas de y tratadas con una solución de hidróxido de sodio hasta un pH 10, convirtiendo de este modo los injertos en ácido acrílico en la sal de sodio.

### Ejemplo 13

- 15 Los catalizadores de fibra preparados de acuerdo al Ejemplo 11 fueron procesados adicionalmente para formar una tela no tejida utilizando proceso por vía húmeda, produciendo un peso superficial de la tela de aproximadamente  $0,04 \text{ g/cm}^2$ .

La tela se secó y el procedimiento de análisis, explicado en detalle en el Ejemplo 6, se repitió para estas telas catalizadoras. La disminución en la concentración de oxígeno en el cilindro de acero se muestra como una curva (a) en la Figura 2.

### Ejemplo 14

Los catalizadores de fibra preparados de acuerdo al Ejemplo 12 fueron procesados adicionalmente para formar una tela no tejida utilizando proceso por vía húmeda, produciendo un peso superficial de la tela de aproximadamente  $0,04 \text{ g/cm}^2$ .

- 25 La tela se secó y el procedimiento de análisis, explicado en detalle en el Ejemplo 6, se repitió para estas telas catalizadoras. La disminución en la concentración de oxígeno en el cilindro de acero se muestra como una curva (b) en la Figura 2.

### Ejemplo 15

- 30 Se preparó un catalizador de fibra con un contenido de paladio del 0,1% en peso, tal como sigue a continuación: 5 gramos de fibras injertadas, preparadas según el Ejemplo 1, se dispersaron en agua por agitación. Se disolvieron 0,013 g de Pd en  $\text{HNO}_3$  y se añadieron a la dispersión agitada. Se continuó con la agitación durante un periodo adicional de 0,5 horas. Se ajustó el pH a 7 utilizando una solución de hidróxido de sodio, y finalmente el catalizador de fibra fue reducido utilizando formaldehído. Las fibras y el agua destilada se agitaron en un vaso de precipitados y el pH de la solución se ajustó a 1,5 mediante una solución de  $\text{HNO}_3$  1 M. Las fibras fueron filtradas de y tratadas con una solución de hidróxido de sodio hasta un pH 10, convirtiendo de este modo los injertos en ácido acrílico en la sal de sodio.
- 35

### Ejemplo 16

- 2,5 g de catalizador de fibra, preparado de acuerdo con el Ejemplo 15, se agitaron en una solución de azul de metileno al 5% en peso durante 15 minutos. Las fibras tomaron rápidamente el color azul, y fueron filtradas de la solución y lavadas repetidamente con agua destilada. Las fibras fueron procesadas adicionalmente para formar una tela no tejida con un peso superficial de aproximadamente  $0,04 \text{ g/cm}^2$ .
- 40

### Ejemplo 17

- Se colocó una pieza de 3 mg de la tela, preparada de acuerdo al Ejemplo 16, en un vaso de vidrio de 250 ml equipado con una válvula de ventilación, el cual fue vaciado con una bomba de vacío y después llenado con  $\text{H}_2$ . La tela cambió rápidamente de color del azul al blanco. Después de 10 minutos, la válvula de ventilación se abrió y se permitió que el oxígeno entrara en el vaso. La tela cambió su color del blanco al azul.
- 45

### Ejemplo 18

## ES 2 392 056 T3

Las telas no tejidas, preparadas de acuerdo a los Ejemplos 5 y 16, se combinaron junto con una capa autoadhesiva de respaldo, y se analizaron las propiedades para capturar el oxígeno de acuerdo con el procedimiento de análisis explicado en detalle en el Ejemplo 6. La concentración de oxígeno en el cilindro de acero disminuyó conforme a la Figura 1, y en un periodo de 60 minutos el indicador había cambiado de color del azul al blanco.



REIVINDICACIONES

- 5 1. Un catalizador de fibra, donde el catalizador comprende al menos un metal de transición anclado a una fibra polimérica; en donde el, al menos uno, metal de transición se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino y rutenio; donde la fibra polimérica comprende una pluralidad de unidades de injerto injertadas en una estructura principal polimérica; y en donde las unidades de injerto comprenden una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico.
2. Un catalizador de fibra de acuerdo a la reivindicación 1, en donde la estructura principal polimérica se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas, polietileno fluorado, celulosa y viscosa.
- 10 3. Un catalizador de fibra de acuerdo a la reivindicación 1, en donde las unidades de injerto comprenden una sal de sodio de un ácido carboxílico.
4. Un catalizador de fibra de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilbenzoico y correspondientes poliácidos.
- 15 5. Un catalizador de fibra de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el, al menos uno, metal de transición es paladio.
6. Un catalizador de fibra de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el catalizador comprende una pluralidad de fibras poliméricas conformadas en un hilo, una cuerda, estopa o tejido tejido o no tejido.
- 20 7. Método para capturar el oxígeno residual de un envase o recipiente sellado, donde el método comprende inyectar en el envase o recipiente un gas inerte que contenga hidrógeno; y proporcionar un catalizador de fibra, de tal manera que el hidrógeno reaccione con el oxígeno residual para formar agua; **caracterizado porque** el catalizador comprende al menos un metal de transición anclado a una fibra polimérica; en donde el, al menos uno, metal de transición se selecciona del grupo que consiste en paladio, platino y rutenio; donde la fibra polimérica comprende una pluralidad de unidades de injerto injertadas en una estructura principal polimérica; y en donde las unidades de injerto comprenden una sal de un ácido carboxílico.
- 25 8. Un método de acuerdo a la reivindicación 7, en donde la estructura principal polimérica se selecciona del grupo que consiste en poliolefinas, polietileno fluorado, celulosa y viscosa.
9. Un método de acuerdo a la reivindicación 7 o reivindicación 8, en donde las unidades de injerto comprenden una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico.
- 30 10. Un método de acuerdo a la reivindicación 9, en donde las unidades de injerto comprenden una sal de sodio de un ácido carboxílico.
11. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 10, en donde el ácido carboxílico se selecciona del grupo que consiste en ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido vinilbenzoico y correspondientes poliácidos.
- 35 12. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 11, en donde el, al menos uno, metal de transición es paladio.
13. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 12, en donde el catalizador comprende una pluralidad de fibras poliméricas conformadas en un hilo, una cuerda, estopa o tejido tejido o no tejido.
14. Un método de acuerdo a cualquiera de las reivindicaciones 7 a 13, que además comprende el paso de proporcionar un indicador químico.
- 40 15. Un método de acuerdo a la reivindicación 14, en donde el indicador químico es portado en el catalizador de fibra.
16. Un método de acuerdo con la reivindicación 14 o reivindicación 15, en donde el indicador químico es un indicador de la presencia o ausencia de oxígeno.
17. Un método de acuerdo con la reivindicación 16, en donde el indicador químico es azul de metileno.

18. El uso de un catalizador de fibra para la eliminación de oxígeno de espacios cerrados, en donde el catalizador de fibra cataliza la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno, y en donde el catalizador de fibra es tal y como se define en cualquiera de las reivindicaciones 7 a 17.

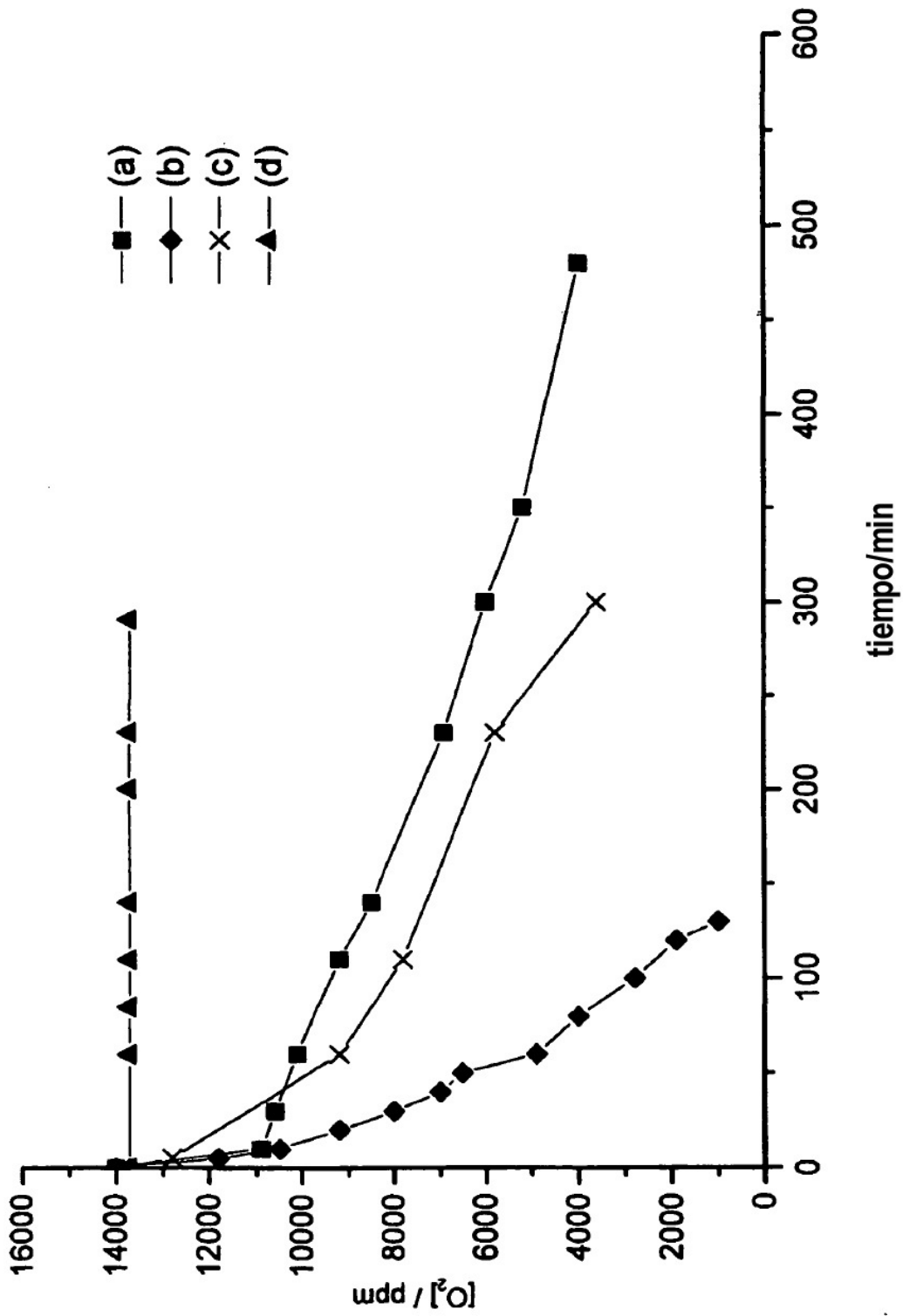


Fig. 1

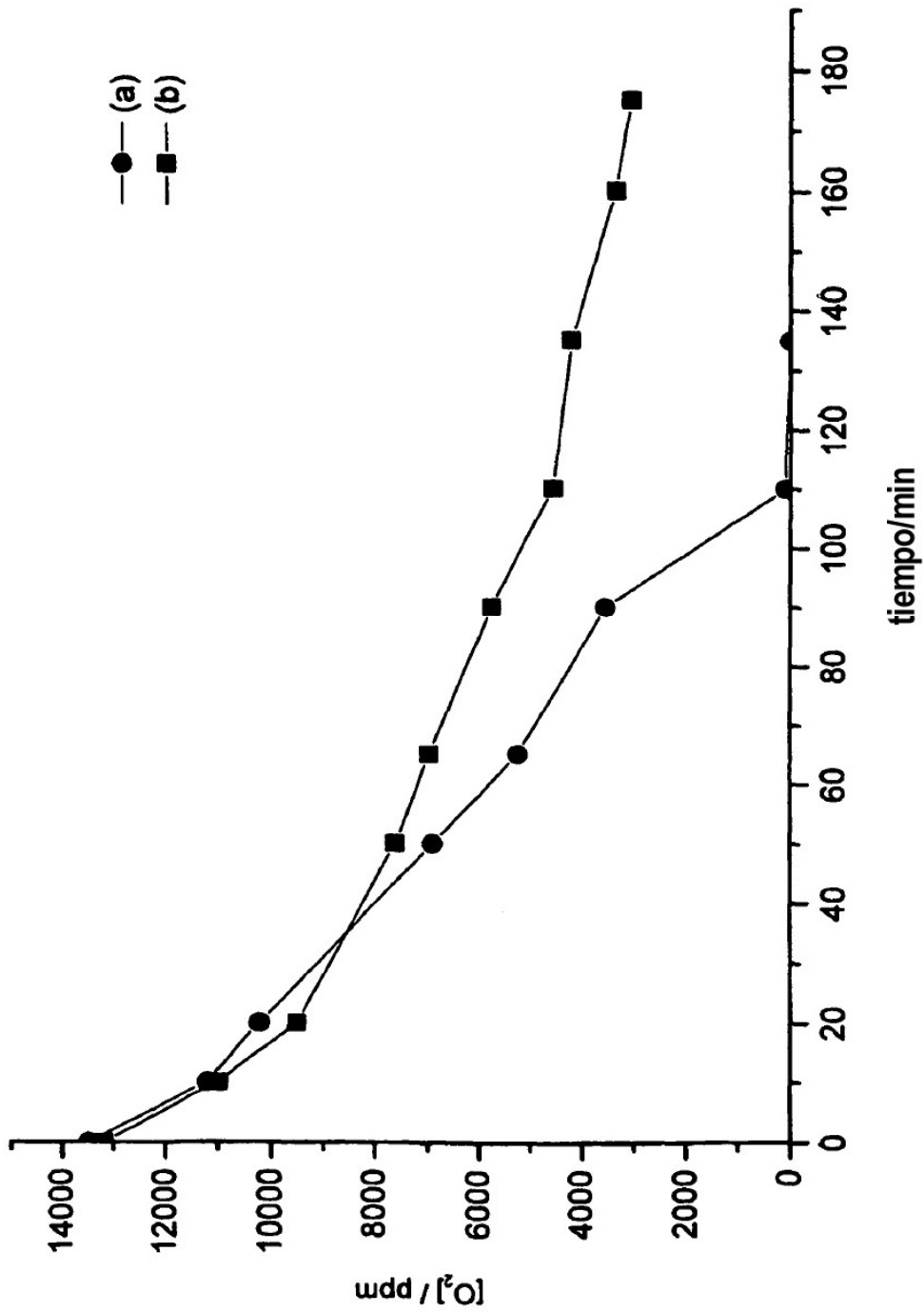


Fig. 2