

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 440 259**

51 Int. Cl.:

A23L 3/3436 (2006.01)
B65D 81/26 (2006.01)
C08B 3/06 (2006.01)
B65D 51/24 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 3/10 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.01.2008 E 08701931 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.10.2013 EP 2114790**

54 Título: **Eliminación de oxígeno**

30 Prioridad:

24.01.2007 US 897158 P
09.10.2007 US 998208 P

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

28.01.2014

73 Titular/es:

COLORMATRIX HOLDINGS, INC. (100.0%)
CORPORATION SERVICE COMPANY 2711
CENTERVILLE ROAD SUITE 400
WILMINGTON, DE 19808, US

72 Inventor/es:

RULE, MARK;
VALUS, RONALD J y
TATTUM, STEVEN BURGESS

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 440 259 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

Eliminación de oxígeno

ANTECEDENTES

5 Esta invención se refiere a la eliminación de oxígeno. Las presentes realizaciones ejemplares se refieren a un recipiente. Esta invención encuentra aplicación particular junto con un recipiente para alimento o bebidas, y se describirá con referencia particular a él. Sin embargo, se ha de apreciar que la presente realización ejemplar es también susceptible a otras aplicaciones similares.

10 Los polímeros tales como poli(tereftalato de etileno) (PET) son materiales versátiles que disfrutan de una amplia aplicabilidad como fibras, películas, y estructuras tridimensionales. Una aplicación particularmente importante para polímeros es para recipientes, especialmente para alimento y bebidas. Esta aplicación ha visto un crecimiento enorme a lo largo de los últimos 20 años, y continúa disfrutando de una popularidad cada vez mayor. A pesar de su crecimiento, los polímeros tienen ciertas limitaciones fundamentales que restringen su aplicabilidad. Una de tales limitaciones es que todos los polímeros muestran cierto grado de permeabilidad al oxígeno. La capacidad del oxígeno para permear a través de polímeros tales como PET al interior del recipiente es un aspecto significativo, particularmente para alimentos y bebidas que se degradan por la presencia de cantidades incluso pequeñas de oxígeno. Para los fines de esta descripción, permeable significa difusión de pequeñas moléculas a través de una matriz polimérica al hacer pasar por migración cadenas poliméricas individuales, y es distinto de la fuga, que es el transporte a través de orificios macroscópicos o microscópicos en una estructura de recipiente.

20 Además del alimento y las bebidas, otros productos afectados por el oxígeno incluyen muchos fármacos y compuestos farmacéuticos, así como un número de sustancias químicas e incluso electrónicas. A fin de envasar estos productos sensibles al oxígeno, los propietarios de las marcas han descansado históricamente en el uso del envasado de vidrio o de metal. Más recientemente, los propietarios de las marcas han comenzado a envasar sus productos en envases de plástico, que incorporan barreras pasivas al oxígeno y/o eliminadores de oxígeno. Generalmente, se ha logrado un mayor éxito utilizando eliminadores de oxígeno; sin embargo, los materiales eliminadores de oxígeno han sufrido hasta ahora un gran número de problemas. En particular, los eliminadores de oxígeno utilizados hasta la fecha se basan en la incorporación en el envase de un material sólido oxidable. Las tecnologías utilizadas incluyen oxidación de hierro (incorporado en saquitos o en la pared lateral del recipiente), la oxidación de bisulfito de sodio, o la oxidación de un polímero oxidable (particularmente poli(butadieno) o m-xililendiamina adipamida). Todas estas tecnologías sufren velocidades lentas de reacción, capacidad limitada, posibilidad limitada de poner en marcha la reacción de eliminación en el momento de llenar el recipiente, formación de niebla en la pared lateral del envase, y/o decoloración del material de envasado. Estos problemas han limitado el uso de los eliminadores de oxígeno en general, y son especialmente significativos para el envasado plástico transparente (tal como PET) y/o allí donde el reciclado del plástico se considera importante.

35 Es bien sabido que el oxígeno molecular reaccionará con hidrógeno molecular en presencia de un catalizador adecuado. Por ejemplo, Ann. Chim. Phys. Vol. 39, p 328 (1828) describe la reacción catalizada por platino entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular, y el documento GB 1.188.170 describe la aplicación de esta tecnología a la desoxigenación de los contenidos de recipientes impermeables. En esta patente, la pared del recipiente contiene un catalizador redox, y el interior del recipiente impermeable se inunda con hidrógeno molecular en el momento del cerrado hermético. Aunque este método es adecuado para eliminar oxígeno residual de los contenidos de recipientes impermeables, sería de poco valor para recipientes plásticos permeables. En el caso de recipientes plásticos permeables, cualquier hidrógeno introducido en el momento del cierre hermético se perdería rápidamente debido a que la permeabilidad de los plásticos al oxígeno es bastante elevada (para PET, la permeabilidad del hidrógeno es alrededor de 15 veces mayor que la permeabilidad del oxígeno). Además, el oxígeno continuaría permeando a través de las paredes del recipiente y hacia el interior del recipiente con el tiempo. Por tanto, cualquier beneficio procedente de este enfoque tendría corta vida, puesto que cualquier oxígeno eliminado se reemplazaría inicialmente de forma rápida al ingresar el oxígeno, mientras que cualquier hidrógeno inicialmente presente se perdería rápidamente. Puesto que los propietarios de las marcas generalmente desean períodos de caducidad de los productos de más de tres meses (y algunas veces tanto como tres años), tal protección a corto plazo es de muy poco valor.

50 El documento GB1005651 describe un método para desechar oxígeno residual en recipientes no permeables herméticamente cerrados, en el que se introduce un catalizador en el recipiente junto con un hidruro metálico.

El documento JP3284347 describe el uso de carbón activado e hidruro metálico. El carbón activado absorbe oxígeno, lo que quiere decir que es necesario generar menos hidrógeno para eliminar el hidrógeno que queda en el recipiente.

55 SUMARIO DE LA INVENCION

La presente invención se define en las reivindicaciones independientes 1 y 29 siguientes. Otras características de la invención serán manifiestas a partir de las reivindicaciones dependientes y descripción que sigue.

Ahora se ha descubierto que se puede proporcionar protección a largo plazo frente al ingreso de oxígeno a recipientes permeables mediante inclusión de un medio generador de hidrógeno que puede comprender uno o más componentes que liberan lentamente hidrógeno molecular dentro del recipiente durante un período de tiempo prolongado. En presencia de un catalizador adecuado, el hidrógeno molecular reaccionará con cualquier oxígeno presente en el interior del recipiente o en la pared del recipiente. Preferiblemente, la velocidad de liberación del hidrógeno se personaliza para emparejarla a la velocidad de ingreso de oxígeno en el recipiente. Además, es preferible que haya una liberación inicial relativamente rápida de hidrógeno, seguido de una liberación continua lenta durante un período de meses o incluso años. Además, se prefiere que la liberación sustancial de hidrógeno comience de manera fidedigna sólo cuando el envase esté lleno. Finalmente, es preferible que la sustancia que libera hidrógeno no adultere los contenidos del recipiente.

En una realización, se proporciona un recipiente que comprende un medio generador de hidrógeno para generar hidrógeno molecular en una reacción química que implica una sustancia activa que se incorpora en dicho recipiente. El recipiente incluye adecuadamente un catalizador para catalizar una reacción entre dicho hidrógeno molecular y el oxígeno molecular. Como resultado, el oxígeno molecular en dicho recipiente, por ejemplo que pasa a dicho recipiente a través de una pared del mismo, se puede eliminar, con agua como subproducto.

Para los fines de esta descripción, un recipiente incluye cualquier envase que rodea un producto y que contiene orificios microscópicos o macroscópicos no intencionados que proporcionan transporte de pequeñas moléculas entre el interior y el exterior del envase. Dicho recipiente comprende opcionalmente un cierre. Para los fines de esta descripción, un catalizador incluye cualquier sustancia que cataliza o promueve una reacción entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular.

El recipiente 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 hidrógeno molecular y oxígeno molecular. El recipiente también puede incluir un tercer componente capaz de liberar hidrógeno molecular durante un período de tiempo prolongado. El tercer componente está situado preferiblemente en el recipiente o cerca de una superficie interior del recipiente. El componente capaz de liberar hidrógeno molecular está situado preferiblemente en o sobre un cierre de dicho recipiente. Adecuadamente, el componente capaz de liberar hidrógeno molecular comprende una sustancia activa que libera hidrógeno molecular mediante reacción con la humedad.

En una realización, se proporciona un método para eliminar oxígeno en un recipiente, comprendiendo el método incorporar un medio generador de hidrógeno en dicho recipiente, estando dispuesto dicho medio generador de hidrógeno para generar hidrógeno molecular en una reacción química que implica una sustancia activa que se incorpora en dicho recipiente.

En una realización, se proporciona un material para uso en la generación de hidrógeno molecular, comprendiendo el material una sustancia activa provista en una matriz polimérica.

En una realización, se proporciona un cierre para un recipiente, comprendiendo el cierre un material para uso en la generación de hidrógeno molecular.

En una realización, se proporciona una preforma para un recipiente o un recipiente per se que comprende un medio promotor para promover una reacción entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular.

En una realización, se proporciona un método para ensamblar un recipiente, que comprende fijar un cierre del cuarto aspecto a un recipiente del quinto aspecto.

En una realización, se proporciona un alimento o bebida envasada que comprende un recipiente de dicho primer aspecto en el que está dispuesto dicho alimento o bebida.

En una realización, se proporciona un método para reciclar un recipiente del quinto aspecto, que implica combinar el recipiente con otro material que comprende un material polimérico de un tipo también usado en dicho recipiente, y tratar dicho recipiente y otro material de manera que se puedan reutilizar.

DESCRIPCIÓN DETALLADA

Aunque se sabe que un número de sustancias activas reaccionan con agua para liberar hidrógeno molecular, estas sustancias pueden reaccionar demasiado rápidamente para ser valiosas, o pueden desarrollar con el tiempo revestimientos de óxido protectores que retardan la generación posterior de hidrógeno. Ahora se ha descubierto que la velocidad de generación de hidrógeno molecular a partir de un amplio intervalo de sustancias activas se puede reducir enormemente y se puede controlar fácilmente proporcionando un medio para restringir la velocidad a la que la humedad puede alcanzar a la sustancia activa. De este modo, dicho medio generador de hidrógeno, por ejemplo dicha sustancia activa, está asociada con un medio restrictivo para restringir la velocidad a la que la humedad puede alcanzar a la sustancia activa. Tales medios restrictivos comprenden una matriz polimérica en la que está embebido dicho medio generador de hidrógeno. Los materiales de matriz polimérica adecuados se pueden seleccionar fácilmente basándose en la solubilidad de la humedad en el polímero en bruto. Los materiales de matriz polimérica

5 adecuados incluyen, pero no se limitan a, polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno, y etileno-acetato de vinilo. La relación del peso del medio generador de hidrógeno a material de matriz puede ser al menos 0,01, preferiblemente al menos 0,02. La matriz puede ser una matriz polimérica, y dicho medio generador de hidrógeno puede estar disperso en ella. En general, una vez que se dispersa un material activo en un polímero, la velocidad de liberación de hidrógeno está limitada por la velocidad de permeación del agua en la matriz polimérica y/o por la solubilidad del agua en la matriz escogida. De este modo, la selección de materiales poliméricos basándose en la permeabilidad o solubilidad del agua en el polímero permite controlar fácilmente la velocidad de liberación de hidrógeno molecular a partir de cualquier número de sustancias activas. Además de permitir la liberación lenta controlada de hidrógeno, la dispersión de la sustancia activa en una matriz polimérica proporciona un método simple para aislar la sustancia activa a partir de los contenidos del recipiente, evitando así la adulteración del producto.

10 La matriz polimérica puede incluir al menos 1% en peso de sustancia activa, preferiblemente al menos 2% en peso. La matriz polimérica puede incluir menos de 16% en peso de sustancia activa. De forma adecuada, la matriz polimérica incluye 1-16% en peso, preferiblemente 4-8% en peso de sustancia activa. El balance de material en la matriz polimérica puede comprender predominantemente dicho material polimérico.

15 Dicha sustancia activa puede comprender un metal y/o un hidruro. Un dicho metal se puede seleccionar de sodio, litio, potasio, magnesio, cinc o aluminio. Un hidruro puede ser inorgánico, por ejemplo puede comprender un hidruro o borohidruro de metal; o puede ser orgánico.

20 Las sustancias activas adecuadas para la liberación de hidrógeno molecular como resultado del contacto con agua incluyen, pero no se limitan a: sodio metálico, litio metálico, potasio metálico, calcio metálico, hidruro de sodio, hidruro de litio, hidruro de potasio, hidruro de calcio, hidruro de magnesio, borohidruro de sodio, y borohidruro de litio. Mientras están en un estado libre, todas estas sustancias reaccionan muy rápidamente con el agua; sin embargo, una vez embebidas en una matriz polimérica, la velocidad de reacción transcurre con una semivida medida en semanas a meses. Por ejemplo, el borohidruro de sodio reacciona con agua a pH 7 con una semivida de menos de alrededor de 5 segundos a 22 grados C. Sin embargo, a 22 grados C, una dispersión al 4% en peso de borohidruro de sodio dispersa en polietileno de baja densidad (LDPE) muestra una semivida para la generación de hidrógeno que excede 180 días. Aún más drásticamente, cuando se dispersa en LDPE, el hidruro de sodio libera hidrógeno durante un período de meses, mientras que el polvo seco prende al exponerlo al agua, e incluso una dispersión en aceite al 60% de hidruro de sodio liberará hidrógeno violentamente.

25 Otras sustancias activas pueden incluir hidruros orgánicos tales como tetrametildisiloxano e hidruro de trimetilestaño, así como metales tales como magnesio, cinc o aluminio. Cuando la velocidad de reacción entre la sustancia activa y el agua es demasiado lenta, se contempla explícitamente la adición de catalizadores y/o agentes de hidrólisis. Por ejemplo, la velocidad de hidrólisis de los hidruros de silicio se puede potenciar mediante el uso de iones hidróxido o fluoruro, sales de metales de transición, o catalizadores de metales nobles.

30 También se contempla que la sustancia activa puede ser también la matriz polimérica. Por ejemplo, los hidruros de silicio poliméricos tales como poli(metilhidro)siloxano proporcionan tanto una matriz polimérica como una sustancia activa capaz de liberar hidrógeno molecular cuando está en contacto con la humedad.

35 El medio generador de hidrógeno, por ejemplo la sustancia activa, puede asociarse con un recipiente en una variedad de formas. Cuando un recipiente incluye una parte retirable, por ejemplo un cierre, se puede asociar convenientemente con el cierre. Un cierre se puede fijar de forma liberable a un cuerpo del recipiente de manera que se pueda retirar y sustituir, por ejemplo atornillándolo; o se puede disponer para ser retirado pero no sustituido, por ejemplo al comprender una película que se adhiere a un cuerpo del recipiente. En este último caso, el cierre puede comprender una película que comprende un material "de tapa" flexible como se describe aquí después. En una realización, un recipiente puede incluir tanto un cierre de película, que puede proporcionar un cierre hermético aséptico para el recipiente, y un cierre fijable de forma liberable, los cuales pueden incluir independientemente medios para generar hidrógeno. Tras retirar inicialmente tanto el cierre fijable de forma liberable y el cierre de película, el cierre fijable de forma liberable se puede sustituir y puede generar hidrógeno, y por lo tanto puede mejorar la vida de almacenamiento de los contenidos del recipiente.

40 Cuando se produce la generación de hidrógeno mediante reacción de la sustancia activa con agua, el inicio de la generación sustancial de hidrógeno se producirá solamente cuando el generador de hidrógeno se coloque en un entorno que contenga humedad, tal como el que se encuentra en la mayoría de alimentos y bebidas sensibles al oxígeno. De este modo, el inicio de la generación de hidrógeno coincidirá generalmente con el llenado del recipiente y/o con la colocación del generador de hidrógeno en o cerca del interior del recipiente. A fin de evitar o minimizar la generación de hidrógeno antes de este momento, es suficiente minimizar el contacto del generador de hidrógeno con la humedad. A diferencia de la exclusión de oxígeno molecular, la exclusión de humedad se logra fácilmente por un número de métodos, incluyendo, pero sin limitarse a, el envasado del generador de hidrógeno y/o las estructuras que contienen el generador de hidrógeno en una hoja metalizada, plástico metalizado, o bolsas de poliolefina. Por ejemplo, el envasado voluminoso de cierres que contienen medios generadores de hidrógeno en bolsas de polietileno cerradas herméticamente es una forma expeditiva de limitar la generación de hidrógeno antes de la colocación de los cierres individuales en los recipientes. Otro método para limitar el contacto del generador de

hidrógeno con la humedad antes de la colocación de los cierres individuales en los recipientes es colocar uno o más secantes dentro del envase con los cierres.

La selección de sustancias activas adecuadas para la incorporación en una matriz polimérica se puede basar en un número de criterios, incluyendo, pero sin limitarse a, coste por kilogramo, gramos de H₂ generado por gramo de sustancia activa, estabilidad térmica y oxidativa de la sustancia activa, toxicidad percibida del material y sus subproductos de reacción, y facilidad de manipulación antes de la incorporación en una matriz polimérica. De las sustancias activas adecuadas, el borohidruro de sodio es ejemplar debido a que está comercialmente disponible, es térmicamente estable, tiene un coste relativamente bajo, tiene un peso molecular equivalente bajo, y produce subproductos inocuos (metaborato de sodio).

Debido a que, una vez liberado, el hidrógeno molecular se dispersará rápidamente por todo el interior del recipiente y permeará a través de todas las porciones permeables de las paredes del recipiente, la localización de la matriz polimérica que contiene la sustancia activa (aquí en lo sucesivo el generador de hidrógeno) dentro del recipiente no es crítica. En general, sin embargo, es deseable situar el generador de hidrógeno en el interior del recipiente a fin de maximizar la cantidad de hidrógeno que está disponible para la eliminación de oxígeno, y minimizar la cantidad de generador de hidrógeno requerida para obtener el grado deseado de eliminación del oxígeno. Dentro del recipiente, generalmente se prefiere situar el generador de hidrógeno en una porción opaca del recipiente. Por ejemplo, en un recipiente para bebidas hecho de PET transparente, se prefiere la colocación del generador de hidrógeno en el cierre del recipiente. También se prefiere generalmente situar el generador de hidrógeno detrás de una barrera funcional, tal como un forro de cierre, a fin de evitar el movimiento físico del generador de hidrógeno durante el almacenamiento, distribución o uso del envase, y para eliminar la posibilidad de que cantidades en trazas de subproductos de reacción se disuelvan en el alimento o bebida.

En otra realización, el generador de hidrógeno se puede incorporar en una película que es parte de un recipiente, y está dispuesto para ser retirado (y adecuadamente no sustituido) para permitir el acceso a los contenidos del recipiente. La película puede comprender un laminado. Puede incluir una capa que es sustancialmente impermeable al oxígeno, por ejemplo una capa metálica tal como una capa de aluminio. La película puede incluir una capa generadora de hidrógeno que incluye un dicho generador de hidrógeno. La distancia entre la capa generadora de hidrógeno y los contenidos del recipiente es preferiblemente menor que la distancia entre una dicha capa impermeable de la película y los contenidos del recipiente. La película puede incluir una capa protectora, en la que la distancia entre la capa protectora y los contenidos del recipiente es menor que la distancia entre la capa generadora de hidrógeno y los contenidos del recipiente. La película puede ser una hoja metálica de tapa que se adhiere a un cuerpo del recipiente para definir un recipiente.

Debido a que el hidrógeno generado permeará a través de las paredes del recipiente, la cantidad de hidrógeno presente en el recipiente en cualquier momento es mínima. Además, cuanto más rápido se genere el hidrógeno, más rápido permeará; por tanto, incrementos significativos en la velocidad de generación de hidrógeno (a partir de, por ejemplo, mayores temperaturas de almacenamiento del recipiente) darán como resultado sólo incrementos modestos en la concentración de hidrógeno en el recipiente. Debido a que la permeabilidad del hidrógeno a través de un polímero es mucho mayor que la permeabilidad del oxígeno, la cantidad de hidrógeno en el espacio de cabeza del recipiente puede no superar 4 por ciento en volumen, que está por debajo del límite de inflamabilidad para el hidrógeno en aire. Además, la solubilidad del hidrógeno en alimento o bebidas es baja; por tanto, en cualquier momento la mayoría del hidrógeno en el recipiente estará en el espacio de cabeza del recipiente. Por tanto, la cantidad de hidrógeno que puede estar presente en un recipiente puede ser muy pequeña. Por ejemplo, para un recipiente de bebidas de PET de 500 ml, con un volumen de espacio de cabeza de 30 mililitros y una velocidad de ingreso de O₂ de 0,05 cc/envase-día, se necesita menos de alrededor de 1 cc de hidrógeno en el recipiente a fin de que la velocidad de permeación del H₂ sea mayor que la velocidad de ingreso de oxígeno. Además, la velocidad de generación de H₂ sólo necesitaría ser alrededor de 0,1-0,2 cc/día a fin de que se genere suficiente hidrógeno sobre una base continuada para reaccionar con la mayoría o con todo el oxígeno que ingresa.

Debido a que sólo es necesario que estén presentes pequeñas cantidades de hidrógeno dentro del recipiente a fin de lograr niveles elevados de eliminación de oxígeno, la expansión y contracción del recipiente a lo largo del tiempo a partir de la presencia (o pérdida) de hidrógeno es mínima. En consecuencia, esta tecnología es fácilmente aplicable a recipientes tanto rígidos como flexibles.

A fin de facilitar la reacción entre hidrógeno molecular con oxígeno molecular, se desea un catalizador. Se sabe que un gran número de catalizadores catalizan la reacción de hidrógeno con oxígeno, incluyendo muchos metales de transición, boruros metálicos (tal como boruro de níquel), carburos metálicos (tal como carburo de titanio), nitruros metálicos (tal como nitruro de titanio), y sales y complejos de metales de transición. De estos, los metales del Grupo VIII son particularmente eficaces. De los metales del Grupo VIII, se prefieren especialmente paladio y platino, debido a su baja toxicidad y a su extrema eficacia a la hora de catalizar la conversión de hidrógeno y oxígeno en agua con poca o ninguna formación de subproductos. El catalizador es preferiblemente un catalizador redox.

A fin de maximizar la eficacia de la reacción de eliminación de oxígeno, es preferible situar el catalizador donde se desee la reacción con oxígeno. Por ejemplo, si la aplicación requiere que el oxígeno sea eliminado antes de que alcance el interior del recipiente, es deseable la incorporación del catalizador en la pared lateral del envase. Por el

contrario, si se desea la eliminación de oxígeno ya presente en el recipiente, generalmente es preferible situar el catalizador próximo o en el interior del recipiente. Finalmente, si se desean ambas funciones, el catalizador se puede situar tanto en el interior del recipiente como en las paredes del recipiente. La dispersión del catalizador en una matriz polimérica proporciona varios beneficios, incluyendo, pero sin limitarse a, minimización de la adulteración de alimentos o bebidas, minimización de la reacción catalizada entre hidrógeno molecular y los ingredientes alimentarios o de bebida, y facilidad de eliminación y/o reciclaje del catalizador desde el recipiente de alimentos o bebidas.

Una ventaja particular de la presente invención es que, debido a las velocidades de reacción extremadamente elevadas obtenibles con un número de catalizadores, pueden ser necesarias cantidades muy pequeñas de catalizador. Un recipiente puede incluir 0,01 ppm a 1000 ppm, adecuadamente 0,01 ppm a 100 ppm, preferiblemente 0,1 ppm a 10 ppm, más preferiblemente al menos 0,5 ppm de catalizador con respecto al peso de dicho recipiente (excluyendo cualesquiera contenidos del mismo). En realizaciones preferidas, se incluye 5 ppm o menos de catalizador. Excepto que se señale de otro modo, la referencia a "ppm" se refiere a partes por millón en peso.

La pequeña cantidad de catalizador necesaria permite que incluso catalizadores caros sean económicos. Además, debido a que se necesitan cantidades muy pequeñas para ser eficaces, puede haber un impacto mínimo sobre otras propiedades del envase, tales como color, turbidez y capacidad para ser reciclado. Por ejemplo, cuando se utiliza paladio como catalizador, las concentraciones menores que alrededor de 1 ppm de Pd finamente disperso pueden ser suficientes para lograr velocidades aceptables de eliminación de oxígeno. En general, la cantidad de catalizador requerida dependerá de y se puede determinar a partir de la velocidad intrínseca de catálisis, del tamaño de partículas del catalizador, del grosor de las paredes del recipiente, de las velocidades de permeación del oxígeno y del hidrógeno, y del grado de eliminación de oxígeno requerido.

A fin de maximizar la eficacia del catalizador, se prefiere que el catalizador esté bien disperso. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. Para catalizadores homogéneos, se prefiere que los catalizadores se disuelvan en una matriz polimérica a nivel molecular. Para catalizadores heterogéneos, se prefiere que el tamaño medio de partículas del catalizador sea menor que 1 micrómetro, más preferido, que el tamaño medio de las partículas del catalizador sea menor que 100 nanómetros, y especialmente preferido, que el tamaño medio de las partículas de catalizador sea menor que 10 nanómetros. Para catalizadores heterogéneos, las partículas de catalizador pueden estar libres, o pueden estar dispersas sobre un material soporte tal como carbón, alúmina, u otros materiales similares.

El método de incorporación del catalizador no es crítico. Las técnicas preferidas dan como resultado un catalizador activo bien disperso. El catalizador se puede incorporar en el recipiente en cualquier momento antes, durante o después de la introducción de la fuente de hidrógeno. El catalizador se puede incorporar en la matriz polimérica durante la formación del polímero o durante el procesamiento en fundido subsiguiente del polímero. Se puede incorporar pulverizando una suspensión o disolución del catalizador sobre peletes de polímero antes del procesamiento en fundido. Se puede incorporar mediante inyección de una masa fundida, disolución o suspensión del catalizador en polímero previamente fundido. También se puede incorporar obteniendo una mezcla madre de catalizador con polímero y mezclando entonces peletes de la mezcla madre con peletes de polímero en la cantidad deseada antes del moldeo por inyección o extrusión. En recipientes en los que el catalizador está situado en el interior del recipiente, 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 recipiente. Preferiblemente se asocia con, por ejemplo se dispersa en, un polímero que define al menos parte de la pared del recipiente. En una realización preferida, el catalizador se asocia con material que define al menos 50%, preferiblemente al menos 75%, más preferiblemente al menos 90% del área de la pared interna del recipiente.

En una realización preferida, el catalizador se distribuye sustancialmente por toda el área de la pared de un recipiente, excluyendo opcionalmente un cierre del mismo.

Los recipientes contemplados en la presente invención pueden ser de una construcción de monocapa o una construcción de múltiples capas. En una construcción de múltiples capas, opcionalmente una o más de las capas puede ser una capa barrera. Un ejemplo no limitante de materiales que se pueden incluir en la composición de la capa barrera son polietileno co-alcoholes vinílicos (EVOH), poli(ácido glicólico), y poli(metaxililendiamina adipamida). Otros materiales adecuados que se pueden usar como una capa o parte de una o más capas en recipientes monocapa o de múltiples capas incluyen poliéster (incluyendo, pero sin limitarse a, PET), poliésteres, poliesteramidas, poliuretanos, poliiimidias, poliureas, poliamidaimidias, polióxido de fenileno, resinas fenoxi, resinas epoxi, poliolefinas (incluyendo, pero sin limitarse a, polipropileno y polietileno), poliacrilatos, poliestireno, polivinilos (incluyendo, pero sin limitarse a, poli(cloruro de vinilo)), y sus combinaciones. Además, como capas barrera, se contemplan explícitamente revestimientos vítreos interiores y/o exteriores (SiO_x y carbón amorfo). Todos los polímeros mencionados anteriormente pueden estar en cualquier combinación deseada de los mismos. Cualquiera y todos estos materiales también pueden comprender el cierre del recipiente.

En una realización preferida, el recipiente incluye paredes definidas por poliéster, por ejemplo PET, y preferiblemente el catalizador está disperso en el poliéster.

5 La forma, construcción o aplicación de los recipientes usados en la presente invención no es crítica. En general, no hay límite al tamaño o forma de los recipientes. Por ejemplo, los recipientes pueden ser menores que 1 mililitro o mayores que 1000 litros de capacidad. El recipiente tiene preferiblemente un volumen en el intervalo de 20 ml a 100 litros, más preferiblemente 100 ml a 5 litros. De forma similar, no hay límite particular al grosor de las paredes de los recipientes, a la flexibilidad (o rigidez) de los recipientes, o a la aplicación pretendida de los recipientes. Se contempla expresamente que los recipientes incluyan, pero no se limiten a, saquitos, botellas, tarros, bolsas, bolsitas, bandejas, cubos, cubas, barriles, envases de blíster, u otros recipientes similares. Además, el recipiente puede estar situado en el interior de otro recipiente, o puede tener uno de más recipientes situado en el interior del recipiente.

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

15 La forma del generador de hidrógeno de la presente invención no es crítica. En general, el generador de hidrógeno se puede conformar en cualquier forma adecuada para la incorporación en un recipiente. Las formas específicas contempladas incluyen, pero no se limitan a, peletes, discos, películas, fibra, tejido tejido, tejido no tejido, y polvos.

20 Generalmente es deseable personalizar la duración de tiempo durante el cual el hidrógeno se liberará a partir del generador de hidrógeno, para que sea similar o mayor que el período de caducidad deseado del producto que se va a proteger frente al ingreso de oxígeno. La personalización de la duración de tiempo durante el cual se liberará el hidrógeno es directa – cuanto menor sea la solubilidad de agua en una matriz polimérica, más lenta será la velocidad de reacción de la sustancia activa. Para borohidruro de sodio al 4% en peso en polietileno, a temperatura ambiente, la semivida de la reacción es aproximadamente 180 días, que es más que suficiente para muchos productos alimentarios y de bebidas. También es deseable personalizar la velocidad de generación de hidrógeno para que sea igual o en cierto modo mayor que dos veces la velocidad de ingreso de oxígeno, puesto que la reacción global es $2 \text{ H}_2 + \text{ O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$. La personalización de la velocidad de generación de hidrógeno se puede lograr simplemente midiendo la velocidad de generación de hidrógeno a partir de un generador de hidrógeno de masa conocida, y ajustando después la masa de manera que la velocidad de generación de hidrógeno sea al menos el doble de la velocidad de ingreso de oxígeno esperada para el recipiente en cuestión.

30 El medio generador de hidrógeno está dispuesto adecuadamente para generar hidrógeno durante un período de tiempo prolongado, por ejemplo al menos 1 semana, preferiblemente al menos 1 mes, más preferiblemente al menos 3 meses, especialmente al menos 6 meses. Los períodos mencionados anteriormente se pueden evaluar tras el almacenamiento a temperatura ambiente (22°C) y presión ambiental.

35 También se puede preferir eliminar oxígeno que está inicialmente presente en el recipiente o el alimento o bebida. Para hacer esto, se prefiere que el generador de hidrógeno libere inicialmente hidrógeno a una velocidad potenciada. En estos casos, también se prefiere que un catalizador esté situado en o cerca del interior del recipiente.

40 Se contempla expresamente que puede haber una pluralidad de generadores de hidrógeno que se proporcionan, cada uno con velocidades de generación de hidrógeno independientemente controlables. Al proporcionar una pluralidad de generadores de hidrógeno, la velocidad de generación de hidrógeno en un recipiente se puede personalizar para satisfacer cualquier perfil deseado. También se contempla que, además de proporcionar al menos un generador de hidrógeno, se puede añadir hidrógeno molecular al interior del recipiente en el momento del cerrado hermético.

45 En una realización adicional, se puede usar un cierre que incluye medios generadores de hidrógeno para sustituir un cierre existente de un recipiente para incrementar la velocidad de generación de hidrógeno en el recipiente y/o para proporcionar un medio de eliminación de oxígeno o de eliminación potenciada de oxígeno en el recipiente. Por ejemplo, tal cierre puede sustituir a un cierre existente que tiene y nunca ha tenido ningún medio para generar hidrógeno – puede ser un cierre inactivo convencional. Esto puede proporcionar un medio para que un usuario potencie la vida de almacenamiento doméstico de un producto sensible al oxígeno. Como alternativa, tal cierre puede sustituir a un cierre existente que incluye (o incluyó) un medio para generar hidrógeno pero en el que la velocidad es menor que la óptima, por ejemplo debido al envejecimiento del cierre y/o al tiempo que ha estado generando hidrógeno. De este modo, la invención se extiende a un método para proporcionar un recipiente con medios para eliminar oxígeno, comprendiendo el método sustituir un cierre existente de un recipiente con un cierre que comprende un medio generador de hidrógeno para generar hidrógeno molecular.

55 Cuando el cierre existente sustituido es aquel que nunca ha tenido ningún medio para generar hidrógeno, dicho cierre 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, el cierre puede protegerse adecuadamente antes del uso por medios que evitan o restringen el acceso de la humedad al generador de hidrógeno. Tales medios pueden

comprender una hoja metálica u otro material impermeable que está asociado con el cierre y dispuesto para evitar el paso de la humedad al generador de hidrógeno.

5 Cuando se sustituye un cierre existente, el cierre de sustitución puede ser similar al cierre retirado. Cuando el catalizador está situado en una pared del recipiente, el cierre puede no tener catalizador y puede incluir sólo dicho medio para generar hidrógeno. De este modo, en este último caso, el método puede comprender renovar o recargar la capacidad generadora de hidrógeno de un recipiente al sustituir un cierre existente por un nuevo cierre que incluye un medio para generar hidrógeno que está potenciado en comparación con el cierre sustituido.

Ahora se describirán a título de ejemplo realizaciones específicas de la invención, con referencia a las figuras que se acompañan, en las que:

- 10 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 elevación lateral de una botella que incluye un cierre;
 la Figura 4 es un cierre, parcialmente en sección transversal;
 la Figura 5 es una gráfica que detalla el ingreso de oxígeno para los ejemplos 1-3;
 15 las Figuras 6 y 7 son gráficas de hidrógeno generado frente al tiempo;
 la Figura 8 es una gráfica que ilustra la liberación de hidrógeno frente al tiempo;
 la Figura 9 es una gráfica que ilustra la generación de hidrógeno frente al tiempo;
 la Figura 10 es una gráfica que ilustra el ingreso de oxígeno a lo largo del tiempo;
 la Figura 11 es una gráfica que ilustra la eliminación de oxígeno frente al tiempo;
 20 la Figura 12 es una gráfica que ilustra el ingreso de oxígeno a lo largo del tiempo.

Se puede moldear por soplado una preforma 10, ilustrada en la FIGURA 1, para formar un recipiente 22, ilustrado en la FIGURA 2. El recipiente 22 comprende una cubierta 24 que comprende un acabado de cuello roscado 26 que define una boca 28, un saliente para tapón 30 por debajo del acabado de cuello roscado, una sección ahusada 32 que se extiende desde el saliente para tapón, una sección de cuerpo 34 que se extiende por debajo de la sección ahusada, y una base 36 en la parte inferior del recipiente. El recipiente 10 se usa adecuadamente para obtener una bebida envasada 38, como se ilustra en la FIGURA 3. La bebida envasada 38 incluye una bebida. La bebida puede ser una bebida carbonatada o una bebida no carbonatada. Los ejemplos de bebidas adecuadas incluyen refresco, cerveza, vino, zumos de frutas, 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 un zumo de frutas que contiene vitamina C, una bebida que se ha fortificado con vitamina C, o una combinación de zumos en los que al menos uno de los zumos incluye vitamina C. En esta realización, la bebida se coloca en el recipiente 22, y un cierre 40 cierra herméticamente la boca 28 del recipiente 22.

35 Representada en la FIGURA 4 está una realización de un cierre 40 que incluye un tapón 42 en fantasma. Preferiblemente, el tapón 42 está situado en una superficie interna de la tapa 40. El tapón puede incluir una o más de las fuentes de hidrógeno. Por ejemplo, el tapón 42 puede incorporar un hidruro disperso en una matriz polimérica. La incorporación en la matriz reduce y permite el control de la velocidad de liberación de hidrógeno por el hidruro, y también permite que se forme el tapón, mediante moldeo por inyección (u otro procedimiento) en una forma adecuada.

40 La cubierta 24 del recipiente incluye un catalizador. El catalizador se puede dispersar en la matriz polimérica, por ejemplo PET, que define la cubierta 24 moldeando por inyección el material de matriz polimérica y catalizador, por ejemplo un compuesto de paladio, para definir una preforma 10 que se moldea subsiguientemente por soplado para definir el recipiente 22.

45 En uso, con el recipiente 22 incluyendo una bebida y el cierre 40 en posición, el espacio de cabeza en el recipiente estará saturado con vapor de agua. Este vapor entra en contacto con el hidruro asociado con el tapón 42 y, como resultado, el hidruro produce hidrógeno molecular que migra a la matriz polimérica de la cubierta 24 y se combina con oxígeno, que puede haber entrado al recipiente a través de sus paredes permeables. Tiene lugar una reacción entre el hidrógeno y el oxígeno, catalizada por el catalizador, y se produce agua.

50 De este modo, el oxígeno que puede ingresar en el recipiente se elimina, y los contenidos del recipiente son protegidos de la oxidación. El efecto eliminador se puede mantener en tanto que se produzca hidrógeno en el recipiente, y tal tiempo se puede controlar, entre otros, variando la cantidad de hidruro en el tapón 42.

En lo siguiente, los Ejemplos 1-3 ilustran que se puede incorporar un catalizador en PET y eliminar oxígeno mediante reacción de hidrógeno introducido en el recipiente con oxígeno que puede permear el recipiente; los Ejemplos 4-5 ilustran la generación de hidrógeno a partir de placas moldeadas de LDPE y un hidruro; los Ejemplos 6-7 ilustran cómo el grosor de las placas afecta a la velocidad de generación de hidrógeno; los Ejemplo 8-10 ilustran el efecto de la concentración de hidruro en placas sobre la generación de hidrógeno; los Ejemplos 11-12 demuestran la eliminación de oxígeno en recipientes plásticos permeables; los Ejemplos 13-14 ilustran la eliminación de oxígeno ya presente en recipientes; y los Ejemplos 15-17 ilustran la necesidad de la generación sostenida de hidrógeno para proporcionar una protección prolongada frente al ingreso de oxígeno.

En una realización, se proporciona un recipiente de bebidas que comprende:

10 una pared lateral construida a partir de una composición que incluye un primer componente de resina polimérica, por ejemplo poli(tereftalato de etileno), y un segundo componente que comprende al menos uno de un metal noble, un hidruro de metal noble, y sus combinaciones; y

una fuente de hidrógeno capaz de reaccionar con humedad, situada en una posición de manera que la fuente pueda reaccionar con humedad.

15 La fuente de hidrógeno puede estar situada sobre una superficie que mira al interior del recipiente. La liberación de hidrógeno desde la fuente de hidrógeno se puede producir durante un período de al menos 20 días. La fuente de hidrógeno puede estar situada en una posición que comprenda una superficie interna del recipiente, por ejemplo una superficie interna de un cierre.

20 **Ejemplos 1-3.** Se dispersó acetato de paladio en citrato de tributilo a cargas de 1 y 10% en peso, y las dispersiones resultantes se mezclaron con resina de PET Wellman Ti818 a una relación de rebajado de 0,21% para proporcionar cargas de Pd de 1,0 y 10 ppm en el PET. Las dispersiones resultantes y la resina base se moldearon separadamente por inyección en preformas de 24 gramos, y se soplaron botellas de 500 ml a partir de las preformas. De este modo se obtuvieron botellas de 500 ml que contienen 0, 1,0 y 10 ppm de Pd como una dispersión fina.

25 Estas tres variables se sometieron a un ensayo MOCON™ para ingreso de oxígeno usando como gas portador nitrógeno que contiene hidrógeno molecular al 3% en volumen. En la Tabla 1 y en la Figura 5 se muestra la velocidad de estado estacionario aparente de ingreso de oxígeno.

Tabla 1

	ppm Pd	Velocidad de ingreso de O2 (cc/pkg-día)	S.D
Ejemplo 1	0	0,0490	0,0014
Ejemplo 2	1,0	0,0017	0,0002
Ejemplo 3	10	0,0010	0,0001

30 **Ejemplos 4-5.** Dow Chemical LDPE 9931 se mezcló con hidruro de sodio al 4% en peso (dispersión al 60% en aceite mineral) o con borohidruro de sodio al 4% en peso. Cada variable se moldeó por inyección en placas de 2 pulgadas x 3 pulgadas, que tuvieron un grosor de 30 mils a lo largo de una mitad de la placa y 45 mils a lo largo de la porción restante de la placa. Cada placa pesó aproximadamente 3,8 gramos. Tras el moldeo, las placas se cerraron herméticamente por calor en bolsas de hoja metalizada hasta que se ensayaron. Para ensayar las placas, se colocó una placa en un cilindro graduado de 100 ml, que entonces se llenó con agua y se invirtió en un vaso de precipitados de 1 litro lleno de agua. Se midió la generación de hidrógeno anotando la cantidad de agua desplazada desde el cilindro graduado a lo largo del tiempo. Los resultados se muestran en la Figura 6. Como se puede ver, cuando estas sustancias activas se incorporan en una matriz polimérica, la velocidad de generación de hidrógeno se reduce enormemente, y ese hidrógeno molecular se libera a lo largo de un período de tiempo prolongado.

35 **Ejemplos 6-7.** Dos placas de borohidruro de sodio al 4% en peso/LDPE, producidas en el Ejemplo 5 anterior, se cortaron en mitad para producir dos piezas de 30 mils y dos piezas de 45 mils. Las dos piezas de 30 mils se colocaron en un cilindro graduado, y las dos piezas de 45 mils se colocaron en un cilindro graduado distinto. El peso combinado de las dos piezas de 30 mils fue alrededor de 3,2 gramos, y el peso combinado de las dos piezas de 45 mils fue alrededor de 4,6 gramos. Ambos cilindros se llenaron con agua y se invirtieron en vasos de precipitados de 1 litro llenos de agua distintos. La generación de hidrógeno se midió anotando la cantidad de agua desplazada desde el cilindro graduado a lo largo del tiempo. Siempre que la cantidad de agua desplazada se aproximó a 80 ml, los cilindros se volvieron a llenar con agua y se continuó el ensayo. Los resultados se muestran en la Figura 7.

40 Es manifiesto a partir de esta gráfica que la velocidad inicial de generación de hidrógeno depende del grosor de la placa, pero a tiempos más prolongados la velocidad de generación de hidrógeno es independiente del grosor de la placa. Este resultado sugiere que la velocidad inicial de generación de hidrógeno depende de la velocidad de

permeación del agua en el LDPE, pero a tiempos más prolongados depende solamente de la solubilidad de agua en el LDPE. También es manifiesto que cuando la sustancia activa se incorpora en una matriz polimérica, la generación de hidrógeno transcurre durante un período de tiempo extremadamente prolongado. También es manifiesto que se pueden generar grandes cantidades de hidrógeno a partir de cantidades relativamente pequeñas de material. Para las placas de 45 mils, la cantidad teórica de hidrógeno que se pudo liberar es 430 cc. Representando gráficamente el logaritmo de la cantidad de hidrógeno que queda frente al tiempo, se puede obtener una constante de velocidad de primer orden. En la Figura 8 se muestran esos datos y el tiempo medio predicho de la reacción.

Ejemplo 8-10. A fin de estudiar el efecto de la concentración de la sustancia activa sobre la velocidad de generación de hidrógeno, se mezcló borohidruro de sodio en HDPE Dow Chemical DMDA 8907 a cargas nominales de 4, 8 y 16 por ciento en peso, y se moldeó en placas de 2 pulgadas x 3 pulgadas de un grosor de 45 mils. La generación de hidrógeno se midió como antes. Los resultados se muestran en la Figura 9.

Ejemplos 11-12. Para demostrar la eficacia de la presente invención a la hora de eliminar oxígeno que ingresa en recipientes de plástico permeable, se moldeó resina de PET Wellman Ti818 en preformas de 24 gramos y se sopló en botellas de 500 ml. La botella de control (Ejemplo 11) no contenía paladio añadido, mientras que la botella de ensayo (Ejemplo 12) contenía 5 ppm de Pd añadidos como acetato de paladio. A fin de monitorizar del contenido de oxígeno interno, ambas botellas se ajustaron con dos O₂XYDOTS™ (uno situado por encima y uno por debajo del nivel de líquido). Cada botella se llenó con 500 ml de agua del grifo. En la botella de ensayo se suspendió por encima del nivel de líquido una placa de LDPE de 10,7 cm², de 45 mils de grosor, que contenía borohidruro de sodio al 8% en peso. Ambas botellas se purgaron con nitrógeno hasta que el contenido de oxígeno fue esencialmente cero, y entonces se cerraron herméticamente. Entonces se monitorizó el contenido de oxígeno del espacio de cabeza interno a lo largo del tiempo usando la metodología del ensayo Oxysense™, llevándose a cabo la calibración frente a patrones inmediatamente antes de cada medición. Los resultados de ese ensayo se muestran en la Figura 10. Como se puede observar a partir de esta Figura, en la botella de control, el ingreso de oxígeno comenzó inmediatamente y continuó a una velocidad uniforme. Por el contrario, con la botella que contiene 5 ppm de Pd en la pared lateral de la botella y un generador de hidrógeno dentro del recipiente, no hubo ningún incremento medible de la concentración de oxígeno en el interior de la botella durante más de dos meses.

Ejemplos 13-14. Para demostrar la eficacia de la presente invención frente a la eliminación de oxígeno inicialmente presente en el recipiente, se prepararon botellas de PET como antes. Ambas botellas se equiparon con dos O₂XYDOTS™, después se llenaron con 500 ml de agua del grifo. En la botella de ensayo se suspendió por encima del nivel de líquido una placa de LDPE de 10,7 cm² de 45 mils de grosor que contiene borohidruro de sodio al 8% en peso y 10 ppm de Pd (añadido como acetato de paladio). Las botellas se cerraron entonces herméticamente. Como antes, el contenido de oxígeno del espacio de cabeza interno se monitorizó a lo largo del tiempo usando la metodología de ensayo Oxysense™. Los resultados se muestran en la Figura 11.

Es manifiesto que no hubo cambio en el contenido de oxígeno del espacio de cabeza con la botella de control. Por el contrario, en la botella que contiene el generador de hidrógeno y catalizador, la cantidad de oxígeno cayó rápidamente hasta niveles indetectables y permaneció a esos niveles durante un período de tiempo prolongado.

Ejemplos 15-17. Para ilustrar la necesidad de generación sostenida de hidrógeno molecular en recipientes permeables a fin de obtener protección prolongada frente al ingreso de oxígeno, se llevó a cabo el siguiente experimento. Se moldeó resina de PET Wellman Ti818 en preformas de 24 gramos y se sopló en botellas de 500 ml que contienen 5 ppm de paladio añadido como acetato de paladio. A fin de monitorizar del contenido de oxígeno interno, se equiparon tres botellas con dos O₂XYDOTS™ cada una (uno situado por encima y uno por debajo del nivel de líquido). Cada botella se llenó con 500 ml de agua del grifo. En la botella de ensayo del Ejemplo 15 se suspendió por encima del nivel de líquido una placa de LDPE de 10,7 cm² de 45 mils de grosor que contenía borohidruro de sodio al 8% en peso. Tanto las botellas del Ejemplo 15 como del Ejemplo 16 se purgaron entonces con nitrógeno hasta que el contenido de oxígeno fue esencialmente cero, y después se cerraron herméticamente. Para comparación, la botella de ensayo del Ejemplo 17 se purgó con hidrógeno al 100% hasta que el contenido de oxígeno fue esencialmente cero, y entonces se cerró herméticamente. El contenido de oxígeno interno del líquido a lo largo del tiempo se monitorizó entonces usando la metodología de ensayo Oxysense™, llevándose a cabo la calibración frente a patrones inmediatamente antes de cada medición. Los resultados de ese ensayo se muestran en la Figura 12. Como se puede observar a partir de esta Figura, en la botella de control, el ingreso de oxígeno comenzó inmediatamente y continuó a una velocidad constante. Por el contrario, con la botella que contiene un generador de hidrógeno dentro del recipiente no hubo ningún incremento medible en la concentración de oxígeno dentro de la botella durante un período de más de un mes. Para ambas de estas botellas, no hubo ningún cambio visible en la cantidad de espacio de cabeza durante el trascurso de este experimento, y las botellas retuvieron su aspecto normal. Por el contrario, la botella purgada con hidrógeno colapsó visiblemente con el tiempo. Hacia el día 27, el espacio de cabeza había desaparecido completamente y se observó después un ingreso sustancial de oxígeno.

REIVINDICACIONES

1. Un recipiente permeable que comprende un medio generador de hidrógeno para generar hidrógeno molecular en una reacción química, en el que dicho medio generador de hidrógeno incluye una sustancia activa que libera hidrógeno molecular mediante reacción con humedad, estando embebida dicha sustancia activa en una matriz polimérica para restringir la velocidad a la que la humedad puede alcanzar la sustancia activa, reduciendo y controlando de ese modo la velocidad de generación de hidrógeno molecular, en el que dicho recipiente incluye un catalizador para catalizar una reacción entre dicho hidrógeno molecular y oxígeno molecular.
2. Un recipiente según la reivindicación 1, que comprende:
 - una composición que incluye un primer componente de resina polimérica y un segundo componente que comprende al menos un catalizador capaz de catalizar una reacción entre oxígeno molecular e hidrógeno molecular; y
 - al menos una fuente de hidrógeno dentro o cerca del interior de dicho recipiente, que es capaz de generar hidrógeno molecular durante un período de tiempo prolongado.
3. Un recipiente según la reivindicación 1 o reivindicación 2, en el que un dicho catalizador está situado en una pared del recipiente.
4. Un recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que un dicho catalizador está situado cerca o en el interior del recipiente.
5. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que un dicho catalizador se selecciona del grupo que comprende metales del Grupo VIII, sales de metales del Grupo VIII, metales de transición, carburos de metales de transición, nitruros de metales de transición, boruros de metales de transición, y sus combinaciones.
6. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el medio generador de hidrógeno y/o dicha al menos una fuente de hidrógeno es capaz de generar hidrógeno molecular durante un período de tiempo mayor de 1 semana.
7. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el medio generador de hidrógeno y/o dicha al menos una fuente de hidrógeno es capaz de generar hidrógeno molecular durante un período de tiempo mayor de seis meses.
8. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha sustancia activa comprende un hidruro.
9. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho recipiente es un recipiente de bebidas.
10. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que la sustancia activa se selecciona del grupo que comprende metales del Grupo I, II y III, hidruros de metales del Grupo I, II y III, metales de tierras raras, hidruros de tierras raras, borohidruros de metales alcalinos, borohidruros de metales alcalino-térreos, hidruros de metales alcalinos y aluminio, hidruros de silicio, hidruros de estaño, y sus combinaciones.
11. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que la sustancia activa se selecciona del grupo que comprende hidruro de sodio, hidruro de litio, borohidruro de sodio, sodio metálico, litio metálico, potasio metálico, hidruro de calcio, hidruro de magnesio, hidruro de litio y aluminio, y sus combinaciones.
12. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento para obtener el recipiente comprende un moldeado por inyección y un procedimiento de moldeado por soplado con estiramiento.
13. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento para obtener el recipiente comprende un procedimiento de extrusión.
14. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el procedimiento para obtener el recipiente comprende un procedimiento de termoconformado.
15. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el recipiente también comprende un alimento o bebida.
16. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el recipiente es rígido o semirrígido.
17. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el recipiente es flexible.
18. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el recipiente comprende más de un material polimérico.
19. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho recipiente comprende un poliéster.

20. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos una pared del recipiente comprende más de un material polimérico.
21. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que al menos una pared del recipiente comprende más de una capa.
- 5 22. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el medio generador de hidrógeno está situado detrás o en el interior de un material polimérico permeable.
23. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que el medio generador de hidrógeno está situado en o sobre un cierre.
- 10 24. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho recipiente incluye una pared permeable que comprende uno o más polímeros que tienen, en ausencia de eliminación de oxígeno, una permeabilidad entre alrededor de $6,5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{-cm}/(\text{m}^2\text{-atm-día})$ y alrededor de $1 \times 10^4 \text{ cm}^3\text{-cm}/(\text{m}^2\text{-atm-día})$.
25. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que dicha matriz polimérica comprende al menos 2% en peso de sustancia activa.
- 15 26. Un recipiente según la reivindicación 25, en el que dicho material de matriz polimérica se selecciona de polietileno de baja densidad, polietileno de alta densidad, polipropileno y etileno-acetato de vinilo.
27. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que la relación del peso de medio generador de hidrógeno a material de matriz es al menos 0,01.
28. Un recipiente según cualquier reivindicación anterior, en el que dicho medio generador de hidrógeno se conforma en una forma seleccionada de peletes, discos, películas, fibra, tejido tejido, tejido no tejido y polvos.
- 20 29. Un método para eliminar oxígeno en un recipiente permeable, comprendiendo el método incorporar un medio generador de hidrógeno en dicho recipiente, estando dispuesto dicho medio generador de hidrógeno para generar hidrógeno molecular en una reacción química que implica una sustancia activa que se incorpora en dicho recipiente, en el que dicha sustancia activa libera hidrógeno molecular mediante reacción con humedad, estando embebida dicha sustancia activa en una matriz polimérica para restringir la velocidad a la que la humedad puede alcanzar la
- 25 sustancia activa, reduciendo y controlando de ese modo la velocidad de generación de hidrógeno molecular, en el que dicho recipiente incluye un catalizador para catalizar una reacción entre dicho hidrógeno molecular y oxígeno molecular.
30. Un método según la reivindicación 29, que comprende eliminar oxígeno de una pared lateral de un recipiente y/o del interior de un recipiente permeable.
- 30 31. Un alimento o bebida envasada que comprende un recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28 en el que está dispuesto dicho alimento o bebida.
32. Un método para reciclar un recipiente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 28, que implica combinar el recipiente con otro material que comprende un material polimérico de un tipo también usado en dicho recipiente, y tratar dicho recipiente y otro material de manera que se puedan reutilizar.

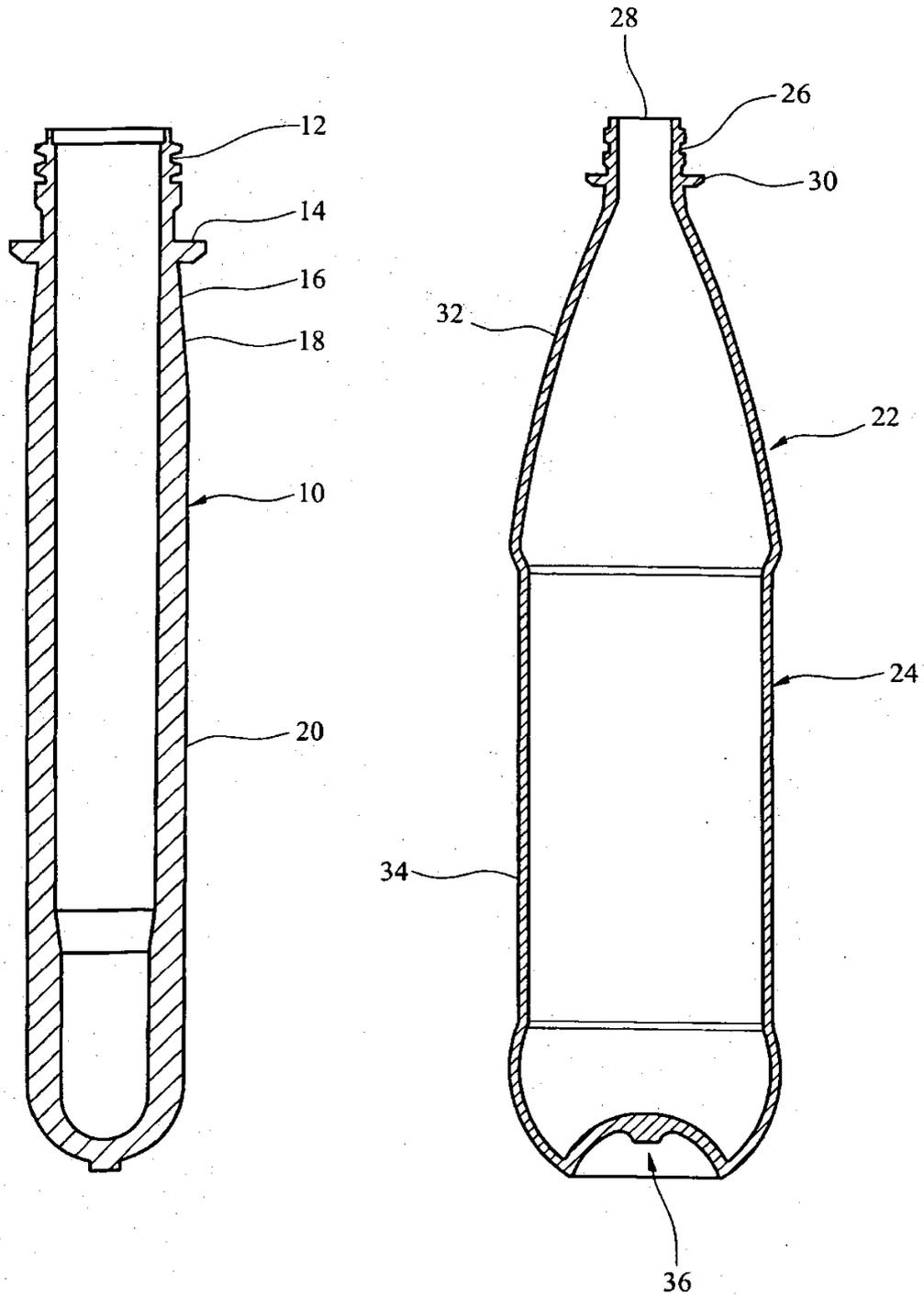


FIG. 1

FIG. 2

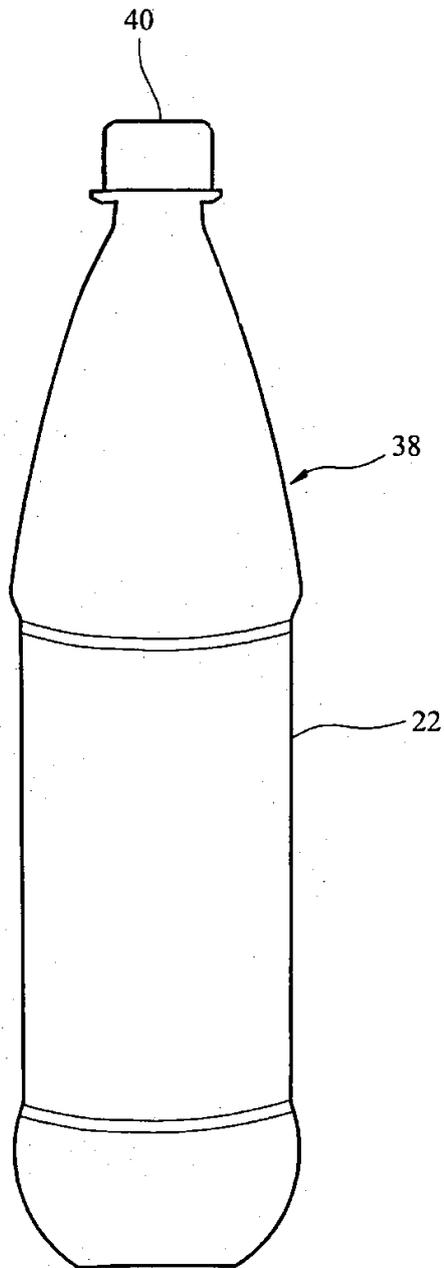


FIG. 3

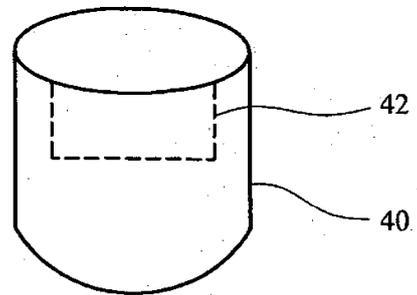


FIG. 4

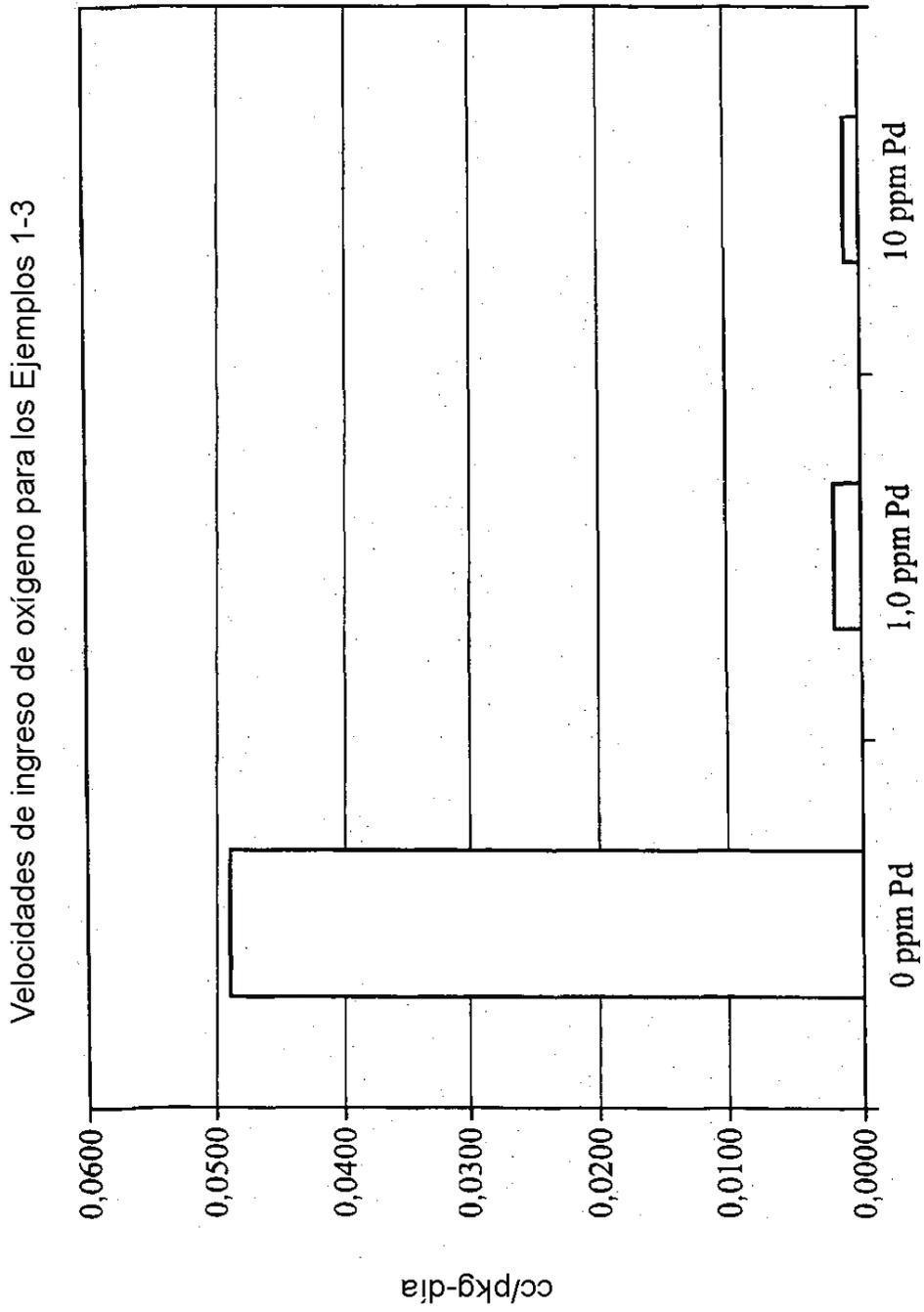


FIG. 5

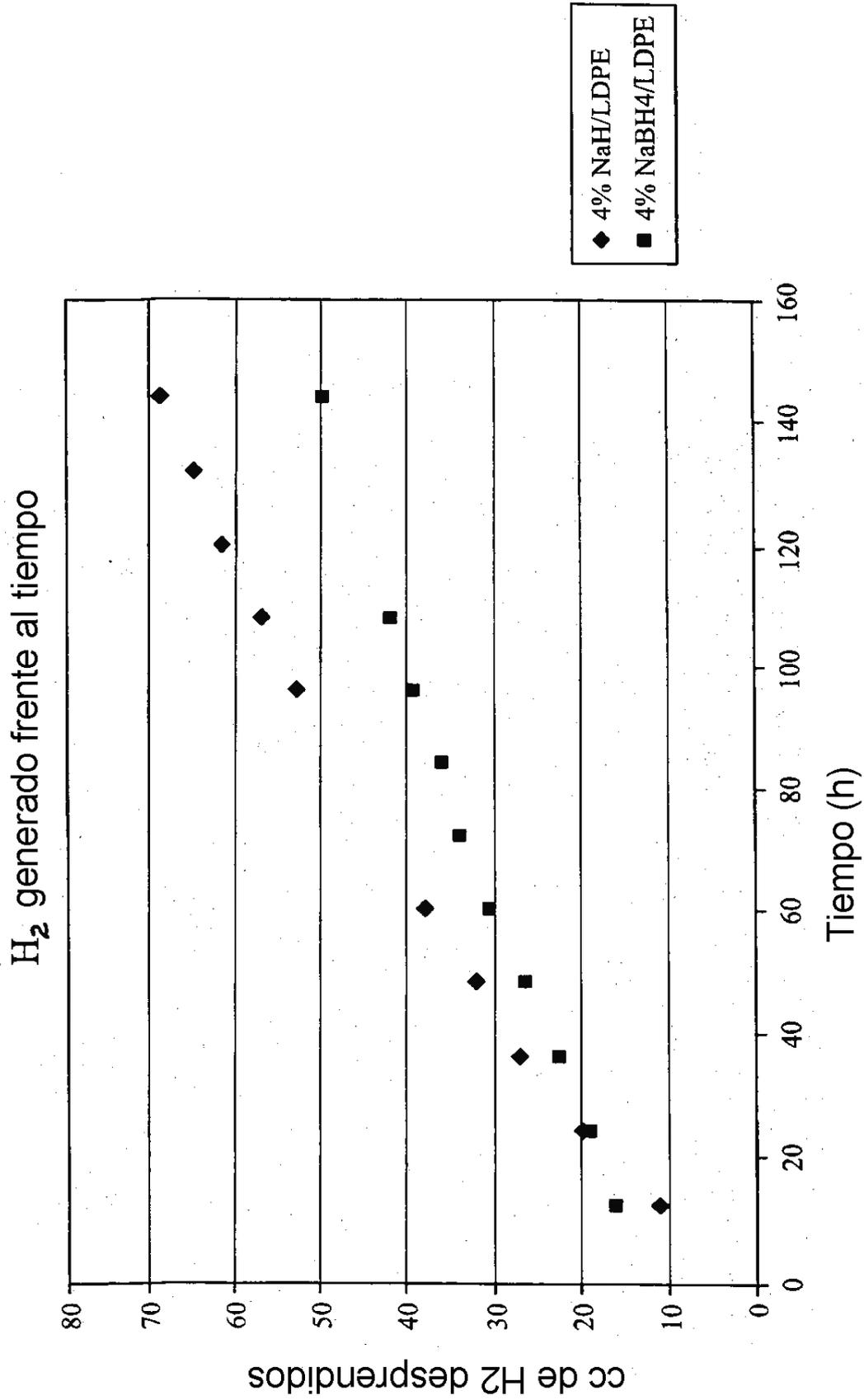


FIG. 6

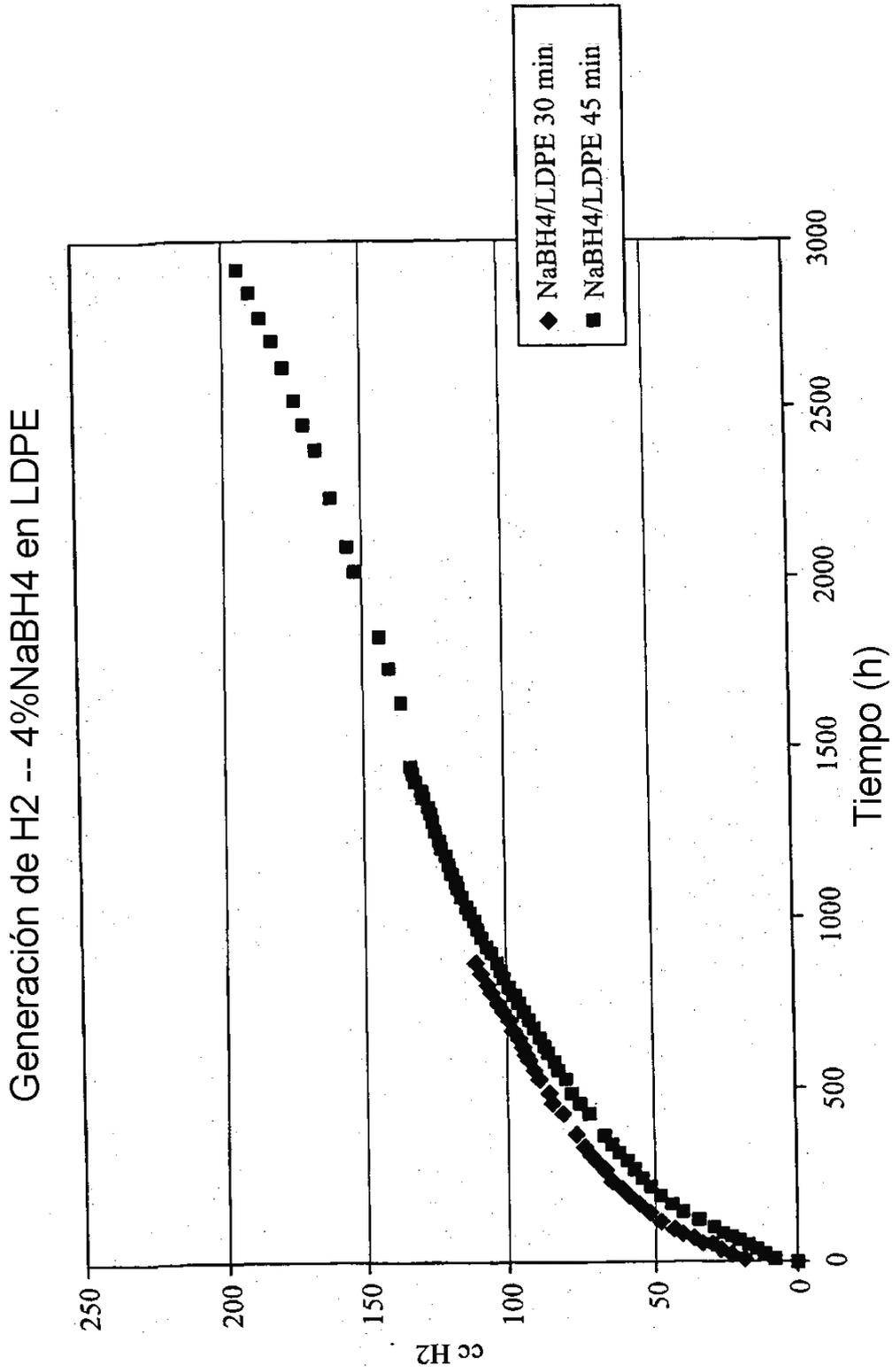


FIG. 7

Liberación de H2 a partir de 4%NaBH4 en LDPE --Cinética de primer orden

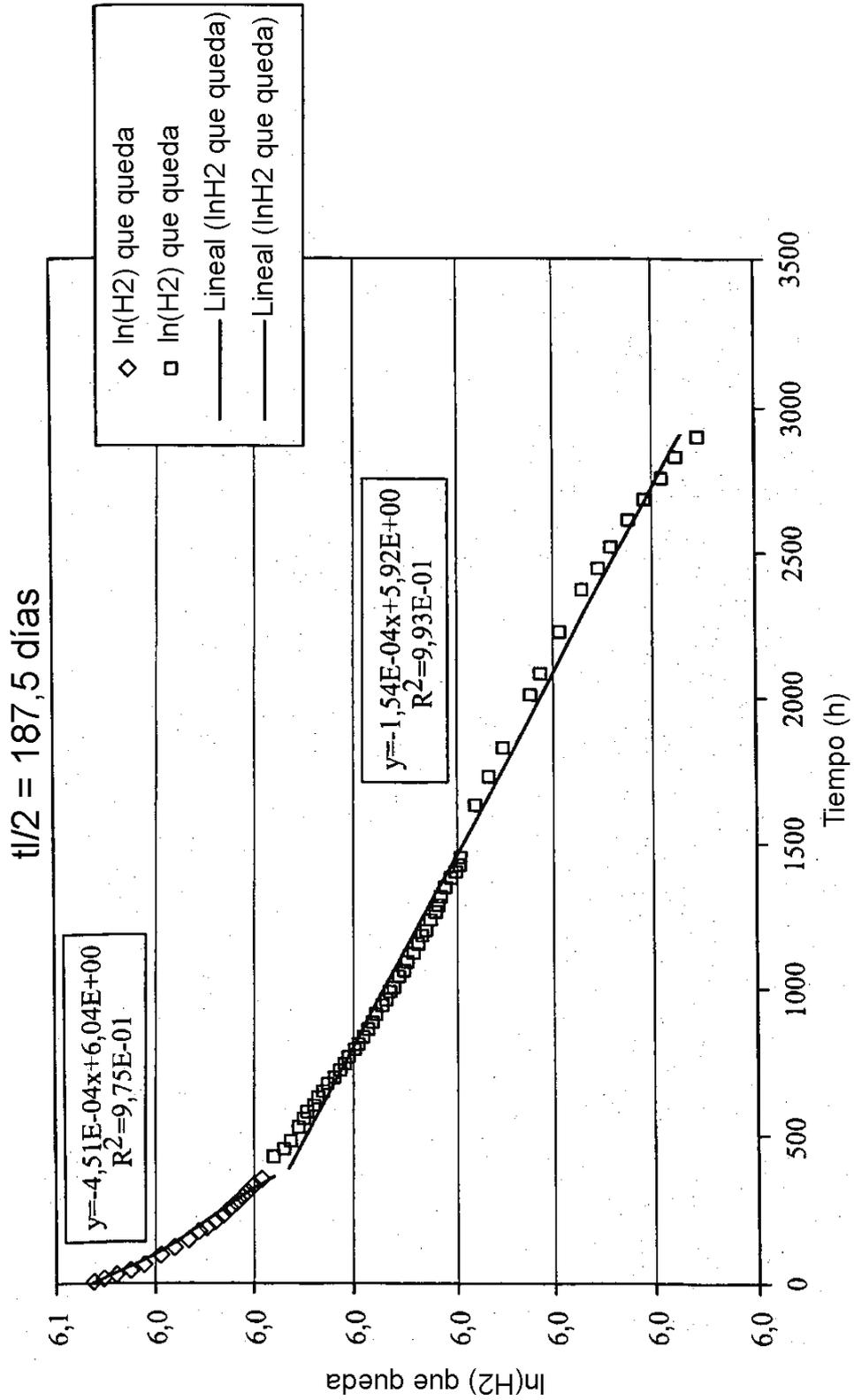


FIG. 8

Generación de H₂ a partir de NaBH₄ en HDPE (placas de 45 mils)

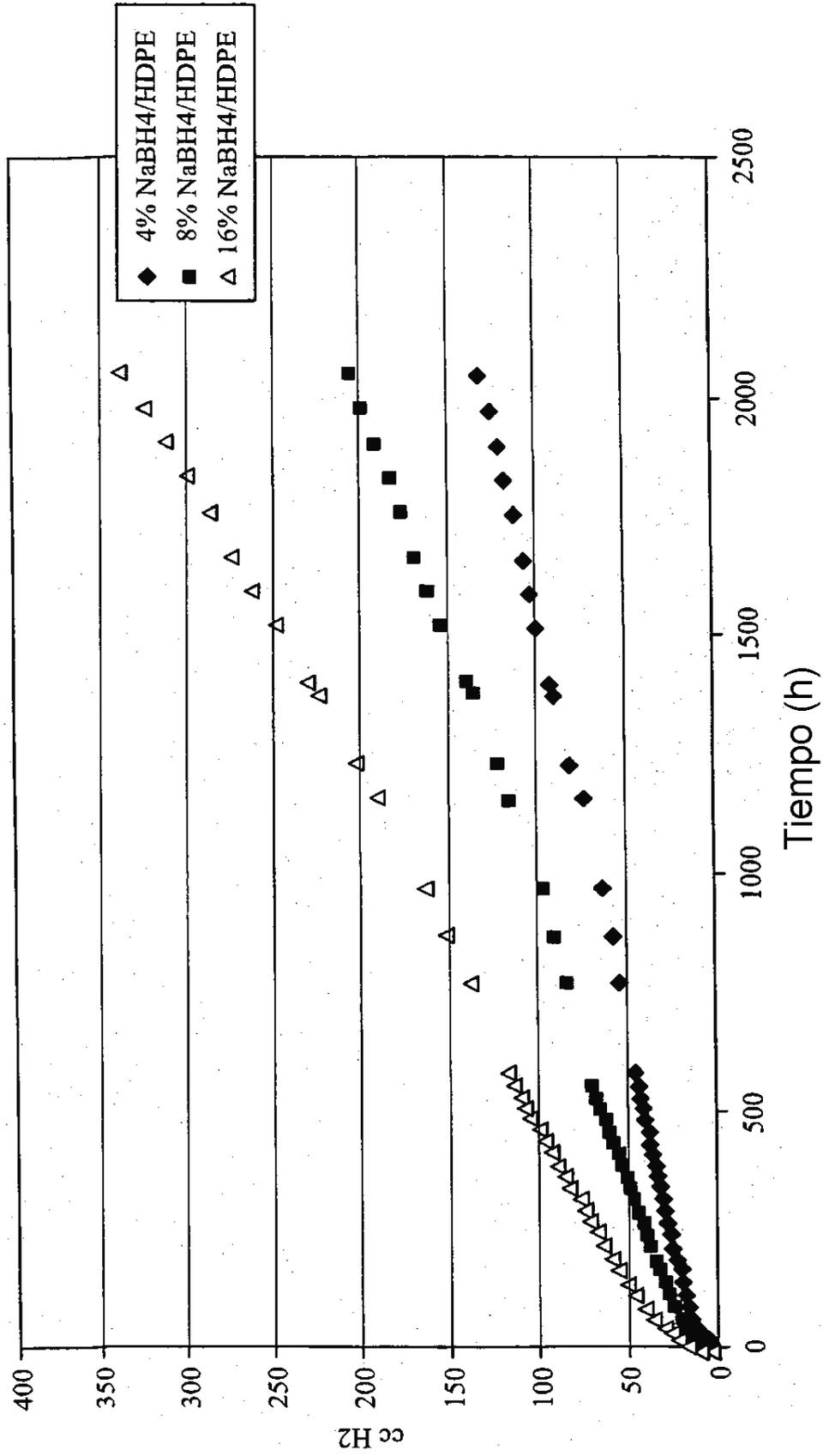


FIG. 9

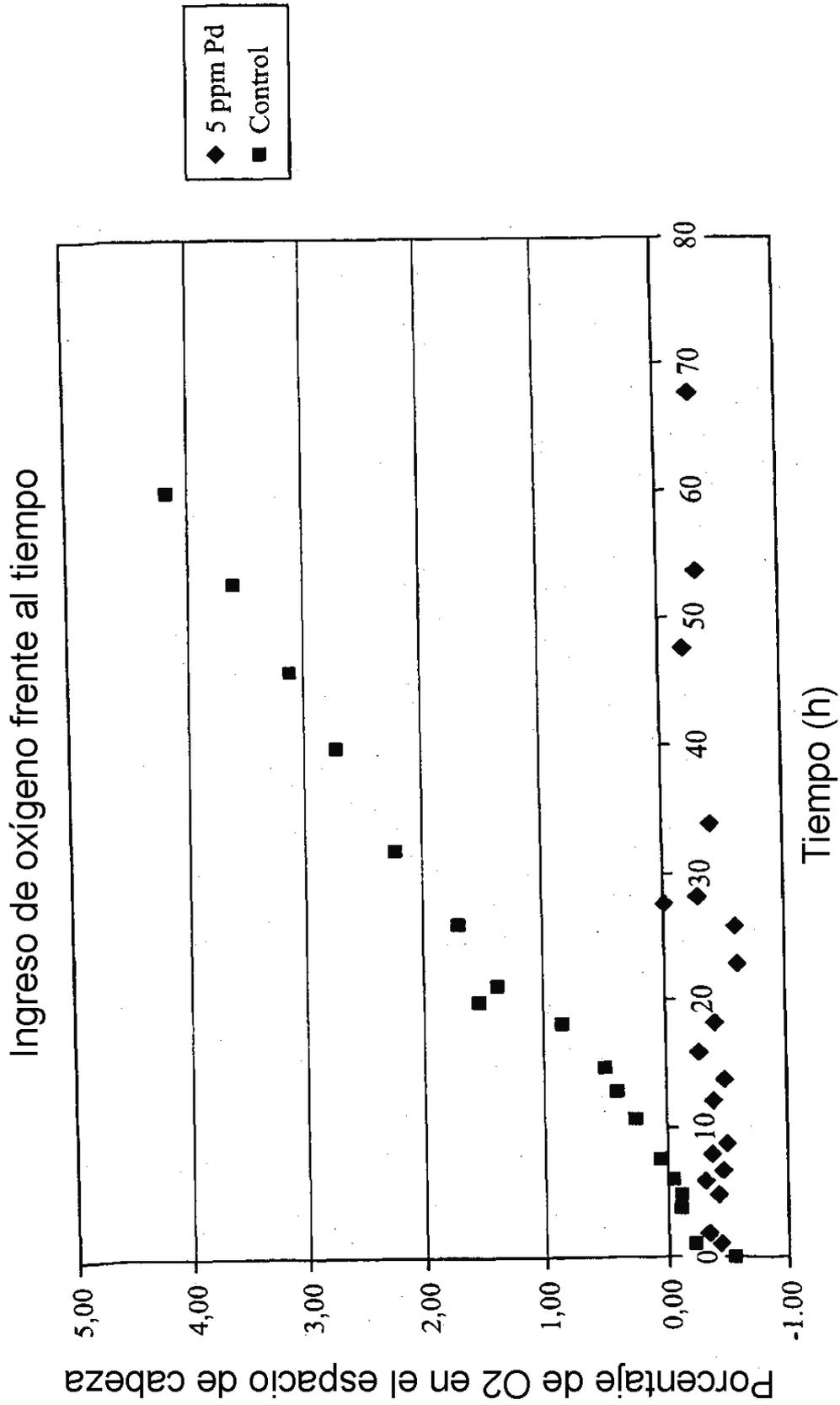


FIG. 10

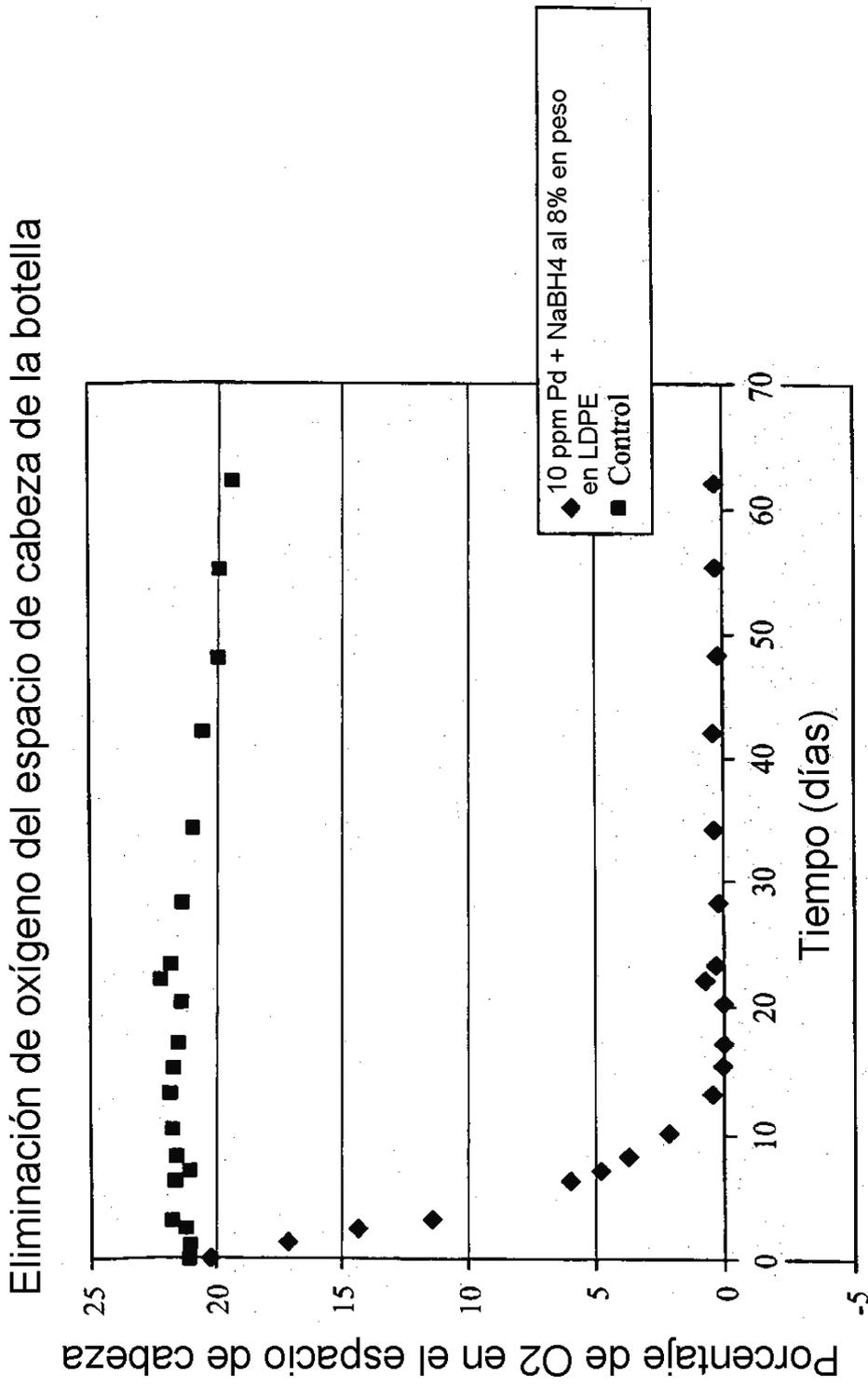


FIG. 11

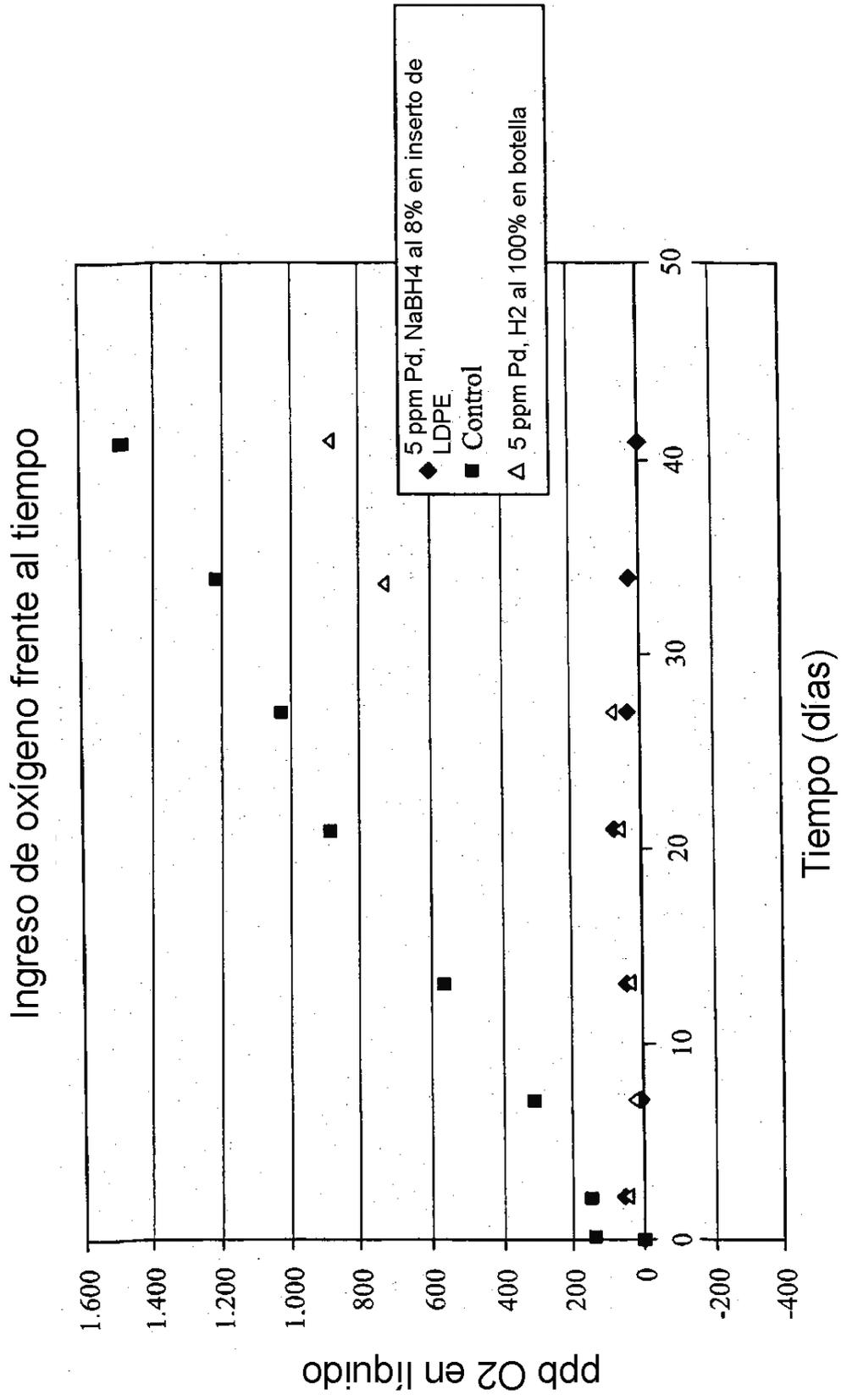


FIG. 12