

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 425 794**

51 Int. Cl.:

B65D 51/24 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10714466 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.06.2013 EP 2417037**

54 Título: **Envase, conjunto y método de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

09.04.2009 US 167923 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2013

73 Titular/es:

**COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
Corporation Service Company 2711 Centerville
Road Suite 400
Wilmington, DE 19808, US**

72 Inventor/es:

**CARMICHAEL, ADRIAN;
OVEREND, ANDREW STUART;
RULE, MARK;
VALUS, RONALD JAMES;
LEEMING, CHRISTINE y
TATTUM, STEVEN BURGESS**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 425 794 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

Envase, conjunto y método de fabricación del mismo

5 La presente invención se refiere a un envase de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1, a un conjunto de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 13 y a un método de fabricación de un envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

10 Los polímeros tales como el tereftalato de poli(etileno) (PET) son materiales versátiles que gozan de una amplia aplicabilidad en forma de fibras, películas y estructuras tridimensionales. Una aplicación particularmente importante de los polímeros es para envases, especialmente para alimentos y bebidas. Esta aplicación ha sido testigo de un enorme crecimiento en los últimos 20 años y sigue gozando de una popularidad creciente. A pesar de este crecimiento, los polímeros tienen algunas limitaciones fundamentales que restringen su aplicabilidad. Una de tales limitaciones es que todos los polímeros exhiben algún grado de permeabilidad al oxígeno. La capacidad del oxígeno para penetrar a través de polímeros tales como el PET en el interior del envase es un problema importante, especialmente para alimentos y bebidas que se degradan por la presencia de incluso pequeñas cantidades de oxígeno. Para el propósito de esta descripción, el término permeable significa la difusión de pequeñas moléculas a través de una matriz polimérica, que migran a cadenas poliméricas individuales, y se diferencia de las fugas, que consisten en el transporte a través de orificios macroscópicos o microscópicos en una estructura de envase.

20 Además de los alimentos y bebidas, otros productos que se ven afectados por el oxígeno incluyen muchos medicamentos y productos farmacéuticos, así como varios productos químicos e incluso dispositivos electrónicos. Con el fin de envasar estos productos sensibles al oxígeno, los titulares de marcas han confiado históricamente en el uso de envases de vidrio o de metal. Más recientemente, los titulares de marcas han comenzado a envasar sus productos en envases de plástico que incorporan barreras pasivas al oxígeno y/o depuradores de oxígeno. Por lo general, se ha logrado un mayor éxito utilizando depuradores de oxígeno, sin embargo, los materiales depuradores de oxígeno hasta ahora han sufrido una serie de inconvenientes. En particular, los depuradores de oxígeno utilizados hasta la fecha se basan en la incorporación de un material sólido oxidable en el envase. Las tecnologías utilizadas incluyen la oxidación de hierro (que se incorpora ya sea en sobres o en la pared lateral del envase), la oxidación de bisulfito de sodio, o la oxidación de un polímero oxidable (en particular poli(butadieno) o m-xililendiamina adipamida). Todas estas tecnologías sufren de bajas velocidades de reacción, capacidad limitada, capacidad limitada para desencadenar la reacción de depuración en el momento de llenar el envase, formación de opacidad en la pared lateral del envase, y/o decoloración del material del envase. Estos problemas han limitado el uso de depuradores de oxígeno en general, y son especialmente significativos para los envases de plástico transparentes (tal como PET) y/o cuando el reciclaje del plástico se considera importante.

30 El documento US 3419400A da a conocer un envase de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 y un conjunto de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 13.

35 La publicación de la solicitud en trámite WO2008/090354A1 da a conocer un envase que comprende una sustancia activa que se incorpora en el envase y está dispuesta para reaccionar con la humedad que hay en el envase para liberar hidrógeno molecular. Sin embargo, las sustancias activas utilizadas pueden reaccionar muy rápidamente con el agua o desarrollar revestimientos protectores del óxido. Para hacer frente a este problema, el documento WO2008/090354A1 dispersa la sustancia activa en una matriz polimérica la cual se dice que permite la liberación lenta controlada de hidrógeno. Sin embargo, una limitación de este enfoque es que hay una reducción significativa en la velocidad de la generación de hidrógeno durante un período de tiempo de 3 meses. Por lo tanto, para mantener una depuración de oxígeno eficaz, el sistema tiene que ser diseñado de manera que la velocidad de generación de hidrógeno no descienda por debajo de la velocidad crítica necesaria para depurar todo el oxígeno que entra. Esto se logra haciendo que la velocidad inicial de generación de hidrógeno sobrepase de manera significativa la que se necesita para depurar el oxígeno anticipadamente en la vida útil de almacenamiento.

45 Además, puede resultar difícil producir sistemáticamente combinaciones de material de matriz y sustancias activas y, en consecuencia, las velocidades de liberación de hidrógeno pueden variar involuntariamente entre los lotes de las combinaciones. En algunas circunstancias, puede resultar difícil lograr una velocidad de liberación deseada en combinación con una vida útil de almacenamiento deseada y alojar la combinación de material de matriz/sustancia activa discretamente en un envase, por ejemplo, en una tapa del mismo. En tales casos, es necesario el uso de una matriz de generación de hidrógeno que contenga altos niveles de sustancia activa (por ejemplo, hasta 50% de sustancia activa de generación de hidrógeno), aunque, en tales casos, la velocidad de liberación de hidrógeno sería demasiado alta.

55 Esta invención se basa en el descubrimiento de que al separar un material de generación de hidrógeno de la fuente de vapor de agua utilizando un medio de control, se puede producir una construcción que tiene una relación reducida de cambio de velocidad de generación de hidrógeno a medida que transcurre el tiempo. Por lo tanto, el uso de un medio de

control puede aumentar la eficiencia del sistema y puede ser usado ya sea para aumentar la vida útil de almacenamiento o para disminuir el nivel activo del material de generación de hidrógeno (y el costo asociado) necesario para lograr la vida útil de almacenamiento deseada.

Es un objeto de la presente invención resolver los problemas asociados a la depuración de oxígeno.

5 De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona un envase de acuerdo con la reivindicación 1.

Dicho medio de control está preferiblemente dispuesto para controlar el paso de la humedad de manera adecuada a fin de reducir la velocidad de generación de hidrógeno mediante dicho el medio de generación de hidrógeno en comparación con la velocidad en ausencia de dicho medio de control. En este caso, el medio de control define adecuadamente el paso que determina la velocidad de paso de la humedad al material activo del medio de generación de hidrógeno, en lugar del paso que determina la velocidad definida por otras características del medio de generación de hidrógeno, por ejemplo las propiedades de un material de matriz, que se describe a continuación, con el que se puede asociar el material activo.

10 La comparación de las velocidades mencionadas anteriormente se puede hacer fácilmente simplemente proporcionando dos envases que sean idénticos excepto que uno incluya un medio de control como el descrito y el otro no incluya tal medio de control.

15 La provisión de un medio de control como el descrito introduce una flexibilidad sustancial que permite controlar la velocidad de generación de hidrógeno mediante el medio de generación de hidrógeno y adaptar el tiempo durante el cual se genera hidrógeno, el cual determina la vida útil de almacenamiento del envase. Por ejemplo, para lograr una larga vida útil de almacenamiento, una cantidad relativamente grande de material activo puede estar asociada a una matriz y mediante el control del paso de la humedad al medio de generación de hidrógeno, se controla la velocidad de generación de hidrógeno al igual que la velocidad de consumo del material activo. Por el contrario, en ausencia del medio de control, la cantidad relativamente grande de material activo produciría hidrógeno a un ritmo más rápido y sería consumido, significando que la vida útil de almacenamiento del envase sería menor.

20 Dicho medio de control está preferiblemente dispuesto para controlar una primera relación de evolución, en el que la primera relación de evolución se define como:

la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un periodo inicial seleccionado de 5 días

30 la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un segundo periodo de 5 días que se inicia 85 días después del final del período inicial seleccionado

Dicha primera relación de evolución es convenientemente inferior a 4, preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2. La relación es convenientemente mayor de 0,5, preferiblemente mayor de 0,8 y más preferiblemente 1 o mayor.

35 Dicho periodo inicial seleccionado de 5 días puede ser de entre 45 días; convenientemente de entre 30 días, 15 días, 10 días o 5 días desde el llenado del envase, por ejemplo, con una bebida.

Dicho medio de control está preferiblemente dispuesto para controlar una segunda relación de evolución, en el que la segunda relación de evolución se define como:

la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un periodo inicial seleccionado de 5 días

40 la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un segundo periodo de 5 días que se inicia 180 días después del final del período inicial seleccionado

Dicha segunda relación de evolución es convenientemente inferior a 4, preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2. La relación es convenientemente mayor de 0,5, preferiblemente mayor de 0,8 y más preferiblemente 1 o mayor.

5 Dicho medio de control está preferiblemente dispuesto para controlar una tercera relación de evolución, en el que la tercera relación de evolución se define como:

la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un periodo inicial seleccionado de 5 días

la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un segundo periodo de 5 días que se inicia 270 días después del final del período inicial seleccionado

10 Dicha tercera relación de evolución es convenientemente inferior a 4, preferiblemente inferior a 3, más preferiblemente inferior a 2. La relación es convenientemente mayor de 0,5, preferiblemente mayor de 0,8 y más preferiblemente 1 o mayor.

Puede aplicarse tanto la primera como segunda relación de evolución. Preferiblemente, se aplican las relaciones de evolución primera, segunda y tercera.

15 Convenientemente, la única vía para que pase humedad al medio de generación de hidrógeno es mediante dicho medio de control. Dicho medio de control define, preferiblemente, una barrera ininterrumpida entre el medio de generación de hidrógeno y una fuente de humedad en el envase.

20 A menos que se indique lo contrario, la permeabilidad al agua descrita en este documento se mide usando la norma ASTM (American Society for Testing Materials Annual Book of Standards) E96, Norma E a 38°C y una humedad relativa del 90%.

25 Dicho el medio de generación de hidrógeno comprende una matriz con la que dicho material activo está asociado, por ejemplo integrado o preferiblemente disperso. Dicha matriz puede comprender un material de matriz, por ejemplo un material de matriz polimérica, seleccionado en base a la solubilidad de la humedad en el polímero a granel y que es de manera conveniente químicamente inerte al material activo. Los materiales de matriz adecuados tienen una permeabilidad al vapor de agua superior a 0,2 g.mm/m².día, convenientemente superior a 0,4 g.mm/m².día, preferiblemente superior a 0,6 g.mm/m². día, más preferiblemente superior a 0,8 g.mm/m².día, y especialmente superior a 1.0 g.mm/m².día. Dicho material de matriz puede comprender una mezcla que comprende, por ejemplo, al menos dos materiales poliméricos.

30 La permeabilidad al vapor de agua puede ser inferior a 5 g.mm/m².día, inferior a 4 g.mm/m².día o inferior a 3 g.mm/m².día. Los materiales de matriz polimérica adecuados incluyen, aunque no se limitan a, acetato de vinilo de etileno, copolímeros de estireno-etileno-butileno (SEBS), Nylon 6, estireno, copolímeros de estireno-acrilato, tereftalato de polibutileno, polietileno, polipropileno.

35 Dicho medio de control se selecciona adecuadamente de manera que defina el paso que determina la velocidad de paso de la humedad, por ejemplo vapor de agua, desde el envase al material activo. Convenientemente, por lo tanto, la velocidad de paso de la humedad a través del medio de control, hacia el medio de generación de hidrógeno, es más lenta que la velocidad de paso del agua a través del medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, a través de un material de la matriz del mismo como se describe a continuación).

40 Preferiblemente para lograr lo anterior, la relación entre la permeabilidad al vapor de agua (g.mm/m².día) del medio de control y la permeabilidad al vapor de agua de la matriz es 1 o menor, preferiblemente 0,75 o menor, más preferiblemente 0,5 o menor.

45 Preferiblemente, dicho medio de control comprende un material, por ejemplo un material polimérico, que tiene una permeabilidad al vapor de agua (g.mm/m².día) que es menor que la permeabilidad al vapor de agua de dicho material de matriz (preferiblemente dicho material de matriz polimérica presente en la mayor cantidad si se incluye más de un material de matriz polimérica en dicha matriz) de dicho el medio de generación de hidrógeno. La relación entre la permeabilidad al vapor de agua del material, por ejemplo material polimérico, de dicho medio de control y la permeabilidad al vapor de agua de dicho material de matriz (preferiblemente dicho material de matriz polimérica presente en la mayor cantidad si se incluye más de un material de matriz polimérica en dicha matriz) de dicho el medio de generación de hidrógeno puede ser 1 o menor, preferiblemente 0,75 o menor, más preferiblemente 0,5 o menor.

Dicho medio de control puede comprender una capa de material, por ejemplo material polimérico, que tiene una permeabilidad al vapor de agua inferior a 2,0 g.mm/m².día, convenientemente inferior a 1,5 g.mm/m².día, preferiblemente inferior a 0,8 g.mm/m². día, más preferiblemente inferior a 0,4 g.mm/m².día.

5 Dicho medio de control puede comprender una capa de material polimérico seleccionada de HDPE, PP, LDPE, PET, EVA, SEBS y Nylon (por ejemplo, Nylon-6).

Dicho medio de control puede comprender una capa de material, por ejemplo material polimérico, que tiene un espesor de al menos 0,010 mm, preferiblemente de al menos 0,025 mm, más preferiblemente de al menos 0,045 mm. El espesor puede ser inferior a 0,5 mm, 0,2 mm ó 0,1 mm.

10 Se pueden utilizar varios medios para definir el medio de control para controlar el paso de humedad. En una realización, dicho medio de control puede comprender una sola capa de material (por ejemplo, material laminado) que está dispuesta de manera adecuada entre dicho medio de generación de hidrógeno y una fuente de humedad en el envase. Dicho única capa de material comprende de manera conveniente un material polimérico, tal como se indicó anteriormente.

15 La capa única puede tener un espesor de al menos 0,010 mm, preferiblemente de al menos 0,025 mm, más preferiblemente de al menos 0,045 mm. El espesor puede ser inferior a 0,5 mm, 0,2 mm ó 0,1 mm.

El material, por ejemplo material polimérico del medio de control es convenientemente permeable al hidrógeno y al vapor de agua. Preferiblemente, es impermeable a los subproductos del medio de generación de hidrógeno el cual podría migrar hacia el interior del envase.

20 La cristalinidad del material polimérico puede tener un impacto sobre la permeación a la humedad. Esto puede entenderse mediante la ecuación para la cristalinidad según la cual:

$$P / P_o = (1 - c)/(1 + c/2)$$

En donde P = permeación del polímero cristalino, P_o = permeabilidad del polímero amorfo y c = cristalinidad de la fracción de volumen.

25 Cuando el material polimérico comprende PET, la orientación de las cadenas poliméricas puede tener un impacto sobre la permeación, mientras que para otros materiales poliméricos, por ejemplo, poliolefinas, la permeación es independiente de la orientación de las cadenas.

30 En otra realización, dicho medio de control puede comprender una pluralidad de capas que están adecuadamente yuxtapuestas, por ejemplo, para hacer contacto cara a cara. Las capas pueden fijarse, por ejemplo laminarse, entre sí de manera que juntas definan un medio de control unitario, aunque comprendiendo una pluralidad de capas. La pluralidad de capas se colocan adecuadamente entre dicho medio de generación de hidrógeno y una fuente de humedad en el envase. Preferiblemente, la velocidad de paso de vapor de agua a través de al menos una de las capas es más lenta que la velocidad de paso de vapor de agua a través de la matriz del medio de generación de hidrógeno.

La permeabilidad al vapor de agua de un medio de control que comprende una pluralidad de capas se puede calcular utilizando la siguiente ecuación:

35

$$P_T = \frac{L_T}{\left(\frac{L_A}{P_A}\right) + \left(\frac{L_B}{P_B}\right) + \dots + \left(\frac{L_n}{P_n}\right)}$$

En dónde:

P_T = permeabilidad total

40 P_{A-n} = permeabilidad de capas individuales

L_T = espesor total del laminado

L_{a-n} = espesor de las capas individuales

Dicha pluralidad de capas juntas puede tener un espesor de al menos 0,010 mm, preferiblemente de al menos 0,030 mm, especialmente de al menos 0,045 mm. En algunos casos, en particular en el que la pluralidad de capas incluye una

capa compresible, el espesor puede ser superior a 0,1 mm, superior a 0,3 mm o incluso superior a 0,5 mm. Dicho espesor de dicha pluralidad de capas puede ser inferior a 1 mm, convenientemente inferior a 0,7 mm. En una realización en la que no está incluida una capa compresible, dicho espesor puede ser inferior a 0,2 mm, preferiblemente inferior a 0,1 mm.

5 Cuando dicho medio de control incluye una pluralidad de capas, las capas pueden estar dispuestas para proporcionar una gama de diferentes propiedades. Por ejemplo, una capa expuesta que está dispuesta para ponerse en contacto con, por ejemplo, un cuello de un envase, en la práctica, puede tener propiedades de superficie, las cuales modifican el par de apertura de una tapa que incorpora el medio de control. Además, el medio de control puede incluir capas de unión para unir las capas entre sí. Además, se puede proporcionar una capa de espuma para ajustar la compresibilidad del medio de control.

Dicha pluralidad de capas puede incluir cualquiera de los materiales poliméricos descritos anteriormente para dicha única capa.

15 Dicho medio de control, tanto si comprende una sola capa como una pluralidad de capas, puede ser hidrocópico para fomentar la permeación de la humedad; o puede tener una superficie repelente al agua, por ejemplo recubierta con una resina de silicona o un clorocarburo. El medio de control podría ser permeable al vapor de agua, al oxígeno y al hidrógeno.

20 El medio de generación de hidrógeno puede estar dispuesto para liberar lentamente hidrógeno molecular en el interior del envase durante un período de tiempo prolongado. En presencia de un catalizador adecuado, el hidrógeno molecular va a reaccionar con cualquier oxígeno presente en el interior del envase o en la pared del envase. Preferiblemente, la velocidad de liberación de hidrógeno se adapta para que coincida con la velocidad de entrada de oxígeno en el envase. Además, es preferible que haya una liberación inicial relativamente rápida de hidrógeno, seguida de una liberación lenta y continua durante un periodo de meses o incluso años. Además, se prefiere que la liberación sustancial de hidrógeno comience fehacientemente sólo cuando el envase esté lleno. Por último, es preferible que la sustancia liberadora de hidrógeno no adultere el contenido del envase.

25 El envase incluye de manera conveniente un catalizador para catalizar una reacción entre dicho hidrógeno molecular y el oxígeno molecular. Como resultado de ello, el oxígeno molecular en dicho envase, por ejemplo, que pasa al interior de dicho envase a través de una pared del mismo, puede depurarse con agua como subproducto.

30 Para los fines de esta descripción, un envase incluye cualquier envase que rodee un producto y que no contenga ningún orificio microscópico o macroscópico intencionado que permita el transporte de pequeñas moléculas entre el interior y el exterior del envase. Dicho envase comprende opcionalmente una tapa. Para los fines de esta descripción, un catalizador incluye cualquier sustancia que catalice o favorezca una reacción entre el hidrógeno molecular y el oxígeno molecular.

35 El envase puede incluir una pared lateral construida a partir de una composición que incluye un primer componente de resina polimérica y un segundo componente que comprende un catalizador capaz de catalizar una reacción entre el hidrógeno molecular y el oxígeno molecular. El medio de generación de hidrógeno se encuentra preferiblemente dentro del envase o cerca de una superficie interior del envase. El medio de generación de hidrógeno se encuentra preferiblemente en o sobre una tapa de dicho envase.

40 Cuando el medio de generación de hidrógeno incluye un material de matriz al que está asociado dicho material activo, la relación entre el peso del material activo y el material de matriz puede ser de al menos 0,01, preferiblemente de al menos 0,02. Preferiblemente, la matriz es una matriz polimérica y dicho material activo está disperso en la misma. En general, una vez que un material activo se dispersa en un polímero, la velocidad de liberación de hidrógeno está limitada por la velocidad de permeación del agua dentro de la matriz polimérica y/o por la solubilidad del agua en la matriz elegida. Por lo tanto, la selección de materiales poliméricos en base a la permeabilidad o solubilidad del agua en el polímero permite controlar la velocidad de liberación del hidrógeno molecular a partir de los materiales activos. Sin embargo, mediante la selección del medio de control adecuado, el paso que determina la velocidad para la liberación de hidrógeno puede ser determinado por las propiedades de dicho medio de control, tal como se describe en este documento.

50 La matriz polimérica puede incluir al menos 1% en peso de material activo, preferiblemente al menos 2% en peso. La matriz polimérica puede incluir menos del 70% en peso de material activo. De manera conveniente, la matriz polimérica incluye entre 1 y 60% en peso, preferiblemente entre 2 y 40% en peso de material activo, más preferiblemente entre 4 y 30% en peso de material activo. El resto de material en la matriz polimérica puede comprender predominantemente dicho material polimérico.

Dicho material activo puede comprender un metal y/o un hidruro. Dicho metal se puede seleccionar a partir de sodio, litio, potasio, magnesio, zinc o aluminio. Un hidruro puede ser inorgánico, por ejemplo puede comprender un hidruro de metal o borohidruro; o puede ser orgánico.

- 5 Los materiales activos adecuados para la liberación de hidrógeno molecular como consecuencia del contacto con agua incluyen, aunque no se limitan a: metal de sodio, metal de litio, metal de potasio, metal de calcio, hidruro de sodio, hidruro de litio, hidruro de potasio, hidruro de calcio, hidruro de magnesio, borohidruro de sodio, y borohidruro de litio. Mientras se encuentran en un estado libre, todas estas sustancias reaccionan muy rápidamente con agua; sin embargo, una vez integradas en una matriz polimérica, la velocidad de reacción continúa con una vida media que se mide en semanas o meses.
- 10 Otras sustancias activas pueden incluir hidruros orgánicos tales como tetrametil disiloxano e hidruro de trimetil estaño, así como también metales tales como magnesio, zinc, o aluminio. Cuando la velocidad de reacción entre el material activo y el agua es demasiado lenta, la adición de catalizadores y/o agentes de hidrólisis está expresamente contemplada. Por ejemplo, la velocidad de hidrólisis de los hidruros de silicio se puede aumentar mediante el uso de iones de hidróxido o de fluoruro, sales de metales de transición, o catalizadores de metales nobles.
- 15 Se contempla además que el material activo también puede ser la matriz polimérica. Por ejemplo, los hidruros de silicona polimérica tales como poli(metilhidro)siloxano proporcionan tanto una matriz polimérica como una sustancia activa capaces de liberar hidrógeno molecular al entrar en contacto con la humedad.

20 El medio de generación de hidrógeno, por ejemplo el material activo, puede estar asociado a un envase de acuerdo con una variedad de formas. Cuando un envase incluye una parte extraíble, por ejemplo una tapa, éste puede estar convenientemente asociado a la tapa. Una tapa puede fijarse de manera liberable a un cuerpo de envase de modo que pueda ser retirada y sustituida, por ejemplo mediante rosca, o puede estar dispuesta para ser retirada, aunque no reemplazada, por ejemplo cuando comprende una película que está adherida a un cuerpo de envase. En este último caso, la tapa puede comprender una película que comprende un material "sellable" flexible tal como se describe a continuación. En una realización, un envase puede incluir tanto una tapa de película que puede proporcionar un sello

25 aséptico para el envase como una tapa que puede fijarse de manera liberable, ambas de las cuales pueden incluir independiente un medio de generación de hidrógeno. Después de la retirada inicial de tanto la tapa que puede fijarse de manera liberable como de la tapa de película, la tapa que puede fijarse de manera liberable puede ser sustituida y puede generar hidrógeno y por lo tanto mejorar la vida útil de almacenamiento del contenido del envase.

30 Cuando la generación de hidrógeno se produce por la reacción de la sustancia activa con el agua, el inicio de la generación sustancial de hidrógeno se producirá sólo cuando el generador de hidrógeno esté colocado en un entorno que contenga humedad, tal como el que se encuentra en la mayoría de los alimentos y bebidas sensibles al oxígeno. Por lo tanto el inicio de la generación de hidrógeno generalmente coincidirá con el llenado del envase y/o con la colocación del generador de hidrógeno en o cerca del interior del envase. Con el fin de evitar o minimizar la generación de hidrógeno antes de ese momento, es suficiente con minimizar el contacto del generador de hidrógeno con la

35 humedad. A diferencia de la exclusión del oxígeno molecular, la exclusión de la humedad se consigue fácilmente mediante varios métodos que incluyen, aunque no se limitan a, envasar el generador de hidrógeno y/o las estructuras que contienen el generador de hidrógeno en lámina de metal, plástico metalizado o bolsas de poliolefina. Por ejemplo, el envasado a granel de tapas que contienen el medio de generación de hidrógeno en bolsas de polietileno selladas es una manera conveniente de limitar la generación de hidrógeno antes de la colocación de las tapas individuales en los

40 envases. Otro método para limitar el contacto del generador de hidrógeno con la humedad, antes de la colocación de las tapas individuales en los envases, consiste en colocar uno o más desecantes en el interior del envase con las tapas.

Aunque en las realizaciones preferidas la fuente de humedad en el envase para iniciar la generación de hidrógeno es un alimento o una bebida contenido dentro del envase, se contemplan otras fuentes de humedad. Por ejemplo, un medio generador de humedad distinto del alimento o la bebida puede estar asociado al envase. Tal medio generador de

45 humedad comprende de manera conveniente un alto nivel de humedad. Éste puede comprender un hidrogel que está asociado con y/o forma parte del envase u otro componente dentro del envase (por ejemplo, una sal hidratada) que libera humedad al secarse o en respuesta a otro estímulo, calor, exposición a radiación visible o UV, cambio de presión, radiación de microondas, pH, campo eléctrico, campo magnético, ultrasonido, etc.

50 La selección de sustancias activas adecuadas para su incorporación en una matriz polimérica puede estar basada en una serie de criterios que incluyen, aunque no se limitan a, el costo por kilogramo, gramos de H₂ generados por gramo de sustancia activa, estabilidad térmica y oxidativa de la sustancia activa, toxicidad percibida del material y de sus subproductos de reacción y facilidad de manejo antes de la incorporación en una matriz polimérica. Entre las sustancias activas adecuadas, el borohidruro de sodio es ejemplar ya que está disponible comercialmente, es térmicamente estable, tiene un costo relativamente bajo, tiene un bajo peso molecular equivalente y produce subproductos inocuos

55 (metaborato de sodio).

Ya que una vez liberado el hidrógeno molecular se dispersa rápidamente por todo el interior del envase y penetra a través de todas las partes permeables de las paredes del envase, la colocación del medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, matriz polimérica que contiene sustancia activa) dentro del envase no es crucial. En general, sin embargo, es conveniente colocar el medio de generación de hidrógeno en el interior del envase con el fin de maximizar la cantidad de hidrógeno que está disponible para la depuración de oxígeno y de minimizar la cantidad de generador de hidrógeno necesario para obtener el grado deseado de depuración de oxígeno. Dentro del envase, se prefiere generalmente colocar el medio de generación de hidrógeno en una parte opaca del envase. Por ejemplo, en un envase de bebida fabricado con PET transparente, es preferible colocar el medio de generación de hidrógeno dentro de la tapa del envase. También se prefiere en general colocar el generador de hidrógeno detrás de dicho medio de control del tipo descrito.

En una realización, el generador de hidrógeno puede incorporarse en una película que forme parte de un envase y está dispuesta para ser retirada (y de forma conveniente para no sustituirla) a fin de permitir el acceso al contenido del envase. La película puede comprender un laminado. Ésta puede incluir una capa sustancialmente impermeable al oxígeno, por ejemplo una capa de metal, tal como una capa de aluminio. La película puede incluir una capa generadora de hidrógeno que incluya dicho medio de generación de hidrógeno. La distancia entre la capa generadora de hidrógeno y el contenido del envase es preferiblemente menor que la distancia entre dicha capa impermeable de la película y el contenido del envase. La película puede incluir una capa que defina dicho medio de control, en el que la distancia entre la capa que define dicho medio de control y el contenido del envase es menor que la distancia entre la capa generadora de hidrógeno y el contenido del envase. La película puede ser una lámina de metal sellable que se adhiera a un cuerpo de envase para definir un envase.

Debido a que el hidrógeno generado va a penetrar a través de las paredes del envase, la cantidad de hidrógeno presente dentro del envase en cualquier momento es mínima. Por otra parte, cuanto más rápido se genere hidrógeno más rápido penetrará; por lo tanto, los aumentos significativos de la velocidad de generación del hidrógeno (a partir de, por ejemplo, mayores temperaturas de almacenamiento del envase) tendrán como resultado sólo aumentos moderados en la concentración de hidrógeno dentro del envase. Debido a que la permeabilidad de hidrógeno a través de un polímero es mucho mayor que la permeabilidad del oxígeno, la cantidad de hidrógeno en el espacio de aire del envase puede no exceder el 4 por ciento en volumen, lo que está por debajo del límite de inflamabilidad para el hidrógeno en el aire. Además, la solubilidad del hidrógeno en alimentos o bebidas es baja, por lo que en cualquier momento la mayor parte del hidrógeno en el envase estará en el espacio de aire del envase. Por lo tanto, la cantidad de hidrógeno que puede estar presente dentro de un envase puede ser muy pequeña. Por ejemplo, para un envase PET de bebida de 500 ml con un volumen de espacio de aire de 30 mililitros y una velocidad de entrada de O_2 de 0,05 cc envase-día, se necesita menos de aproximadamente 1 cc de hidrógeno dentro del envase a fin de que la velocidad de permeación de H_2 sea mayor que la velocidad de entrada de oxígeno. Además, la velocidad de generación de H_2 tendría que ser sólo de aproximadamente entre 0,1 y 0,2 cc/día a fin de que se genere suficiente hidrógeno de manera continua para que reaccione con la mayor parte o con todo el oxígeno que entra.

Debido a que sólo se necesita que estén presentes pequeñas cantidades de hidrógeno en el interior del envase con el fin de lograr altos niveles de depuración de oxígeno, la expansión y la contracción del envase a medida que transcurre el tiempo a partir de la presencia (o pérdida) de hidrógeno es mínima. Por consiguiente, esta tecnología es fácilmente aplicable tanto a envases rígidos como a envases flexibles.

Con el fin de facilitar la reacción entre el hidrógeno molecular y el oxígeno molecular, es necesario un catalizador. Se sabe que un gran número de catalizadores catalizan la reacción del hidrógeno con el oxígeno, incluyendo muchos metales de transición, boruros metálicos (tales como boruro de níquel), carburos metálicos (tales como carburo de titanio), nitruros metálicos (tales como nitruro de titanio), y sales y complejos de metales. De éstos, los metales del Grupo VIII son particularmente eficaces. De los metales del Grupo VIII, el paladio y el platino son especialmente preferidos debido a su baja toxicidad y eficiencia extrema para catalizar la conversión del hidrógeno y el oxígeno en agua con poca o ninguna formación de subproductos. El catalizador es preferiblemente un catalizador de oxidación-reducción.

Con el fin de maximizar la eficiencia de la reacción de depuración del oxígeno, es preferible colocar el catalizador donde se desee que se produzca la reacción con el oxígeno. Por ejemplo, si la aplicación requiere que el oxígeno sea depurado antes de que llegue al interior del envase, es conveniente la incorporación del catalizador en la pared lateral del envase. Por el contrario, si se desea la depuración de oxígeno ya presente en el envase, por lo general es preferible colocar el catalizador cerca de o en el interior del envase. Finalmente, si se desean ambas funciones, el catalizador puede situarse tanto en el interior del envase como en las paredes del envase. Aunque el catalizador se puede dispersar directamente en el alimento o en la bebida, en general es preferible que el catalizador se disperse en una matriz polimérica. La dispersión del catalizador en una matriz polimérica proporciona varios beneficios que incluyen, aunque no se limitan a, la minimización de la adulteración del alimento o bebida, la minimización de la reacción catalizada entre el hidrógeno molecular y los ingredientes del alimento o bebida, y la facilidad de eliminación y/o reciclado del catalizador desde el envase de alimento o bebida.

Una ventaja particular de la presente invención es que, debido a las velocidades extremadamente elevadas de reacción que se pueden obtener con una serie de catalizadores, pueden ser necesarias cantidades muy pequeñas de catalizador. Un envase puede incluir entre 0,01 ppm y 1000 ppm, convenientemente entre 0,01 ppm y 100 ppm, preferentemente entre 0,1 ppm y 10 ppm, más preferiblemente al menos 0,5 ppm de catalizador con respecto al peso de dicho envase (excluyendo cualquier contenido del mismo). En realizaciones preferidas, se incluye 5 ppm o menos de catalizador. A menos que se indique lo contrario, "ppm" se refiere a partes por millón en peso.

La pequeña cantidad de catalizador necesaria permite que incluso los catalizadores que son caros resulten económicos. Por otra parte, ya que se necesitan cantidades muy pequeñas para que sea eficaz, puede haber un impacto mínimo sobre otras propiedades del envase tales como el color, la opacidad, y la reciclabilidad. Por ejemplo, cuando se utiliza paladio como catalizador, pueden ser suficientes concentraciones de menos de aproximadamente 1 ppm de Pd finamente disperso para lograr velocidades aceptables de depuración del oxígeno. En general, la cantidad de catalizador requerida dependerá de, y se podrá determinar a partir de la velocidad intrínseca de la catálisis, del tamaño de partícula del catalizador, del espesor de las paredes del envase, de las velocidades del oxígeno y de la permeación del hidrógeno, y del grado de depuración de oxígeno requerido.

Con el fin de maximizar la eficacia del catalizador, se prefiere que el catalizador esté bien disperso. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. En el caso de los catalizadores homogéneos se prefiere que los catalizadores estén disueltos en una matriz de polímero a un nivel molecular. En el caso de los catalizadores heterogéneos se prefiere que el tamaño medio de partícula del catalizador sea inferior a 1 micra, más preferido que el tamaño medio de partícula del catalizador sea inferior a 100 nanómetros, y especialmente preferido que el tamaño medio de partícula del catalizador sea inferior a 10 nanómetros. En el caso de los catalizadores heterogéneos, las partículas del catalizador pueden ser autoestables, o pueden estar dispersas sobre un material de soporte tal como carbono, alúmina, u otros materiales similares.

El método de incorporación del catalizador no es crucial. Las técnicas preferidas dan como resultado un catalizador activo bien disperso. El catalizador puede ser incorporado en el envase en cualquier momento antes, durante, o después de la introducción de la fuente de hidrógeno. El catalizador puede ser incorporado en una matriz polimérica durante la formación del polímero o durante el posterior procesamiento de fusión del polímero. Se puede incorporar pulverizando una suspensión o solución del catalizador sobre gránulos de polímero antes del procesamiento de fusión. Se puede incorporar mediante la inyección de una solución o suspensión fundida del catalizador en el polímero previamente fundido. También se puede incorporar preparando una mezcla madre del catalizador con el polímero y luego mezclando los gránulos de la mezcla madre con gránulos de polímero al nivel deseado antes del moldeo por inyección o extrusión. En envases en los que el catalizador se encuentra en el interior del envase, el catalizador se puede mezclar con la sustancia activa en la matriz del generador de hidrógeno.

En una realización preferida, el catalizador se incorpora en una pared del envase. Está preferiblemente asociado con, por ejemplo disperso en, un polímero que define al menos parte de la pared del envase. En una realización preferida, el catalizador está asociado al material que define al menos 50%, preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente al menos 90% de la superficie de la pared interna del envase.

En una realización preferida, el catalizador está distribuido sustancialmente por toda la superficie de la pared de un envase, excluyendo opcionalmente una tapa del mismo.

Los envases pueden tener una construcción monocapa o multicapa. En una construcción multicapa, opcionalmente una o más de las capas puede ser una capa de barrera. Un ejemplo no limitante de materiales que pueden incluirse en la composición de la capa de barrera comprende copolímeros de etileno-alcohol vinílico (EVOH), ácido poli(glicólico), y poli(metaxililendiamina adipamida). Otros materiales adecuados que se pueden usar como capa o parte de una o más capas, ya sea en envases de una sola capa o de múltiples capas incluyen poliéster (que incluye, aunque no se limita a, PET), poliésteres, poliesteramidas, poliuretanos, poliimidas, poliureas, poliamidamidas, polifenileno, resinas fenoxi, resinas epoxi, poliolefinas (que incluyen, aunque no se limitan a, polipropileno y polietileno), poliacrilatos, poliestireno, polivinilos (que incluyen, aunque no se limitan a, cloruro de poli(vinilo)) y combinaciones de los mismos. Además se contemplan explícitamente revestimientos interiores y/o exteriores vítreos (SiO_x y/o carbono amorfo) como capas de barrera. Todos los polímeros mencionados anteriormente pueden estar en cualquier combinación deseada de los mismos. Cualquiera y todos estos materiales también pueden comprender la tapa del envase. En algunos casos, un envase puede comprender vidrio.

En una realización preferida, el envase incluye paredes definidas por poliéster, por ejemplo PET y preferiblemente un catalizador disperso dentro del poliéster.

La forma, la construcción, o la aplicación de los envases utilizados en la presente invención no es crucial. En general, no hay límite de tamaño o forma de los envases. Por ejemplo, los envases pueden ser menores de 1 mililitro o tener una capacidad superior a 1.000 litros. El envase tiene preferiblemente un volumen que oscila entre 20 ml y 100 litros, más preferiblemente entre 100 ml y 5 litros. Del mismo modo, no hay límite particular de espesor de las paredes de los

5 envases, la flexibilidad (o rigidez) de los envases, o la aplicación prevista de los envases. Queda expresamente contemplado que los envases incluyan, aunque no estén limitados a, sobres, botellas, frascos, bolsas, bolsitas, bandejas, cubos, tubos, barriles, blísteres, u otros envases similares. Además, el envase puede estar situado en el interior de otro envase, o tener uno o más envases situados en el interior del envase. En realizaciones preferidas, el envase puede ser cualquier envase sellable (de construcción de plástico, vidrio, metal o híbrida) y puede incluir construcciones de bandejas sellables monocapa o multicapa (moldeadas por inyección o termoformadas), bolsas o bolsitas multicapa.

10 Dicho envase puede estar dispuesto para proteger un producto de la corrosión mediante la depuración de oxígeno dentro de un envase que contiene un producto sensible a la corrosión. El envase puede ser utilizado para proteger componentes o dispositivos electrónicos sensibles.

Dicho envase puede incluir una pared permeable que comprende uno o más polímeros que tienen, en ausencia de cualquier depuración de oxígeno, una permeabilidad de entre aproximadamente $6,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3 \text{ -cm}/(\text{m}^2 \text{ - atm-día})$ y aproximadamente $1 \times 10^4 \text{ cm}^3 \text{ - cm}/(\text{m}^2 \text{ - atm-día})$.

15 En general, el generador de hidrógeno se puede fabricar con cualquier forma adecuada para su incorporación en un envase. Formas específicas contempladas incluyen, aunque no se limitan a, gránulos, discos, películas, fibra, tela tejida, tela no tejida, y polvos.

20 En general es conveniente ajustar la longitud de tiempo en la que se liberará hidrógeno desde el generador de hidrógeno para que sea similar o superior al tiempo de vida útil de almacenamiento deseada del producto que ha de ser protegido de la entrada de oxígeno. El ajuste de la longitud de tiempo en el que se liberará hidrógeno se puede hacer ajustando las propiedades del medio de control y/o de la matriz polimérica. También es conveniente ajustar la velocidad de generación de hidrógeno para que sea igual o algo superior a dos veces la velocidad de entrada del oxígeno, ya que la reacción total es $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$.

25 El medio de generación de hidrógeno está dispuesto de manera conveniente para generar hidrógeno durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo de al menos 100 días, preferiblemente de al menos 180 días, más preferiblemente de al menos 270 días, especialmente de al menos 365 días. Los períodos antes mencionados pueden ser evaluados después de un almacenamiento a temperatura ambiente (22°C) y a presión ambiente.

También puede ser preferible depurar oxígeno que esté inicialmente presente en el envase o el alimento o la bebida. Para ello se prefiere que el generador de hidrógeno libere inicialmente hidrógeno a una mayor velocidad. En estos casos, también se prefiere que un catalizador esté situado en o cerca del interior del envase.

30 Está expresamente contemplado que puede haber una pluralidad de generadores de hidrógeno provistos cada uno de velocidades de generación de hidrógeno independientemente controlables. Mediante la provisión de una pluralidad de generadores de hidrógeno, la velocidad de generación de hidrógeno dentro de un envase se puede ajustar para satisfacer cualquier perfil deseado. Además, diferentes materiales activos pueden estar asociados con el envase para generar hidrógeno. Estos materiales activos se pueden proporcionar como una mezcla aleatoria en una sola capa generadora de hidrógeno o pueden estar dispuestos en distintas capas. También se contempla que, además de proporcionar al menos un generador de hidrógeno, se puede añadir hidrógeno molecular al interior del envase en el momento del sellado.

40 En otra realización, una tapa que incluye un medio de generación de hidrógeno puede ser usada para sustituir a una tapa existente de un envase a fin de aumentar la velocidad de generación de hidrógeno en el envase y/o para proporcionar un medio de depuración de oxígeno o un medio de depuración de oxígeno mejorado en el envase. Por ejemplo, una tapa de este tipo puede sustituir a una tapa existente que no tiene y nunca ha tenido ningún medio de generación de hidrógeno - puede ser una tapa inactiva convencional. Esta tapa puede proporcionar un medio para que un cliente aumente la vida útil de almacenamiento doméstico de un producto sensible al oxígeno. Alternativamente, una tapa de este tipo puede sustituir a una tapa existente que incluye (o incluía) un medio para generar hidrógeno, aunque en el que la velocidad es menor que la óptima, por ejemplo debido a la edad de la tapa y/o al tiempo en el que ha estado generando hidrógeno.

50 Cuando la tapa existente sustituida es una que nunca ha tenido ningún medio de generación de hidrógeno, dicha tapa puede incorporar tanto un medio de generación de hidrógeno como un catalizador para catalizar una reacción entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular. En este caso, la tapa puede estar protegida adecuadamente antes de su uso con un medio que impide o restringe el acceso de humedad al generador de hidrógeno. Tal medio puede comprender una lámina de metal u otro material impermeable que está asociado con la tapa y dispuesto para impedir el paso de humedad al generador de hidrógeno.

Cuando se sustituye una tapa existente, la tapa de sustitución puede ser similar a la tapa retirada. Cuando el catalizador se encuentra en una pared del envase, la tapa puede no tener ningún catalizador y sólo puede incluir dicho medio para

generar hidrógeno. Por lo tanto, en este último caso, el método puede comprender la renovación o recarga de la capacidad de generación de hidrógeno de un envase mediante la sustitución de una tapa existente por una nueva tapa que incluye un medio de generación de hidrógeno que está mejorado en comparación con la tapa sustituida.

5 El envase puede incluir un producto que convenientemente incluye una fuente de humedad. El producto puede estar destinado al consumo humano; puede ser un alimento o una bebida, siendo esta última especialmente preferida.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un conjunto de acuerdo con la reivindicación 13.

El medio de generación de hidrógeno y el medio de control del segundo aspecto pueden tener cualquier característica del medio de generación de hidrógeno y del medio de control del primer aspecto.

10 Dicho medio de generación de hidrógeno puede estar previsto en una primera parte, por ejemplo una capa del conjunto. Dicho medio de control puede estar previsto en una segunda parte, por ejemplo una capa del conjunto. Dichas partes primera y segunda pueden hacer contacto cara a cara. Dicho conjunto puede comprender un laminado.

Dicho conjunto puede tener forma de revestimiento para una tapa.

Dicho conjunto puede tener forma de disco. Dicho conjunto puede tener una sección transversal sustancialmente circular.

15 Dicho el medio de generación de hidrógeno puede estar encapsulado en dicho medio de control.

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona una tapa para un envase, comprendiendo la tapa un conjunto de acuerdo con el segundo aspecto.

Dicho conjunto está dispuesto de manera conveniente como un revestimiento para la tapa.

20 De acuerdo con un tercer aspecto de la invención, se proporciona un método de fabricación de un envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12.

El método comprende preferiblemente calentar al menos una o una primera composición que comprende dicho medio de generación de hidrógeno o una segunda composición que comprende dicho medio de control y asociar las dos composiciones cuando al menos una esté a temperatura elevada, por ejemplo a más de 50°C, de manera conveniente a más de 100°C.

25 Preferiblemente, ambas composiciones se calientan. Preferiblemente, dichas composiciones primera y segunda se coextruyen de manera adecuada de modo que las dos composiciones tengan contacto entre sí para producir capas adyacentes primera y segunda de una coextrusión.

El método puede comprender encapsular dicho medio de generación de hidrógeno en dicho medio de control.

30 Se proporciona un método de fabricación de una tapa, comprendiendo el método asociar un medio de generación de hidrógeno y un medio de control con material de tapa.

El material de tapa puede incluir un medio dispuesto para fijar la tapa a un cuerpo de envase. Por ejemplo, el material de tapa puede incluir un medio de fijación, por ejemplo, una zona roscada, para fijar la tapa a un cuerpo de envase.

35 De manera conveniente, se proporciona un conjunto de acuerdo con el segundo aspecto y está asociado a dicho material de tapa. Cuando dicho conjunto comprende un revestimiento para una tapa, el método puede comprender fijar el revestimiento al material de tapa, por ejemplo dentro de una abertura en el material de tapa.

Se proporciona un método de fabricación de un envase, comprendiendo el método la asociación de un medio de generación de hidrógeno y un medio de control con una parte de un envase.

En una realización, dicho medio de generación de hidrógeno y/o dicho medio de control puede estar asociado a una tapa y dicha parte de dicho envase puede ser un cuerpo de envase al que está fijado la tapa de forma liberable.

40 Se proporciona el uso de un medio de control para controlar el paso de la humedad desde una fuente de humedad (por ejemplo, en un envase) a un medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, asociado al envase), en el que dicho medio de generación de hidrógeno comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad.

Se proporciona el uso de un medio de control para reducir la velocidad de generación de hidrógeno con un medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, en un envase), en el que dicho medio de generación de hidrógeno comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad y dicho medio de control está colocado entre una fuente de humedad (por ejemplo, en el envase) y dicho medio de generación de hidrógeno.

- 5 Se proporciona un método para controlar el paso de la humedad desde una fuente de humedad (por ejemplo, en un envase) a un medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, asociado al envase), comprendiendo el método colocar un medio de control entre una fuente de humedad y un medio de generación de hidrógeno.

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona un método para reducir la velocidad de generación de hidrógeno con un medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, asociado a un envase), comprendiendo el método colocar un medio de control entre una fuente de humedad (por ejemplo, en el envase) y dicho medio de generación de hidrógeno.

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona el uso de un medio de control para prolongar el tiempo de vida útil de almacenamiento de un producto en un envase, en el que el medio de control controla el paso de la humedad desde una fuente de humedad en el envase a un medio de generación de hidrógeno asociado al envase, en el que dicho el medio de generación de hidrógeno comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad.

De acuerdo con otro aspecto, se proporciona un método para prolongar el tiempo de vida útil de almacenamiento de un producto en un envase, comprendiendo el método colocar un medio de control entre una fuente de humedad en el envase y un medio de generación de hidrógeno asociado al envase, en el que dicho el medio de generación de hidrógeno comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad.

20 De acuerdo con otro aspecto, se proporciona un método para reducir la velocidad de cambio de generación de hidrógeno a medida que transcurre el tiempo de un medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, asociado a un envase), comprendiendo el método colocar un medio de control entre una fuente de humedad (por ejemplo, en el envase) y el medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, asociado al envase), en el que dicho medio de generación de hidrógeno comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad.

25 Según otro aspecto, se proporciona el uso de un medio de control para la reducir la velocidad de cambio de generación de hidrógeno a medida que transcurre el tiempo con un medio de generación de hidrógeno (por ejemplo, en un envase), en el que dicho medio de generación de hidrógeno comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad y dicho medio de control está colocado entre una fuente de humedad (por ejemplo, en el envase) y dicho el medio de generación de hidrógeno.

30 Las realizaciones específicas de la invención se describirán ahora, a modo de ejemplo, con referencia a los dibujos que se acompañan, en los que:

La figura 1 es una sección transversal a través de una preforma;

La figura 2 es una sección transversal a través de una botella;

La figura 3 es una vista en alzado lateral de una botella que incluye una tapa;

35 La figura 4 es una tapa, parcialmente en sección transversal; y

La figura 5 es un gráfico de la evolución de gas de hidrógeno a medida que transcurre el tiempo para diferentes materiales de revestimiento.

Una preforma 10 ilustrada en la figura 1 puede ser moldeada por insuflación de aire para formar un envase 22 ilustrado en la figura 2. El envase 22 comprende una envuelta 24 que comprende un acabado de cuello roscado 26 que define una boca 28, un reborde 30 para colocar la tapa roscada por debajo del acabado de cuello roscado, una sección cónica 32 que se extiende desde el reborde para colocar la tapa roscada, una sección de cuerpo 34 que se extiende por debajo de la sección cónica, y una base 36 en el fondo del envase. El envase 10 se usa de manera conveniente para preparar una bebida envasada 38, como se ilustra en la figura 3. La bebida envasada 38 incluye una bebida. La bebida puede ser una bebida gaseosa o una bebida no gaseosa. Ejemplos de bebidas adecuadas incluyen refrescos, cerveza, vino, zumos de fruta, y agua. En una realización particular, la bebida es una bebida sensible al oxígeno. En otra realización, la bebida es una bebida que contiene vitamina C, tal como zumo de fruta que contiene vitamina C, una bebida que ha sido enriquecida con vitamina C, o una combinación de zumos en la que al menos uno de los zumos incluye vitamina C. En esta realización, la bebida está dispuesta en el envase 22 y una tapa 40 sella la boca 28 del envase 22.

Con referencia a la figura 4, una tapa 40 incluye un cuerpo 42 con una parte roscada 44 para acoplar a rosca la tapa en el acabado de cuello roscado 26. En el interior de la parte 44 hay un revestimiento 46 que comprende un dispositivo de

generación de hidrógeno. El revestimiento 46 incluye una capa 48 que incorpora un hidruro disperso en una matriz polimérica. En lados opuestos de la capa 48 están dispuestas capas de PET 50, 52. La capa de PET 50 que está más próxima al contenido del envase en uso, está dispuesta para actuar como una capa de control para controlar la velocidad de paso de vapor de agua de la bebida que está en el envase a la capa 48 que contiene hidruro.

5 La envuelta 24 del envase incluye un catalizador. El catalizador puede estar disperso en la matriz polimérica, por ejemplo PET, que define la envuelta 24 mediante moldeo por inyección del material de matriz polimérica y un catalizador, por ejemplo un compuesto de paladio, para definir una preforma 10 que posteriormente se moldea por insuflación de aire para definir el envase 22.

10 En uso, cuando el envase 22 incluye una bebida y una tapa 40 está en posición, el espacio de aire en el envase se saturará con vapor de agua. Este vapor pasa a través de la capa 50 y entra en contacto con el hidruro asociado a la capa 48 y como resultado de ello, el hidruro produce hidrógeno molecular que migra a la matriz polimérica de la envuelta 24 y se combina con el oxígeno que puede haber entrado en el envase a través de sus paredes permeables. Se produce una reacción entre el hidrógeno y el oxígeno, catalizada por el catalizador, y se genera agua. Por lo tanto, el oxígeno que puede entrar en el envase se depura y el contenido del envase se protege de la oxidación. El efecto de la depuración se puede mantener durante todo el tiempo en el que se produce hidrógeno en el envase y este tiempo puede ser controlado, entre otras cosas, variando la cantidad de hidruro en el tapón 42.

Los siguientes ejemplos ilustran cómo la naturaleza y/o las propiedades de la capa de control pueden variarse para controlar la velocidad de generación de hidrógeno mediante la capa 48.

Materiales

20 EVA - el copolímero de acetato de etilvinilo (Ateva 1070) con contenido de acetato de vinilo de 9% y un índice de flujo en estado fundido de 2,8g/10min (ASTM), se secó a 93°C durante aproximadamente 2 en un secador desecante de aire forzado hasta obtener un contenido de humedad de menos de 100 ppm (Analizador de humedad Computrac MAX 2000L).

Se utilizó borohidruro de sodio (VenPure SF) de Rohm & Hass tal como se recibió.

25 RLE-005 – Película de poliéster recubierta por extrusión de Amcor Flexibles (0,0122mm PET/0,0508mm de LDPE)

Ejemplo 1 – Compuesto de borohidruro de sodio/EVA

30 2,4 kg de borohidruro de sodio (8% en peso) se mezclaron con 27,6kg de Ateva 1070 (92% en peso) en una extrusora de doble tornillo de 30 mm de Werner-Pfleiderer bajo una capa de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 26°C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 160°C. El compuesto se granuló, se secó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco en una bolsa sellada de papel metálico.

Ejemplo 2 (comparativo)

35 Una lámina compuesta por un laminado de tres capas que comprendía capas correspondientes del compuesto del ejemplo 1, LDPE y PET se preparó mediante extrusión de una lámina a partir del compuesto del ejemplo 1 y se laminó sobre el lado de LDPE de RLE-005 para formar una construcción de tres capas. El espesor de cada capa fue el siguiente: 0.686mm del compuesto del ejemplo 1, 0,0508 de LDPE, 0,0122mm de PET. El espesor total de la lámina extruida de tres capas fue de 0.749mm.

Ejemplo 3

40 Una lámina compuesta por un laminado de cinco capas que comprendía capas correspondientes de PET, LDPE, el compuesto del ejemplo 1, LDPE, PET se preparó mediante extrusión de una lámina a partir del compuesto del ejemplo 1 y se laminó sobre ambos lados de las láminas de RLE-005, de tal manera que ambas capas de LDPE se unieron a los lados correspondientes de la lámina preparada a partir del compuesto del ejemplo 1. El espesor de cada capa fue el siguiente: 0.686mm del compuesto del ejemplo 1, 0,0508mm de capas de unión de LDPE, 0,0122mm de capas de PET. El espesor total de la lámina de cinco capas fue de 0,812mm.

Ejemplo 4

45 Una lámina compuesta por un laminado de tres capas que comprendía capas correspondientes de EVA, los compuestos del ejemplo 1 y EVA se preparó mediante la coextrusión de una capa del compuesto del ejemplo 1, intercalada entre dos capas de EVA. El espesor de cada capa fue el siguiente: 0,0726mm de EVA, 0,6604mm del compuesto del ejemplo 1, 0,0726 de EVA; el espesor total de la lámina fue de 0.8128mm.

Los materiales de los ejemplos 2 a 4 se evaluaron tal como se describe en el Ejemplo 5.

Ejemplo 5

- 5 Se cortaron tiras rectangulares (de aproximadamente 5cm x 1,5cm) de las láminas preparadas en los ejemplos 2 a 4. Cada muestra se pesó con exactitud en gramos hasta 2 decimales. Cada muestra se encajó en el fondo de una bureta de gas, de vidrio graduada de 100ml, la cual se invirtió y se colocó en un vaso de precipitado de un litro lleno de agua. La bureta se llenó de agua hasta justo por debajo de la muestra insertando un tubo de polietileno flexible de 3mm hasta la parte superior de la bureta y eliminando el aire con una jeringa acoplada al otro extremo del tubo de polietileno. El hidrógeno producido se midió observando la cantidad de agua desplazada de cada tubo a medida que transcurría el tiempo.
- 10 Los resultados de la evolución del gas de hidrógeno para los ejemplos 2 a 4, expresados como ml de gas por gramo de muestra (ml/g) se muestran en la figura 5. Los resultados muestran claramente que enfrentando ambos lados de la capa de generación de hidrógeno con capas de barrera de EVA se controla la velocidad de generación de hidrógeno y enfrentando ambos lados con la capa de unión PET/HDPE se produce un control adicional. La velocidad media de liberación de H₂ entre 5 y 10 días de exposición al vapor de humedad se reduce de 2,23 a 1,74 ml/g.día usando la barrera de control de EVA y se reduce aún más hasta 0,67 ml/g.día cuando se utiliza la barrera de control de LDPE/PET. Sorprendentemente, sin embargo, las barreras de control tienen el efecto contrario en la velocidad media de liberación de H₂ entre 95 y 100 días de exposición al vapor de agua - el uso de la barrera de control de EVA produjo un aumento de 0,47 a 0,52 ml/g.día y el uso de la barrera de control de LDPE/PET produjo un nuevo aumento de hasta 0,64 ml/g.día. Este sorprendente efecto moderador de H₂ de la barrera de control de vapor de agua se puede ver en la relación de la velocidad media de H₂ entre 5 y 10 días de exposición sobre la velocidad media de H₂ entre 95 y 100 días de exposición, es decir, a medida que aumenta la eficacia de la barrera, se reduce la relación. También, en particular con referencia al ejemplo 3, la relación que se basa en la velocidad de entre 175 y 180 (última columna) permanece relativamente sin cambios a partir de la relación que se basa en los valores de entre 95 y 100 días, que ilustran cómo se puede usar la barrera para lograr un periodo de vida útil de almacenamiento especialmente prolongado. Por consiguiente, la barrera de control se puede utilizar para maximizar el periodo de tiempo para lograr una depuración de oxígeno eficaz y producir por tanto un periodo de tiempo de vida útil de almacenamiento más prolongado para productos sensibles al oxígeno.

Ejemplo	Velocidad media de H ₂ entre 5 y 10 días (ml/g.día)	Velocidad media de H ₂ entre 95 y 100 días (ml/g.día)	Velocidad media de H ₂ entre 175 y 180 días (ml/g.día)	Relación de velocidad 5-10/95-100	Relación de velocidad 5-10/175-180
2 (comparativo)	2,23	0,47	0,22	4,75	10,14
4 (barrera de EVA)	1,74	0,52	0,20	3,36	8,70
3 (barrera de PET)	0,67	0,64	0,41	1,06	1,63

- 30 Se puede utilizar una gama de materiales diferentes como capas de control en los revestimientos 46. Los materiales para capas de control se seleccionan de manera conveniente de modo que la permeabilidad al agua de la capa de control sea menor que la permeabilidad al agua de la matriz polimérica en la que está disperso el hidruro. Los siguientes materiales pueden ser utilizados en una capa de control con una matriz polimérica adecuada que incorpora un hidruro.

ES 2 425 794 T3

Polímero	Permeabilidad al vapor de agua (g.mm/m ² .día)
Cloruro de poli(vinilideno) - Saran	0,01 ^(a)
Copolímero de tetrafluoroetileno-etileno) Hostafлон ET	0,02 ^(a)
Polietileno de Alta Densidad (DuPont Sclair 19A)	0,13
Copolímero de polietileno-ácido acrílico (EAA) BASF Lucalen A2910M (11% de contenido de ácido acrílico)	0,23
Polietileno de baja densidad – Dow LDPE 722 (IMF 8g/10min @ 190°C)	0,26
Copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno - DuPont Tefzel T ²	0,3
Cloruro de poli(vinilo) no plastificado	0,36 ^(a)
Polipropileno (PP) - BASELL Adsyl 3C37F	0,45 ^(b)
Polietileno de baja densidad – Dow LDPE 4005 (IMF 5,5g/10min @ 190°C)	0,46 ^(b)
tereftalato de poli(etileno)	0,39-0,51
Polibutileno (PB) Shell Chemical Duraflex 1600 (densidad 0,91g/cm ³)	0,47 ^(b)
Copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) - E Eval (44% molar de contenido de etileno)	0,6 ^(b)
EVA - DuPont Elvax 3120 (7,5% de contenido de VA)	0,74 ^(b)
Poli (metil metacrilato)	0,84 ^(a)
Poli (vinil butiral)	1,06 ^(a)
EVA - DuPont Elvax 3130 (12% de contenido de VA)	1,1 ^(b)
Copolímeros de bloques de estireno-butadieno (SBS) BASF AG Styrolux 656C	1,13 ^(b)
Nylon 6 - BASF Ultramid B4 (sin estirar)	1,15 ^(b)
Poliestireno Universal - BASF AG Polystyrol 168N	1,2 ^(b)
EVA - DuPont Elvax 3123 (15% de contenido de VA)	1,6 ^(b)
Poli(carbonato)	1,83 ^(a)
Copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo BP Chemicals BAREX 210	2,0 ^(b)
EVA - DuPont Elvax 3165 (18% de contenido de VA)	2,0 ^(b)
tereftalato de polibutileno (PBT) BASF AG Ultradur B 4550	2,5 ^(b)

Polímero	Permeabilidad al vapor de agua (g.mm/m ² .día)
Copolímero de etileno-alcohol vinílico (EVOH) - L Eval (27% molar de contenido de etileno)	3,2 ^(b)
Copolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato-BASF AG Luran S 776S	3,5 ^(b)
Poli (etil metacrilato)	4,16 ^(a)
Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno - GE Plastics Cyclac	5,9 ^(b)

Tabla 1 - Valores de la bibliografía para la permeabilidad al agua de varios homo y copolímeros. [Referencias: (a) - Polymer Handbook (4ª Ed.) tabla 1, página VI/545), (b) – Permeability Properties of Plastics & Elastomers – A guide to Packaging & Barrier Materials, 2ª edición, Editado por Liesl K. Massey, Publicado por Plastics Design Library, 2003]

REIVINDICACIONES

1. Envase que comprende:
 - (i) un el medio de generación de hidrógeno que comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad,
 - 5 (ii) un medio de control para controlar el paso de la humedad del envase al medio de generación de hidrógeno, caracterizado por que dicho el medio de generación de hidrógeno comprende un material de matriz al que está asociado dicho material activo.
2. Envase de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho medio de control está dispuesto para controlar una primera velocidad de evolución, en el que la primera velocidad de evolución se define como:
 - 10 la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un período inicial seleccionado de 5 días

 - la velocidad de evolución del hidrógeno en el envase durante un segundo periodo de 5 días comenzando 85 días después del final del período inicial seleccionadoen el que dicha primera velocidad de evolución es superior a 0,5 y es inferior a 4.
- 15 3. Envase de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en el que dicho medio de generación de hidrógeno comprende un material de matriz en el que está disperso dicho material activo.
4. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho material de matriz tiene una permeabilidad al vapor de agua superior a $0,2\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$ y una permeabilidad inferior a $5\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$.
- 20 5. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho medio de control se selecciona de modo que defina el paso que determina la velocidad de paso de la humedad del envase al material activo.
6. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación entre la permeabilidad al vapor de agua del medio de control y la permeabilidad al vapor de agua del material de la matriz es de 0,75 o menor.
7. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la relación entre la permeabilidad al vapor de agua de un material polimérico de dicho medio de control y la permeabilidad al vapor de agua de un material de matriz al que está asociado dicho material activo es de 0,75 o menor.
- 25 8. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho medio de control comprende una capa de material que tiene una permeabilidad al vapor de agua inferior a $0,8\text{g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$.
9. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio de generación de hidrógeno se encuentra en o sobre una tapa de dicho envase.
- 30 10. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el medio de generación de hidrógeno está asociado a una parte extraíble del envase.
11. Envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que dicho el medio de generación de hidrógeno está incorporado en una película que forma parte de un envase y está dispuesta para ser retirada a fin de permitir el acceso al contenido del envase, en el que dicha película incluye una capa que define dicho medio de control.
- 35 12. Envase según la reivindicación 11, en el que la película es una lámina de metal sellable que se adhiere a un cuerpo de envase para definir un envase.
13. Conjunto para depurar oxígeno de envases que comprende:
 - (i) un el medio de generación de hidrógeno que comprende un material activo dispuesto para generar hidrógeno molecular al reaccionar con la humedad,
 - 40 (ii) un medio de control para controlar el paso de la humedad al medio de generación de hidrógeno,

caracterizado por que dicho medio de generación de hidrógeno comprende un material de matriz al que está asociado dicho material activo;

5 14. Conjunto de acuerdo con la reivindicación 13, en el que dicho medio de generación de hidrógeno está previsto en una primera capa del conjunto y dicho medio de control está previsto en una segunda capa del conjunto, en el que dicho conjunto comprende un laminado, y/o dicho conjunto tiene forma de revestimiento para una tapa.

15. Método de fabricación de un envase de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, comprendiendo el método asociar un medio de generación de hidrógeno y un medio de control con una parte de un envase.

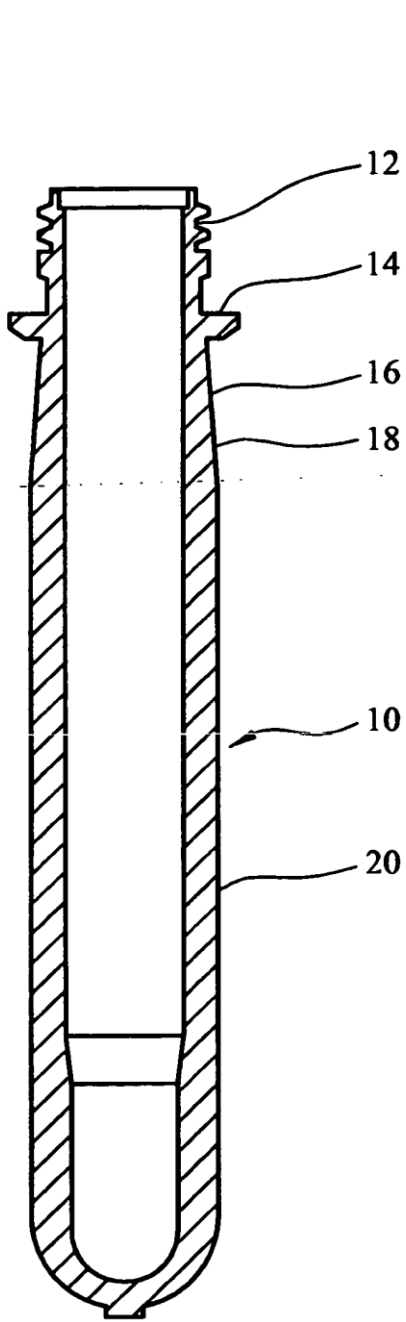


FIG. 1

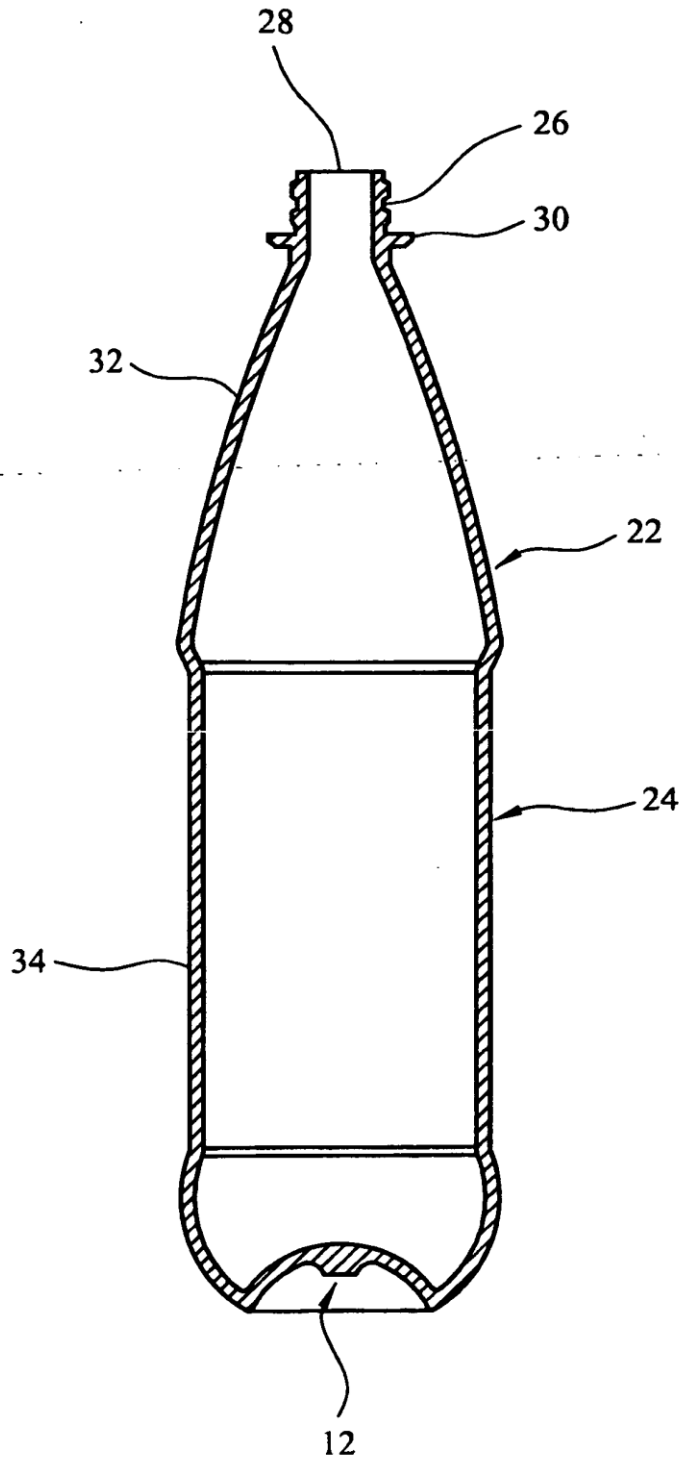


FIG. 2

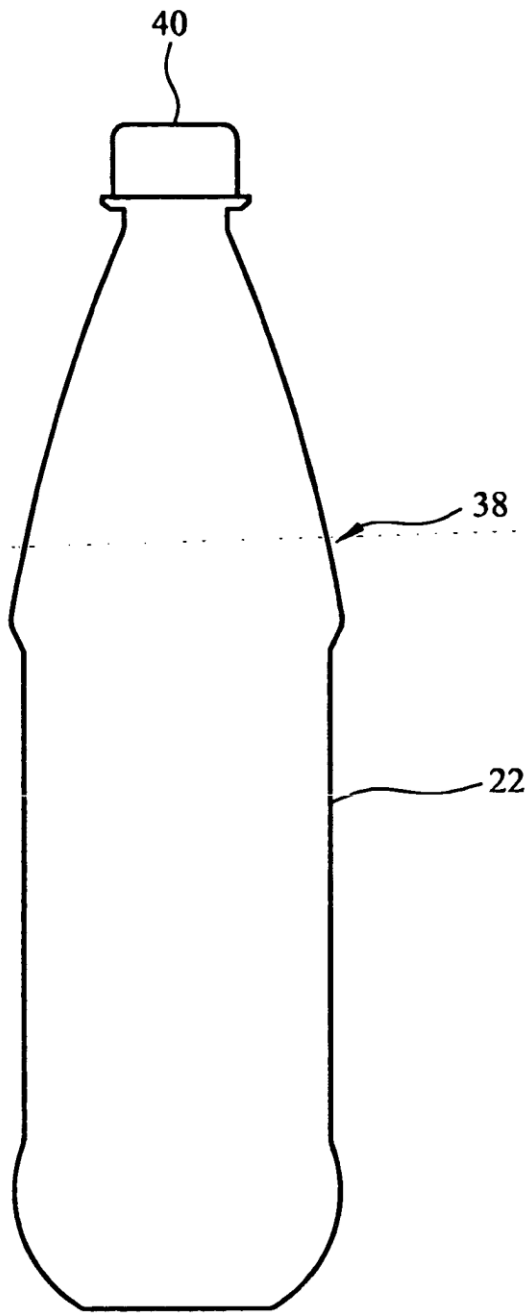


FIG. 3

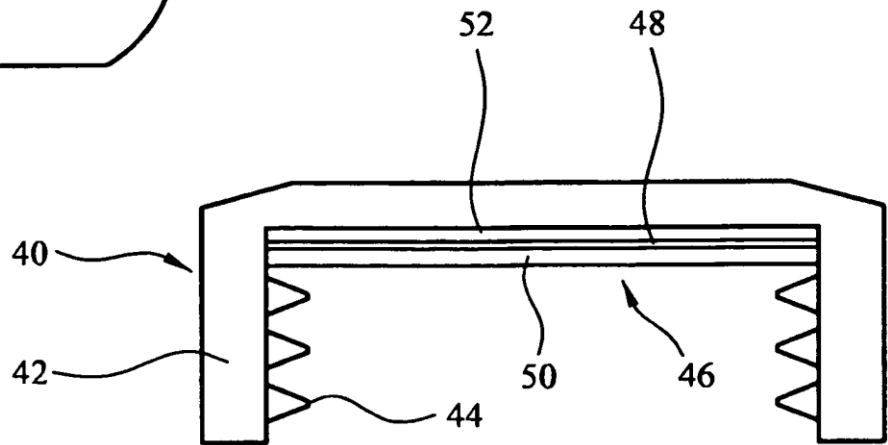


FIG. 4

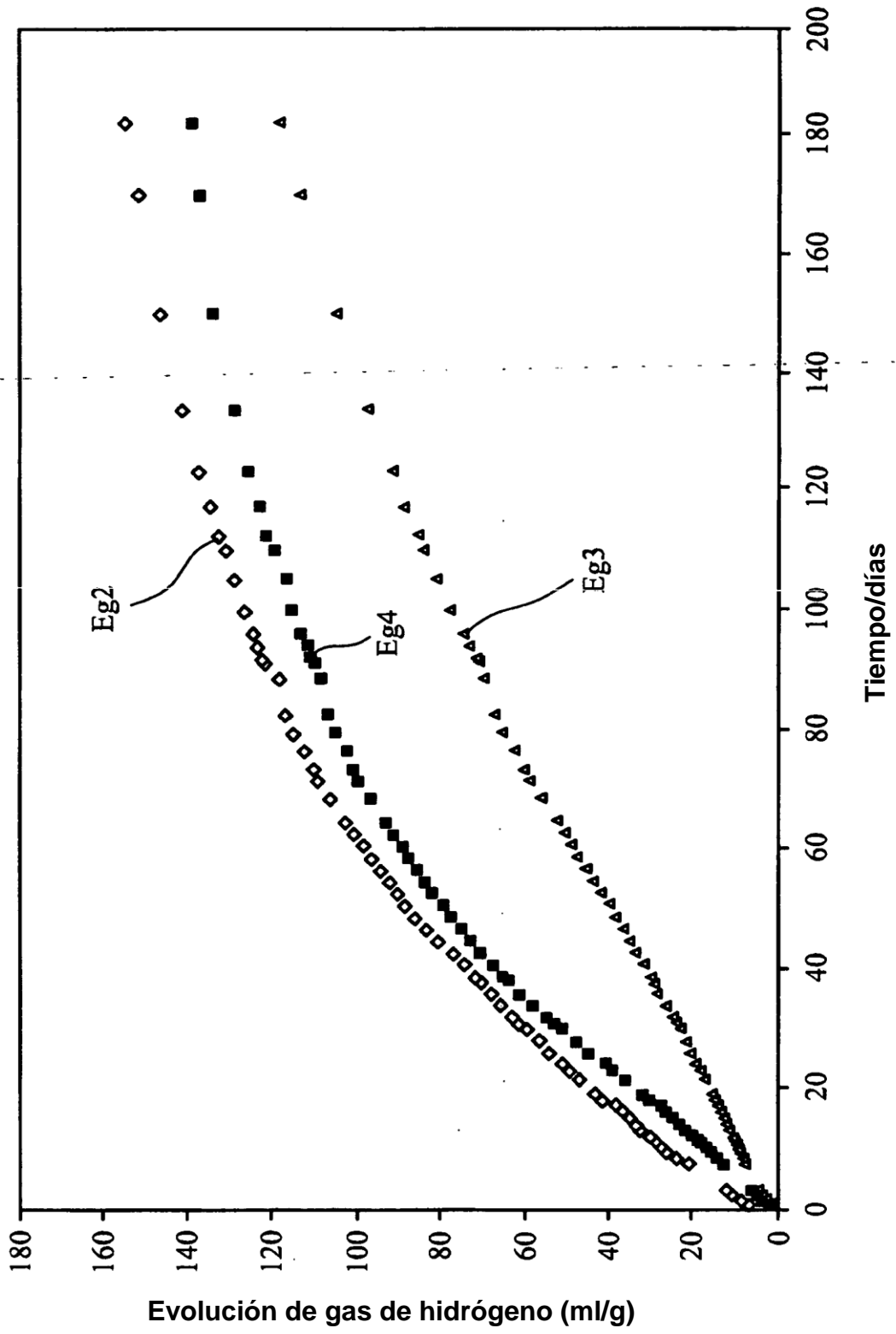


FIG. 5