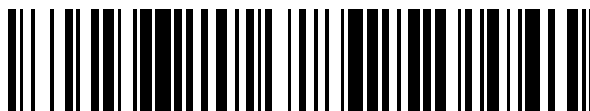


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 670 094**

51 Int. Cl.:

C01B 3/06 (2006.01)

A23L 3/3436 (2006.01)

B65D 51/24 (2006.01)

B65D 81/26 (2006.01)

C08K 3/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.04.2010 PCT/GB2010/050607**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.10.2010 WO10116192**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.04.2010 E 10714465 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.01.2018 EP 2417056**

54 Título: **Composición para secuestrar oxígeno, recipiente, envase y cierre que contienen dicha composición**

30 Prioridad:

09.04.2009 US 167919 P

09.04.2009 US 167923 P

01.07.2009 US 222143 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.05.2018

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 y
LEEMING, CHRISTINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 670 094 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

Composición para secuestrar oxígeno, recipiente, envase y cierre que contienen dicha composición

ANTECEDENTES

Esta invención se refiere al secuestro de oxígeno y, en particular, aunque no exclusivamente, se refiere al secuestro de oxígeno en recipientes, por ejemplo, recipientes de alimentos o bebidas.

Los polímeros tales como el tereftalato de polietileno (PET) son materiales versátiles que gozan de un uso extenso en fibras, películas y estructuras tridimensionales. Una aplicación particularmente importante para los polímeros es para recipientes, especialmente para alimentos y bebidas. Esta aplicación ha experimentado un enorme crecimiento durante los últimos 20 años y continúa gozando de una popularidad en aumento. A pesar de este crecimiento, los polímeros tienen algunas limitaciones fundamentales que limitan su aplicabilidad. Una de estas limitaciones es que todos los polímeros presentan cierto grado de permeabilidad al oxígeno. La capacidad del oxígeno de permear a través de polímeros tales como el PET al interior del recipiente es un problema importante, particularmente para los alimentos y bebidas que son degradados por la presencia de incluso pequeñas cantidades de oxígeno. A efectos de esta divulgación, el término permeable se refiere a la difusión de moléculas de bajo peso molecular a través de una matriz polimérica mediante la migración a través de cadenas poliméricas individuales y es distinta de una fuga, que es el transporte a través de agujeros macroscópicos o microscópicos en la estructura de un recipiente.

Además de los alimentos y las bebidas, otros productos afectados por el oxígeno incluyen numerosos fármacos y productos farmacéuticos, así como varios productos químicos e incluso electrónicos. Para envasar estos productos sensibles al oxígeno, los propietarios de marcas comerciales se han basado tradicionalmente en el uso de envases de vidrio o metal. Más recientemente, los propietarios de marcas comerciales han comenzado a envasar sus productos en envases de plástico que incorporan barreras pasivas al oxígeno y/o secuestradores de oxígeno. Por lo general, se ha logrado mayor éxito utilizando secuestradores de oxígeno; sin embargo, los materiales secuestradores de oxígeno hasta ahora se han visto afectados por una serie de problemas. En particular, los secuestradores 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 (incorporado en sobres o en la pared del recipiente), la oxidación de bisulfito sódico o la oxidación de un polímero oxidable (concretamente polibutadieno o amida de *m*-xililendiamina y ácido adípico). Todas estas tecnologías presentan tasas de reacción lentas, capacidad limitada, facultad limitada de desencadenar la reacción de secuestro en el momento del llenado del recipiente, aparición de turbidez en la pared lateral del recipiente y/o decoloración del material de envasado. Estos problemas han limitado el uso de los secuestradores de oxígeno en general y son especialmente significativos para los envases de plástico transparente (tal como PET) y/o cuando el reciclado del plástico se considera importante.

La publicación número WO2008/090354A1 de tramitación conjunta con la presente describe un recipiente que comprende una sustancia activa que se incorpora al recipiente y se dispone de modo que reaccione con la humedad en el recipiente para liberar hidrógeno molecular. El documento describe una amplia variedad de potenciales sustancias activas que incluye metales y/o hidruros. Se indica que los hidruros potenciales son inorgánicos, por ejemplo, comprenden un hidruro metálico o un borohidruro o pueden ser orgánicos. Además, la sustancia activa podría comprender una matriz polimérica, por ejemplo, un hidruro de silicio polimérico. El documento también indica que el material activo puede estar embebido en una matriz polimérica con un nivel preferido de un 4-8% en peso de sustancia activa. Los ejemplos específicos en el documento se centran en el uso de borohidruro sódico como material activo.

Un problema asociado con el uso del borohidruro sódico es que su tasa inicial de producción de hidrógeno puede ser bastante baja. Esto puede ser desfavorable, puesto que sería preferible que la producción inicial de hidrógeno tuviese una tasa intensificada de modo que secuestrase el oxígeno del espacio vacío presente en un recipiente tras el llenado inicial del recipiente. La tasa puede a continuación disminuir y ser suficiente para secuestrar el oxígeno que penetra a través de las paredes del recipiente.

También se ha descubierto que las sustancias activas descritas en el documento WO2008/090354A, especialmente el borohidruro sódico, pueden reaccionar con aldehídos que sean componentes del sabor importantes de alimentos y bebidas. Una pérdida mayor de estos componentes del sabor mediante reacción con la sustancia activa puede tener un efecto perjudicial en el sabor del alimento o bebida, es decir, existe una sorción de componentes del sabor al envase y dicha sorción de componentes al envase puede empeorar con el tiempo. Además, los compuestos de boro, a menos que se contengan de forma adecuada, pueden migrar a los alimentos o bebidas. Tal migración se debe monitorizar para garantizar el cumplimiento de cualesquiera límites reguladores aplicables que se puedan aplicar a los compuestos de boro. Además, se ha descubierto que puede ser difícil incorporar algunas sustancias activas tales como borohidruro sódico con ciertos polímeros debido a una reacción entre el borohidruro y el polímero.

Es un objeto de la presente invención abordar los problemas descritos anteriormente.

COMPENDIO DE LA INVENCION

De acuerdo con un primer aspecto de la invención, se proporciona una composición generadora de hidrógeno que comprende hidruro cálcico asociado con un material de matriz, tal como se define en la reivindicación 1.

DESCRIPCION DETALLADA

- 5 Dicho hidruro cálcico se puede embeber o preferentemente dispersar en dicho material de matriz. Dicho material de matriz puede comprender un material de matriz polimérico, seleccionado basándose en la solubilidad de la humedad en el polímero mayoritario y que sea de forma adecuada químicamente inerte al hidruro cálcico. Los materiales de matriz adecuados tienen una permeabilidad al vapor de agua superior a 0.2 g·mm/m²·día, de forma adecuada superior a 0.4 g·mm/m²·día, preferentemente superior a 0.6 g·mm/m²·día, más preferentemente 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 comprenda al menos dos materiales poliméricos.

La permeabilidad al vapor de agua de un material de matriz en dicha composición puede ser inferior a 5 g·mm/m²·día, inferior a 4 g·mm/m²·día o inferior a 3 g·mm/m²·día.

- 15 El material de matriz en dicha composición preferentemente comprende un polímero orgánico. Puede comprender una mezcla de más de un polímero. Preferentemente comprende, más preferentemente está compuesto esencialmente por, un material polimérico termoplástico.

A menos que se indique lo contrario, la permeabilidad al agua descrita en la presente se mide utilizando el procedimiento E del procedimiento de la ASTM E96 (Libro Anual de Estándares de la Sociedad Americana para Pruebas y Materiales) a 38 °C y una humedad relativa de un 90%.

- 20 Los materiales de matriz poliméricos adecuados incluyen, sin carácter limitante, homopolímeros poliolefinicos, copolímeros aleatorios o de bloque tales como copolímeros de etileno y polietileno, copolímeros de propileno y polipropileno, copolímeros de butileno, polímeros y copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-etileno-butileno-estireno, polímeros y copolímeros de estireno y poliestireno, poliésteres, por ejemplo, tereftalatos tales como tereftalato de polibutileno, poliuretanos, copolímeros de éster (meta)acrílico y nailon 6.

- 25 El tamaño de partícula y la distribución de tamaños de partícula descritos en la presente se pueden medir con métodos tales como los descritos en *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 22, 4.^a edición, (1997) págs. 256-278, incorporado a la presente por referencia. Por ejemplo, el tamaño de partícula y las distribuciones de tamaños de partícula se pueden determinar utilizando un clasificador de tamaños de partículas que atraviesen un tamiz de 44 micras de Fisher o un analizador de tamaños de partícula Microtrac fabricado por Leeds and Northrop Company o mediante técnicas de microscopía tales como microscopía electrónica de barrido o microscopía electrónica de transmisión.

- 30 El hidruro cálcico de dicha composición puede estar en forma de un polvo finamente dividido, preferentemente con un tamaño mediano de partícula de aproximadamente 0.5 µm a 500 µm, más preferentemente de aproximadamente 1 µm a 300 µm y especialmente de aproximadamente 3 µm a 200 µm. [Tal como se utiliza en la presente, un tamaño de partícula d₅₀ es el diámetro mediano, donde un 50% del volumen está compuesto por partículas mayores que el d₅₀ establecido y un 50% del volumen está compuesto por partículas menores que el valor de d₅₀ establecido. Tal como se utiliza en la presente, el tamaño mediano de partícula es el mismo que el tamaño de partícula d₅₀].

Para ejercer un control adicional sobre la tasa y la liberación de hidrógeno a partir del hidruro cálcico de dicha composición, puede ser útil controlar la distribución de tamaños de partícula de las partículas de hidruro cálcico.

- 40 Un rango de distribuciones de tamaños de partícula puede ser útil. La distribución de tamaños de partícula, tal como se utiliza en la presente, se puede expresar con el "intervalo (S)", donde S se calcula mediante la siguiente ecuación:

$$S = \frac{d_{90} - d_{10}}{d_{50}}$$

- 45 donde d₉₀ representa un diámetro de tamaño de partícula en el que un 90% del volumen está compuesto por partículas que tienen un diámetro menor que el d₉₀ establecido y d₁₀ representa un tamaño de partícula en el que un 10% del volumen está compuesto por partículas que tienen un diámetro menor que el d₁₀ establecido.

Se pueden utilizar, por ejemplo, las distribuciones de tamaños de partícula de las partículas de hidruro cálcico en las que el intervalo sea inferior a 10 o inferior a 5 o inferior a 2. Como alternativa, la distribución de tamaños de partícula (S) puede abarcar un intervalo incluso más amplio tal como inferior a 15, inferior a 25 o inferior a 50.

- 50 Dicho hidruro cálcico es una sustancia activa en dicha composición que se dispone para que libere hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua. Dicha composición generadora de hidrógeno puede incluir

hidruro cálcico y una sustancia activa adicional dispuesta para que libere hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua. Dicha sustancia activa adicional puede ser un metal o un hidruro. Se puede seleccionar a partir de sodio metálico, litio metálico, potasio metálico, hidruro sódico, hidruro de litio, hidruro potásico, hidruro magnésico, borohidruro sódico e hidruro de aluminio y litio.

- 5 El hidruro cálcico constituye de forma adecuada al menos un 50% en peso, al menos un 60% en peso, al menos un 70% en peso, al menos un 80% en peso o al menos un 90% en peso de la o las sustancias activas totales en dicha composición generadora de hidrógeno que se disponen para que liberen hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua. Preferentemente, el hidruro cálcico representa más de un 95% en peso o más de un 98% en peso de la o las sustancias activas en dicha composición que se disponen para que liberen hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua. Preferentemente, el hidruro cálcico es la única sustancia activa en dicha composición que se dispone para que libere hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua.

La composición puede incluir menos de un 70% en peso de dichas sustancias activas.

- 15 En una realización preferida, la suma de la o las cantidades de la o las sustancias activas en dicha composición de hidrógeno que se disponen para que liberen hidrógeno molecular al contacto con el agua es superior a un 17% en peso. La suma de la o las cantidades es preferentemente inferior a un 50% en peso, inferior a un 40% en peso, inferior a un 30% en peso o inferior a un 25% en peso.

En una realización preferida, dicha composición generadora de hidrógeno incluye más de un 16% en peso o más de un 17% en peso de hidruro cálcico. Dicha composición puede incluir más de un 17-40% en peso, de forma adecuada más de un 17 a un 30% en peso, preferentemente más de un 17 a un 25% en peso de hidruro cálcico.

- 20 Dicha composición generadora de hidrógeno puede incluir al menos un 60% en peso, de forma adecuada al menos un 70% en peso, preferentemente al menos un 75% en peso de material de matriz, donde el material de matriz puede comprender uno o más polímeros orgánicos tal como se han descrito. Dicha composición puede incluir menos de un 98% en peso, menos de un 95% en peso, menos de un 90% en peso o un 83.5% en peso o menos de material de matriz.

- 25 En dicha composición, la suma de las cantidades del material de matriz y la o las sustancias activas que se disponen para que liberen hidrógeno molecular al contacto con el agua es de forma adecuada al menos un 85% en peso, preferentemente al menos un 90% en peso, más preferentemente al menos un 95% en peso, especialmente al menos un 98% en peso. El balance de material en la composición generadora de hidrógeno puede comprender aditivos para ayudar la combinación y la dispersión eficaz del hidruro cálcico en el material de matriz tales como dispersantes, tensioactivos, estabilizantes y plastificantes. Además, se pueden incluir otros aditivos convencionales tales como colorantes (pigmentos y tintes), lubricantes y agentes de deslizamiento en la composición generadora de hidrógeno para modificar las propiedades físicas y de rendimiento de la composición.

- 30 La suma de las cantidades del material de matriz y el hidruro cálcico en dicha composición es de forma adecuada al menos un 85% en peso, preferentemente al menos un 90% en peso, más preferentemente al menos un 95% en peso, especialmente al menos un 98% en peso.

- 40 En dicha composición generadora de hidrógeno, una primera relación, definida como la suma del % en peso del material de matriz dividida por la suma de los % en peso de la o las sustancias activas que se disponen para que generen hidrógeno molecular al contacto con el agua es preferentemente al menos 2, más preferentemente al menos 3, especialmente al menos 4. Dicha primera relación puede ser inferior a 20. Dicha primera relación puede estar en el intervalo de 2-16, preferentemente 3-12, más preferentemente 3-8, especialmente 3-6.

En dicha composición generadora de hidrógeno, una segunda relación definida como la suma del % en peso del material de matriz dividida por el % en peso de hidruro cálcico es preferentemente al menos 2, más preferentemente al menos 3, especialmente al menos 4. Dicha segunda relación puede ser inferior a 20. Dicha segunda relación puede estar en el intervalo de 2-16, preferentemente 3-12, más preferentemente 3-8, especialmente 3-6.

- 45 En una realización preferida, dicha composición generadora de hidrógeno comprende más de un 17-30% en peso de hidruro cálcico y 70- menos de un 83% en peso de material de matriz.

En algunos casos, dichas composiciones generadoras de hidrógeno pueden incluir un catalizador para facilitar una reacción entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular tal como se describe más adelante en la presente. El catalizador se puede incorporar en el material de matriz.

- 50 La composición del primer aspecto puede estar en forma de pellets o gránulos para su uso en la fabricación de componentes generadores de hidrógeno. La composición puede estar en forma de lámina. La composición puede estar en forma de un componente que tenga un volumen en el intervalo de 0.1 a 5 cm³, de forma adecuada en el intervalo de 0.1 a 3 cm³, preferentemente en el intervalo de 0.2 a 2 cm³.

De acuerdo con un segundo aspecto de la invención, se proporciona un método para fabricar una composición de acuerdo con el primer aspecto, comprendiendo el método poner en contacto hidruro cálcico y un material de matriz.

El hidruro cálcico se podría predispersar en un medio portador antes de mezclarlo con el material de matriz para mejorar la dispersión de la materia particulada en la composición. Una ventaja adicional de incorporar el hidruro en un portador inerte es que su reactividad disminuye significativamente. Esto ocurre porque los particulados reactivos están rodeados por una fase de portador hidrófoba que ralentiza la reacción con el agua (mediante exposición atmosférica o de otro modo).

Algunos portadores adecuados incluyen medios no acuosos secos que no reaccionen con el hidruro para liberar hidrógeno y que sean líquidos a temperatura ambiente. Algunos ejemplos incluyen aceites minerales basados en hidrocarburos secados, aceites basados en silicona y glicoles terminados en alquilo (p. ej., THF, PPG, PEG terminados en alquilo). El portador es de forma preferente totalmente compatible con la matriz polimérica final con el fin de dispersar completamente el hidruro. El portador puede tener un punto de ebullición tal que se pueda eliminar durante la fase de combinación de modo que no afecte a las propiedades del compuesto final. El portador puede ser un monómero u oligómero polimerizable que experimente polimerización durante la fase de combinación y defina la matriz polimérica al menos en parte.

Para mejorar la dispersión de hidruro cálcico por toda la matriz durante la mezcla, puede ser conveniente utilizar un dispersante adecuado. Los dispersantes adecuados deberían estar en la práctica exentos de humedad y no deberían reaccionar químicamente con el hidruro cálcico para liberar hidrógeno durante el proceso de combinación. Idealmente, la molécula dispersante debería contener un resto que pueda interaccionar o absorberse a la superficie de las partículas de hidruro cálcico y un resto que sea soluble en la matriz polimérica. La molécula dispersante de forma adecuada no incluye grupos químicos que puedan reaccionar con el hidruro cálcico para formar hidrógeno durante la mezcla, por ejemplo, se prefieren dispersantes exentos de grupos ácidos carboxílicos reactivos o enlaces O-H reactivos. Algunos ejemplos de dispersantes adecuados incluyen ésteres de ácidos grasos y polietilenglicol (PEG), polipropilenglicol (PPG) y PEG terminado en dialquilo.

El dispersante puede estar presente con una concentración de 0-10% en peso en una formulación mezclada para producir la composición generadora de hidrógeno. El dispersante se añade de forma adecuada a la mezcla de portador/particulado con alto cizallamiento para garantizar que se obtengan las partículas primarias.

Cuando la composición generadora de hidrógeno incluya un catalizador, el método puede comprender la incorporación del catalizador al material de matriz.

La gran cantidad de materia particulada inorgánica añadida a la matriz puede alterar las propiedades físicas de la matriz. El relleno inorgánico puede reforzar la matriz, lo que la hace más rígida, lo cual puede repercutir negativamente en la capacidad del material para formar un material laminar flexible. Por lo tanto, se puede añadir un plastificante a la formulación mezclada para producir la composición generadora de hidrógeno con el fin de mejorar la flexibilidad de la composición generadora de hidrógeno producida. Un plastificante es de forma adecuada no reactivo y no contiene grupos con enlaces OH. Algunos ejemplos de plastificante común que se pueden utilizar incluyen: adipato, ftalato, sebecato, maleatos, benzoatos, trimelitato. Se pueden utilizar aceites vegetales epoxidados, polibuteno u otros plastificantes poliméricos para evitar reacciones adversas con el hidruro.

El método puede comprender extruir o moldear la composición con una forma que se pueda incorporar a un recipiente de envasado. La composición se puede moldear (p. ej., moldeada por compresión), estampar o laminar a otro componente del recipiente de envasado, por ejemplo, un dispositivo de cierre.

Antes del uso en la fabricación de un componente para incorporarlo a un recipiente, se prefiere almacenar la composición generadora de hidrógeno del primer aspecto en un ambiente donde se impida que la humedad reaccione de forma prematura con el hidruro cálcico. Por tanto, en un tercer aspecto, se proporciona un envase que contiene una composición generadora de hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto, donde el envase se dispone para que restrinja el paso de la humedad hacia el hidruro cálcico de la composición.

El envase puede incluir un gas inerte o una mezcla de un gas inerte y gas hidrógeno. Como alternativa, el envase puede comprender esencialmente un vacío en el que se disponga la composición.

De acuerdo con un cuarto aspecto de la invención, se proporciona un recipiente que comprende un medio generador de hidrógeno que comprende una composición generadora de hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto.

El medio generador de hidrógeno se puede disponer para que libere lentamente hidrógeno molecular dentro del recipiente durante un periodo de tiempo extenso. 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. Preferentemente, la tasa de liberación de hidrógeno se ajusta para que coincida con la tasa de ingreso de oxígeno en el recipiente. Además, es preferible que haya una liberación inicial relativamente rápida de hidrógeno, seguida de una liberación lenta continua durante un periodo de meses o incluso años. Además, se prefiere que la liberación

sustancial de hidrógeno comience de forma fiable solo cuando se llene el envase. Finalmente, es preferible que la sustancia que libera hidrógeno no adultere el contenido del recipiente.

El recipiente incluye de forma adecuada 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 se introduce en dicho recipiente a través de una pared de este, se puede secuestrar, con agua como subproducto.

A efectos de esta divulgación, un recipiente incluye cualquier envase que rodee un producto y que no contenga agujeros microscópicos o macroscópicos intencionados que permitan el transporte de moléculas de bajo peso molecular entre el interior y el exterior del envase. Dicho recipiente opcionalmente comprende un cierre. A efectos de esta divulgación, un catalizador incluye cualquier sustancia que catalice o promueva una reacción entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular.

El recipiente puede incluir una pared lateral construida a partir de una composición que incluya un primer componente de tipo resina polimérica y un segundo componente que comprenda un catalizador que pueda catalizar una reacción entre hidrógeno molecular y oxígeno molecular. El medio generador de hidrógeno está preferentemente situado dentro del recipiente o cerca de una superficie interior del recipiente. El medio generador de hidrógeno está preferentemente situado en o sobre un cierre de dicho recipiente.

El medio generador de hidrógeno se puede asociar con el recipiente de diversas formas. Cuando un recipiente incluya una parte removible, por ejemplo, un cierre, se puede asociar convenientemente con el cierre. Un cierre puede ser asegurable en forma tal que permita su liberación al cuerpo de un recipiente de modo que se puede quitar y volver a colocar, por ejemplo, siendo de rosca, o se puede disponer para que se pueda quitar, pero no volver a colocar, por ejemplo, comprendiendo una película que se adhiera al cuerpo de un recipiente. En el último caso, el cierre puede comprender una película que comprenda un material "de cubierta" flexible tal como se describe más adelante en la presente. En una realización, un recipiente puede incluir tanto un cierre pelicular que pueda proporcionar un precinto aséptico para el recipiente como un cierre asegurable en forma tal que permita su liberación, ambos de los cuales pueden incluir de forma independiente un medio generador de hidrógeno. Después de la eliminación inicial tanto del cierre asegurable en forma tal que permita su liberación como del cierre pelicular, el cierre asegurable en forma tal que permita su liberación se puede volver a colocar y puede generar hidrógeno y, por tanto, mejorar el periodo de conservación del contenido del recipiente.

Cuando la generación de hidrógeno tiene lugar mediante reacción de la sustancia activa con agua, la iniciación de la generación de hidrógeno sustancial tendrá lugar solamente cuando el generador de hidrógeno se sitúe en un ambiente que contenga humedad tal como el que se encuentra en la mayoría de alimentos y bebidas sensibles al oxígeno. Por tanto, la iniciación de la generación de hidrógeno generalmente coincidirá con el llenado del recipiente y/o colocación del generador de hidrógeno en el interior del recipiente o cerca de este. Para 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 del oxígeno molecular, la exclusión de la humedad se logra fácilmente con varios métodos, que incluyen, sin carácter limitante, envasar el generador de hidrógeno y/o las estructuras que contienen el generador de hidrógeno en papel metálico, plástico metalizado o bolsas poliolefinicas. Por ejemplo, el envase a granel de cierres que contienen un medio generador de hidrógeno en bolsas de polietileno selladas es una forma oportuna de limitar la generación de hidrógeno previa a 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 poner uno o más desecantes dentro del envase con los cierres.

Si bien en las realizaciones preferidas, la fuente de humedad en el recipiente para que se inicie la generación de hidrógeno es un alimento o bebida contenido dentro del recipiente, se contemplan otras fuentes de humedad. Por ejemplo, se puede asociar un medio generador de humedad separado del alimento o bebida con el recipiente. Dicho medio generador de humedad comprende de forma adecuada un nivel elevado de humedad. Puede comprender un hidrogel que se asocie y/o sea parte del recipiente u otro componente dentro del recipiente (p. ej., una sal hidratada) que libere humedad al secarse o en respuesta a otro estímulo, calentamiento, exposición a la radiación visible o UV, cambio de presión, radiación microondas, pH, campo magnético, eléctrico, ultrasonidos, etc.

Como una vez liberado el hidrógeno molecular se dispersará rápidamente por todo el interior del recipiente y permeará a través de todas las partes permeables de las paredes del recipiente, la ubicación del medio generador de hidrógeno dentro del recipiente no es crítica. En general, sin embargo, es deseable situar el medio generador de hidrógeno en el interior del recipiente para maximizar la cantidad de hidrógeno que esté disponible para secuestrar oxígeno y minimizar la cantidad de generador de hidrógeno requerida para obtener el grado deseado de secuestro de oxígeno. Dentro del recipiente, generalmente se prefiere situar el medio generador de hidrógeno en una parte opaca del recipiente. Por ejemplo, en un recipiente de bebida hecho de PET transparente, se prefiere la ubicación del medio generador de hidrógeno dentro del cierre del recipiente. También se prefiere generalmente situar el generador de hidrógeno detrás de un medio de control de un tipo descrito más adelante en la presente.

En una realización, el medio generador de hidrógeno se puede incorporar en una película que sea parte de un

recipiente y esté dispuesta para que se elimine (y de forma adecuada no se vuelva a colocar) para permitir el acceso al contenido del recipiente. La película puede comprender un laminado. Esta puede incluir una capa que sea 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 incluya dicho medio generador de hidrógeno. La distancia entre la capa generadora de hidrógeno y el contenido del recipiente es preferentemente inferior a la distancia entre dicha capa impermeable de la película y el contenido del recipiente. La película puede incluir una capa que defina dicho medio de control, donde la distancia entre la capa que define dicho medio de control y el contenido del recipiente sea inferior a la distancia entre la capa generadora de hidrógeno y el contenido del recipiente. La película puede ser una lámina de cubierta que se adhiera al cuerpo de un recipiente para definir un recipiente.

Como el hidrógeno generado permeará a través de las paredes del recipiente, la cantidad de hidrógeno presente dentro del recipiente en todo momento es mínima. Además, cuanto más rápido se genere el hidrógeno, más rápido permeará; por tanto, los aumentos significativos en la tasa de generación de hidrógeno (a partir de, por ejemplo, mayores temperaturas de almacenamiento del recipiente) darán lugar únicamente a aumentos moderados en la concentración de hidrógeno dentro del recipiente. Como la permeabilidad del hidrógeno a través de un polímero es mucho mayor que la permeabilidad del oxígeno, puede que la cantidad de hidrógeno en el espacio libre del recipiente no exceda un 4 por ciento del volumen, que es inferior al límite de inflamabilidad para el hidrógeno en aire. Además, la solubilidad del hidrógeno en los alimentos o bebidas es baja; por tanto, en todo momento la mayor parte del hidrógeno en el recipiente se encontrará en el espacio libre del recipiente. Por tanto, la cantidad de hidrógeno que pueda estar presente dentro de un recipiente puede ser muy pequeña. Por ejemplo, para un recipiente de bebida de PET de 500 mL con 30 mL de volumen de espacio libre y una tasa de ingreso de O_2 de 0.05 cc/envase-día, se necesita menos de aproximadamente 1 cc de hidrógeno dentro del recipiente para que la tasa de permeación de H_2 sea superior a la tasa de ingreso de oxígeno. Además, sería necesario que la tasa de generación de H_2 fuese solo de aproximadamente 0.1-0.2 cc/día para que se generase suficiente hidrógeno de forma continua para reaccionar con la mayor parte o todo el oxígeno que ingresase.

Como solo se necesita que haya pequeñas cantidades de hidrógeno presentes dentro del recipiente para que se alcancen niveles elevados de secuestro de oxígeno, la expansión y contracción del recipiente con el tiempo por la presencia (o pérdida) de hidrógeno es mínima. En consecuencia, esta tecnología se puede aplicar fácilmente tanto a recipientes rígidos como flexibles.

Con el fin de facilitar la reacción entre el hidrógeno molecular con el oxígeno molecular, es deseable un catalizador. Se tiene constancia de que un gran número de catalizadores catalizan la reacción del hidrógeno con el oxígeno, incluidos 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 complejos y sales de metales de transición. De estos, los metales del grupo VIII son particularmente eficaces. De los metales del grupo VIII, el paladio y el platino se prefieren especialmente debido a su baja toxicidad y extrema eficacia para catalizar la conversión del hidrógeno y el oxígeno a agua con una formación de subproductos baja o nula. El catalizador es preferentemente un catalizador redox.

Con el fin de maximizar la eficacia de la reacción de secuestro de oxígeno, es preferible situar el catalizador donde se desee la reacción con el oxígeno. Por ejemplo, si la aplicación requiere que el oxígeno se secuestre antes de que alcance el interior del recipiente, es deseable la incorporación del catalizador en la pared lateral del envase. En cambio, si se desea el secuestro del oxígeno ya presente en el recipiente, por lo general es preferible situar el catalizador cerca 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. Si bien el catalizador se puede dispersar directamente en el alimento o bebida, generalmente se prefiere que el catalizador se disperse en una matriz polimérica. La dispersión del catalizador en una matriz polimérica proporciona varias ventajas, que incluyen, sin carácter limitante, la minimización de la adulteración de alimentos o bebidas, minimización de la reacción catalizada entre el hidrógeno molecular y los ingredientes de los alimentos o bebidas y facilidad de eliminación y/o reciclado del catalizador a partir del recipiente de alimentos o bebidas.

Una ventaja particular de la presente invención es que debido a las tasas de reacción extremadamente elevadas que se pueden obtener con varios catalizadores, se pueden requerir cantidades muy pequeñas de catalizador. Un recipiente puede incluir de 0.01 ppm a 1000 ppm, de forma adecuada de 0.01 ppm a 100 ppm, preferentemente de 0.1 ppm a 10 ppm, más preferentemente al menos 0.5 ppm de catalizador respecto al peso de dicho recipiente (excluido cualquier contenido de este). En algunas realizaciones preferidas, se incluyen 5 ppm o menos de catalizador. A menos que se indique lo contrario, la referencia a "ppm" se refiere a partes por millón en peso.

La pequeña cantidad de catalizador que se requiere permite que incluso los catalizadores costosos sean económicos. Además, como se requieren cantidades muy pequeñas para que sea eficaz, puede haber un impacto mínimo en otras propiedades del envase tales como el color, la turbidez y la reciclabilidad. Por ejemplo, cuando se utiliza paladio como catalizador, concentraciones inferiores a aproximadamente 5 ppm de Pd finamente disperso pueden ser suficientes para lograr tasas aceptables de secuestro de oxígeno. Por lo general, la cantidad de catalizador requerido dependerá de la tasa de catálisis intrínseca, el tamaño de partícula del catalizador, el grosor de

las paredes del recipiente, las tasas de permeación de oxígeno e hidrógeno y el grado de secuestro de oxígeno requerido y se podrá determinar a partir de ellos.

Con el fin de maximizar la eficacia del catalizador, se prefiere que el catalizador esté bien disperso. El catalizador puede ser homogéneo o heterogéneo. Para los catalizadores homogéneos, se prefiere que los catalizadores se disuelvan en una matriz polimérica a nivel molecular. Para los catalizadores heterogéneos, se prefiere que el tamaño de partícula medio del catalizador sea inferior a 1 micra, más preferido que el tamaño de partícula medio del catalizador sea inferior a 100 nanómetros y especialmente preferido que el tamaño de partícula medio del catalizador sea inferior a 10 nanómetros. Para los catalizadores heterogéneos, las partículas de catalizador pueden ser independientes o estar dispersas en un material de soporte tal como carbono, 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 al recipiente en cualquier momento antes, durante o después de la introducción de la fuente de hidrógeno. El catalizador se puede incorporar a una matriz polimérica durante la formación de un polímero o durante el proceso de fusión posterior del polímero. Este se puede incorporar pulverizando una suspensión densa o una disolución del catalizador sobre pellets de polímero antes del proceso de fusión. Este se puede incorporar mediante inyección de un fundido, disolución o suspensión del catalizador en el polímero prefundido. Este también se puede incorporar haciendo una mezcla madre del catalizador con el polímero y, a continuación, mezclando los pellets de la mezcla madre con los pellets de polímero al nivel deseado antes de la extrusión o el moldeado por inyección. En los recipientes donde el catalizador se sitúa 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. Este preferentemente se asocia con, por ejemplo, se dispersa en, un polímero que defina al menos parte de la pared del recipiente. En una realización preferida, el catalizador se asocia con un material que defina al menos un 50%, preferentemente al menos un 75%, más preferentemente al menos un 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 entera de un recipiente, que opcionalmente excluye un cierre de este.

Los recipientes que se contemplan en la presente invención pueden ser de 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 se pueden incluir en la composición de la capa de barrera son copolímeros de etileno y alcohol vinílico (EVOH), ácido poliglicólico y poliamida de metaxililendiamina y ácido adípico. Otros materiales adecuados que se pueden utilizar como capa o parte de una o más capas en recipientes monocapa o multicapa incluyen poliéster (que incluye, sin carácter limitante, PET), poliésteres, poliesteramidas, poliuretanos, poliimidas, poliureas, poliamidoimidas, óxido de polifenileno, resinas fenoxi, resinas epoxi, poliolefinas (que incluyen, sin carácter limitante, polipropileno y polietileno), poliacrilatos, poliestireno, polivinilos (que incluyen, sin carácter limitante, cloruro de polivinilo) y combinaciones de estos. Además, se contemplan de forma explícita recubrimientos vítreos interiores y/o exteriores (SiO_x , aluminio, Al_2O_3 o carbono amorfo) como capas de barrera. Todos los polímeros mencionados anteriormente pueden estar en cualquier combinación deseada de estos. Todos y cada uno de estos materiales pueden comprender también el cierre del recipiente. En algunos casos, un recipiente puede comprender vidrio.

En una realización preferida, el recipiente incluye paredes definidas por poliéster, por ejemplo, PET, y preferentemente el catalizador se dispersa en el poliéster.

La forma, construcción o aplicación de los recipientes utilizados en la presente invención no es crítica. En general, no hay límite en cuanto al tamaño o la forma de los recipientes. Por ejemplo, los recipientes pueden tener una capacidad menor de 1 mililitro o mayor de 1000 litros. El recipiente preferentemente tiene un volumen en el intervalo de 20 mL a 100 litros, más preferentemente de 100 mL a 5 litros. De forma similar, no hay un límite particular en cuanto al grosor de las paredes de los recipientes, la flexibilidad (o rigidez) de los recipientes o la aplicación prevista de los recipientes. Se contempla expresamente que los recipientes incluyan, sin carácter limitante, sobres, botellas, tarros, bolsas, sacos, bandejas, cubos, toneles, bidones, envases de tipo blíster u otros recipientes similares. Además, el recipiente puede estar situado en el interior de otro recipiente o tener uno o más recipientes situados en el interior del recipiente. En las realizaciones preferidas, el recipiente puede ser cualquier recipiente que se pueda sellar (construcción de plástico, vidrio, metal o híbrida) y puede incluir construcciones de bandeja mono- y multicapa que se puedan sellar (termoformadas o moldeadas por inyección), sacos o bolsas multicapa.

Dicho recipiente se puede disponer para que proteja un artículo de la corrosión secuestrando oxígeno dentro de un recipiente que contenga un artículo susceptible de corrosión. El recipiente se puede utilizar para proteger componentes o dispositivos electrónicos sensibles.

Dicho recipiente puede incluir una pared permeable que comprenda uno o más polímeros que tengan en ausencia de cualquier secuestro de oxígeno una permeabilidad entre aproximadamente $6.5 \times 10^{-7} \text{ cm}^3\text{-cm}/(\text{m}^2\text{-atm-día})$ y

aproximadamente $1 \times 10^4 \text{ cm}^3\text{-cm}/(\text{m}^2\text{-atm-día})$.

Es generalmente deseable adecuar la duración del tiempo que se va a liberar hidrógeno a partir del generador de hidrógeno para que sea similar o superior al periodo de conservación del producto que se va a proteger del ingreso de oxígeno. La adecuación de la duración del tiempo que se liberará hidrógeno se puede llevar a cabo ajustando las propiedades del medio de control y/o la matriz polimérica. También es deseable adecuar la tasa de generación de hidrógeno para que sea igual o algo superior al doble de la tasa de ingreso de oxígeno, ya que la reacción global es $2 \text{ H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2 \text{ H}_2\text{O}$.

El medio generador de hidrógeno se dispone de forma adecuada para que genere hidrógeno durante un periodo de tiempo extenso, por ejemplo, al menos 100 días, preferentemente al menos 180 días, más preferentemente al menos 270 días, especialmente al menos 365 días. Los periodos mencionados anteriormente se pueden evaluar después del almacenamiento a temperatura ambiente (22 °C) y presión ambiente.

También se puede preferir secuestrar oxígeno que esté inicialmente presente en el recipiente o el alimento o bebida. Para llevar esto a cabo se prefiere que el generador de hidrógeno libere inicialmente hidrógeno a una tasa intensificada. En estos ejemplos, se prefiere también que se sitúe un catalizador en el interior del recipiente o cerca de él.

El recipiente puede incluir un producto, que de forma adecuada incluye una fuente de humedad. El producto puede ser para consumo humano, puede ser un alimento o bebida, siendo el último especialmente preferido.

Tal como se ha mencionado anteriormente, el recipiente puede incluir un medio de control para controlar el paso de humedad desde el recipiente al medio generador de hidrógeno.

Dicho medio de control se dispone preferentemente para que controle el paso de humedad de forma adecuada de modo que se reduzca la tasa de generación de hidrógeno por dicho medio generador de hidrógeno, en comparación con la tasa en ausencia de dicho medio de control. En este caso, el medio de control define de forma adecuada la etapa determinante de la tasa para el paso de humedad al material activo del medio generador de hidrógeno, en lugar de que la etapa determinante de la tasa sea definida por otras características del medio generador de hidrógeno, por ejemplo, las propiedades de un material de matriz descrito más adelante en la presente con el que el material activo se puede asociar.

El hecho de proporcionar un medio de control tal como se ha descrito introduce una flexibilidad sustancial que permite el control de la tasa de producción de hidrógeno por parte del medio generador de hidrógeno y la adecuación del tiempo durante el cual se genera hidrógeno, que determina el periodo de conservación del recipiente. Por ejemplo, para lograr un periodo de conservación largo, se puede asociar una cantidad relativamente grande de material activo con una matriz y controlando el paso de humedad al medio generador de hidrógeno, se controla la tasa de generación de hidrógeno, así como la tasa de consumo del material activo. Por el contrario, en ausencia del medio de control, la cantidad relativamente grande de material activo produciría hidrógeno a una tasa más rápida y se consumiría más rápido, lo que significaría que el periodo de conservación del recipiente sería menor.

Dicho medio de control puede comprender una capa de material, por ejemplo, material polimérico, que tenga una permeabilidad al vapor de agua inferior a $2.0 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$, de forma adecuada inferior a $1.5 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$, preferentemente inferior a $0.8 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$, más preferentemente inferior a $0.4 \text{ g}\cdot\text{mm}/\text{m}^2\cdot\text{día}$.

Dicho medio de control puede comprender una capa o múltiples capas de material polimérico seleccionado a partir de homopolímeros poliolefinicos, copolímeros de bloque o aleatorios (p. ej., HDPE, PP, LDPE); PET, EVA, SEBS y nailon (p. ej., nailon 6).

Dicho medio de control puede comprender una o más capas de material, por ejemplo, material polimérico, que tengan un grosor total de al menos 0.010 mm, preferentemente al menos 0.025 mm, más preferentemente al menos 0.045 mm. El grosor puede ser inferior a 0.5 mm, 0.2 mm o 0.1 mm.

Se pueden utilizar varios medios para definir un medio de control con el fin de controlar el paso de humedad. En una realización, dicho medio de control puede comprender una capa de material (p. ej., material laminar) que se coloque, de forma adecuada, entre dicho medio generador de hidrógeno y una fuente de humedad en el recipiente. Dicha capa de material comprende, de forma adecuada, un material polimérico, tal como se ha mencionado anteriormente. La capa se puede adherir al medio generador de hidrógeno o puede estar en contacto con este directamente, por ejemplo, como consecuencia de ser coextruido con él.

El medio de control puede tener un grosor de al menos 0.010 mm, preferentemente al menos 0.025 mm, más preferentemente al menos 0.045 mm. El grosor puede ser inferior a 0.5 mm, 0.2 mm o 0.1 mm.

El material, por ejemplo, el material polimérico del medio de control es, de forma adecuada, permeable al hidrógeno

y al vapor de agua. Preferentemente, es impermeable a los subproductos del medio generador de hidrógeno que podrían migrar al interior del recipiente.

De acuerdo con un quinto aspecto de la invención, se proporciona un cierre para un recipiente, comprendiendo dicho cierre una composición generadora de hidrógeno de acuerdo con el primer aspecto. El cierre puede incluir un medio de control tal como se ha descrito en la presente.

De acuerdo con un sexto aspecto de la invención, se proporciona el uso de hidruro cálcico para generar una tasa de generación de hidrógeno inicial rápida en un recipiente en el que se incorpora una composición generadora de hidrógeno del primer aspecto.

Cualquier característica de cualquier aspecto de cualquier invención o realización descrita en la presente se puede combinar con cualquier característica de cualquier aspecto de cualquier otra invención o realización descrita en la presente con las modificaciones correspondientes.

REALIZACIONES ESPECÍFICAS

A continuación, se describirán realizaciones específicas de la invención, a modo de ejemplo, haciendo referencia a los dibujos adjuntos, 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 un alzado lateral de una botella que incluye un cierre;

La Figura 4 es un cierre, parcialmente en sección transversal.

Los siguientes materiales se mencionan más adelante en la presente.

Copolímero de etileno-acetato de vinilo (contenido de acetato de vinilo de un 15%) – Elvax 550 suministrado por DuPont.

Polietileno de baja densidad (LDPE) – LD605BA suministrado por ExxonMobil.

Copolímero de bloque de estireno-etileno-butileno-estireno – Versaflex HCMT555 suministrado por GLS Corporation.

Borohidruro sódico (Venpure SF) de Rohm & Hass.

Hidruro cálcico (99% de pureza) de Sigma-Aldrich.

Una preforma 10 ilustrada en la Figura 1 se puede moldear por soplado para formar un recipiente 22 ilustrado en la Figura 2. El recipiente 22 comprende un cuerpo 24 que comprende un acabado de cuello roscado 26 que define una boca 28, un reborde limitante 30 por debajo del acabado de cuello roscado, una sección cónica 32 que se extiende desde el reborde limitante, una sección de cuerpo 34 que se extiende por debajo de la sección cónica y una base 36 en el fondo del recipiente. El recipiente 10 se utiliza de forma adecuada para preparar una bebida envasada 38, tal 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. Algunos ejemplos de bebidas adecuadas incluyen soda, cerveza, vino, zumo de frutas, té 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 enriquecido 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 se dispone en el recipiente 22 y un cierre 40 sella la boca 28 del recipiente 22.

En referencia a la Figura 4, un cierre de sección transversal circular 40 incluye un cuerpo 42 con una parte roscada 44 para acoplar a rosca el cierre con el acabado de cuello roscado 26. En el interior de la parte 44 hay un revestimiento 46 que comprende un dispositivo generador de hidrógeno que incorpora hidruro cálcico. El revestimiento 46 tiene forma de disco y es un ajuste de fricción dentro del cuerpo 42 del cierre que tiene una correspondiente sección transversal circular. Por tanto, el revestimiento 46 se superpone sobre la sección transversal circular y toda su periferia se extiende hacia la pared circunferencial de una parte interior del cuerpo 42 y contacta con ella, de modo que cubra de forma eficaz la parte interior.

Como alternativa a que sea un ajuste de fricción, el revestimiento puede ser un ajuste de interferencia dentro del cuerpo 42 y/o se puede asegurar mediante un medio adhesivo o de otro tipo. Si se utiliza un adhesivo, entonces no es necesario que el revestimiento cubra la parte interior del cuerpo 42.

El cuerpo 24 del recipiente incluye un catalizador. El catalizador se puede dispersar en la matriz polimérica, por ejemplo, PET, que define el cuerpo 24 mediante moldeo por inyección del material de la matriz polimérica y un

catalizador, por ejemplo, un compuesto de paladio, para definir una preforma 10 que posteriormente se moldea mediante soplado para definir el recipiente 22.

Al utilizarlo, el recipiente 22 que incluye una bebida y un cierre 40 en posición, el espacio libre en el recipiente se saturará con vapor de agua. Este vapor pasa al revestimiento 46 y entra en contacto con el hidruro cálcico asociado con el revestimiento. Como resultado, el hidruro cálcico produce hidrógeno molecular que migra a la matriz polimérica del cuerpo 24 y se combina con el oxígeno que pueda haber entrado en el 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. Por tanto, el oxígeno que pueda ingresar en el recipiente es secuestrado y el contenido del recipiente se protege de la oxidación. El efecto de secuestro se puede mantener mientras se produzca hidrógeno en el recipiente y dicho tiempo se puede controlar, entre otras formas, variando la cantidad de hidruro en el revestimiento.

Tal como se ha descrito anteriormente, el hidruro cálcico se utiliza en el dispositivo generador de hidrógeno descrito en la presente. Los ejemplos mostrados más adelante en la presente describen la preparación de composiciones que contienen hidruros y comparan las características del hidruro cálcico con el borohidruro sódico (que es el objeto del documento WO2008/090354).

Los Ejemplos 1 a 6 describen la combinación de materiales poliméricos con hidruros; el Ejemplo 7 describe la preparación de placas a partir de las composiciones preparadas; el Ejemplo 8 describe un experimento para comparar el potencial de sorción de componentes del sabor (p. ej., acetaldehído) al envase de composiciones que contienen borohidruro sódico o hidruro cálcico y el Ejemplo 9 describe experimentos para comparar las características generadoras de hidrógeno de composiciones que contienen borohidruro sódico o hidruro cálcico.

En los ejemplos, las respectivas cantidades de borohidruro sódico e hidruro cálcico se seleccionan de modo que las composiciones que las contengan se dispongan para que suministren las mismas cantidades molares de hidrógeno teniendo en cuenta los pesos moleculares y las fórmulas de los hidruros.

Ejemplo 1

Se combinaron 2 kg de borohidruro sódico con 23 kg de Elvax 550 en una extrusora de doble tornillo de 24 mm Prism TSE 24HC equipada con un cabezal de corte de corte. La zona de alimentación de la extrusora se mantuvo con atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 50 °C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 130 °C. El compuesto se peletizó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. Se moldearon placas de 3 mm de espesor (6x4 cm) a partir del compuesto de borohidruro sódico utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 190 °C.

Ejemplo 2

Se combinaron 2 kg de borohidruro sódico con 23 kg de Versaflex HCMT555 en una extrusora de doble tornillo de 24 mm Prism TSE 24HC equipada con un cabezal de corte. La zona de alimentación de la extrusora se mantuvo con atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 50 °C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 130 °C. El compuesto se peletizó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. Se moldearon placas de 3 mm de espesor (6x4 cm) a partir del compuesto de borohidruro sódico utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 200 °C.

Ejemplo 3

Se combinaron 2 kg de borohidruro sódico con 23 kg de LDPE (ExxonMobile LD605BA) en una extrusora de doble tornillo de 24 mm Prism TSE 24HC equipada con un cabezal de corte. La zona de alimentación de la extrusora se mantuvo con atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 50 °C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 140 °C. El compuesto se peletizó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. Se moldearon placas de 3 mm de espesor (6x4 cm) a partir del compuesto de borohidruro sódico utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 190 °C.

Ejemplo 4

Se combinaron 2 kg de hidruro cálcico con 9.1 kg de Elvax 550 en una extrusora de doble tornillo de 24 mm Prism TSE 24HC equipada con un cabezal de corte. La zona de alimentación de la extrusora se mantuvo con atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 50 °C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 130 °C. El compuesto se peletizó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. Se moldearon placas de 3 mm de espesor (6x4 cm) a partir del compuesto de hidruro cálcico utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 190 °C.

Ejemplo 5

Se combinaron 2 kg de hidruro cálcico con 9.1 kg de Versaflex HCMT555 en una extrusora de doble tornillo de 24 mm Prism TSE 24HC equipada con un cabezal de corte. La zona de alimentación de la extrusora se mantuvo con

una atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 50 °C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 130 °C. El compuesto se peletizó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. Se moldearon placas de 3 mm de espesor (6x4 cm) a partir del compuesto de hidruro cálcico utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 200 °C.

5 Ejemplo 6

Se combinaron 2 kg de hidruro cálcico con 9.1 kg de LDPE (ExxonMobile LD605BA) en una extrusora de doble tornillo de 24 mm Prism TSE 24HC equipada con un cabezal de corte. La zona de alimentación de la extrusora se mantuvo con atmósfera de nitrógeno. La temperatura de la zona de alimentación se fijó a 50 °C y las otras 10 zonas de la extrusora se fijaron a 190 °C. El compuesto se peletizó y se almacenó en una atmósfera de nitrógeno seco. Se moldearon placas de 3 mm de espesor (6x6 cm) a partir del compuesto de hidruro cálcico utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 190 °C.

Ejemplo 7

Se moldearon placas de 3 mm de espesor a partir de SEBS (Versaflex HCMT555) utilizando una máquina de moldeo por inyección Boy 22M a 200 °C.

15 Ejemplo 8

Se cortaron discos de 26 mm a partir de las placas moldeadas preparadas en los ejemplos 2, 3, 5, 6 y 7. Cada disco se colocó en una botella de vidrio de 200 mL individual. Cada botella se selló y la atmósfera dentro de la botella se reemplazó con helio que contenía 25 ppm de acetaldehído (AA) mediante purga. Se retiró una muestra de 2 mL del gas de cada botella y se analizó por CG después de 12 días y 21 días de almacenamiento a temperatura ambiente. La concentración de AA remanente expresada como porcentaje de la concentración inicial para cada muestra se expone en la tabla 1.

Tabla 1.

Ejemplo	Compuesto	Contenido de hidruro (% en peso)	Acetaldehído (% en peso) remanente después de	
			12 días	21 días
7 (control)	SEBS	0	91	91
2	NaBH ₄ /SEBS	8	0	0
5	CaH ₂ /SEBS	18	18	14
3	NaBH ₄ /LDPE	8	27	8
6	CaH ₂ /LDPE	18	55	43

Ejemplo 9

Se cortaron tiras rectangulares (de aproximadamente 5 cm x 1.5 cm) a partir de las placas moldeadas preparadas en los Ejemplos 1 a 6. Cada muestra se pesó con exactitud en gramos hasta 2 cifras decimales. Cada muestra se apretó contra el fondo de una bureta de gases de vidrio graduada de 100 mL que se invirtió y se colocó en un vaso de precipitados de un litro llenado con agua. La bureta se llenó con agua hasta justo por debajo de la muestra insertando un tubo de polietileno flexible de 3 mm en la punta de la bureta y eliminando el aire con una jeringa acoplada al otro extremo del tubo de polietileno. El hidrógeno producido se midió anotando la cantidad de agua desplazada de cada tubo a lo largo del tiempo. Los resultados de evolución de gas hidrógeno para los ejemplos 1 a 6, expresados como mL de gas por gramo de muestra (mL/g), se exponen en la tabla 2.

Tabla 2.

Ejemplo	Compuesto	Generación de gas H ₂ (mL/g) después de x días							
		5	10	20	30	40	50	60	70
1	NaBH ₄ (8%)/EVA	17	26	44	63	73	82	92	99
2	NaBH ₄ (8%)/SEBS	17	25	40	59	57	63	72	77
3	NaBH ₄ (8%)/LDPE	9	15	25	35	39	44	49	51
4	CaH ₂ (18%)/EVA	75	105	146	175	196	210	221	221
5	CaH ₂ (18%)/SEBS	65	100	150	183	209	225	232	232

Ejemplo	Compuesto	Generación de gas H ₂ (mL/g) después de x días							
		5	10	20	30	40	50	60	70
6	CaH ₂ (18%)/LDPE	25	37	50	62	69	75	84	88

En referencia a la tabla 1, cabría destacar que el compuesto del ejemplo 2 (NaBH₄/SEBS) reduce la concentración de AA dentro de la botella hasta cero después de menos de 10 días de almacenamiento, mientras que, el hecho de cambiar el hidruro en el SEBS de NaBH₄ a CaH₂ (ejemplo 5) retarda de forma significativa la reducción en el consumo de AA, después de 21 días de almacenamiento, la reducción en el nivel de AA se aproxima a un límite inferior de un 14%. El ejemplo 6 muestra que cambiar a un compuesto de CaH₂/LDPE retarda adicionalmente la pérdida de AA, después de 21 días de almacenamiento el límite inferior de AA ha aumentado adicionalmente hasta un 43%. Estos resultados ilustran que existe un riesgo muy significativo de que cualesquiera aldehídos en el espacio libre (p. ej., acetaldehído) presentes en un recipiente, se eliminarán mediante reacción con las composiciones que contienen borohidruro sódico de forma relativamente rápida. Si el producto en el recipiente es, por ejemplo, un zumo de frutas que genere cantidades significativas de componentes del sabor basados en aldehídos en el espacio libre, tales componentes del sabor se eliminarán de forma gradual mediante reacción con el borohidruro sódico, lo que puede afectar de forma perjudicial al sabor del zumo. Este potencial efecto de sorción de componentes del sabor al envase es mucho menos probable cuando se utilizan composiciones que contienen hidruro cálcico en lugar de borohidruro sódico.

En referencia a la tabla 2, los resultados muestran claramente que las tasas de generación de hidrógeno para los compuestos de CaH₂ son significativamente superiores que para los compuestos de NaBH₄ análogos. Por ejemplo, el compuesto de CaH₂/EVA (ejemplo 2) generó 105 mL/g de hidrógeno en 10 días, mientras que el compuesto de NaBH₄/EVA análogo (ejemplo 1) solo generó 26 mL/g de hidrógeno después de 10 días. De forma global, estos resultados muestran que la selección apropiada del compuesto de hidruro cálcico puede extender significativamente el alcance para controlar la tasa de generación de hidrógeno. Por ejemplo, se puede utilizar hidruro cálcico para generar una tasa de generación de hidrógeno inicial muy rápida que se puede utilizar para secuestrar rápidamente el oxígeno en el espacio libre de un recipiente sellado y, por tanto, detener la degradación de los materiales sensibles al oxígeno inmediatamente.

También se ha descubierto que el borohidruro sódico puede reaccionar con algunos polímeros, por ejemplo, polímeros con un enlace éster, lo que significa que las composiciones de dichos polímeros (p. ej., polímeros de poliéster o ácido acrílico) no se pueden utilizar como composiciones poliméricas generadoras de hidrógeno. Además, puede que sea necesario evitar que los compuestos de boro que puedan estar presentes como resultado de la reacción de generación de hidrógeno al utilizar borohidruro sódico entren en contacto con una bebida en un recipiente con el que el borohidruro esté asociado, debido a las limitaciones reguladoras sobre la exposición de los consumidores a dichos compuestos, mientras que es probable que dichas limitaciones en los subproductos procedentes del hidruro cálcico sean menos restrictivas.

La invención no se limita a los detalles de la o las anteriores realizaciones. La invención se extiende a cualquiera nueva, o cualquier combinación nueva, de las características descritas en esta memoria descriptiva (incluidas las reivindicaciones, el resumen y los dibujos adjuntos) o a cualquiera nuevo, o cualquier combinación nueva, de los pasos de cualquier método o proceso así descrito.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una composición generadora de hidrógeno que comprende hidruro cálcico asociado con un material de matriz, donde dicho hidruro cálcico constituye al menos un 50% en peso de las sustancias activas totales en dicha composición generadora de hidrógeno que se disponen para que liberen hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua, donde dicha composición generadora de hidrógeno incluye más de un 17% en peso de hidruro cálcico.
- 10 2. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho hidruro cálcico se dispersa en dicho material de matriz y dicho material de matriz tiene una permeabilidad al vapor de agua superior a 0.2 g·mm/m²·día medida con el procedimiento E del procedimiento de la ASTM E96 a 38 °C y una humedad relativa de un 90%.
- 15 3. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1 o la reivindicación 2, donde dicho hidruro cálcico comprende un polvo con un tamaño mediano de partícula de aproximadamente 0.5 µm a aproximadamente 500 µm.
- 20 4. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde la relación definida como la suma de % en peso del material de matriz dividida entre el % en peso de hidruro cálcico es al menos 2.
- 25 5. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, que incluye al menos un 60% en peso de polímeros orgánicos.
- 30 6. Una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, donde dicho material de matriz es un polímero orgánico seleccionado a partir de homopolímeros poliolefinicos, copolímeros de etileno y polietileno, copolímeros de propileno y polipropileno, copolímeros de butileno, polímeros y copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímeros de estireno-etileno-butileno-estireno, polímeros y copolímeros de estireno y poliestireno, poliésteres, poliuretanos, copolímeros de éster (met)acrílico y nailon 6.
- 35 7. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho hidruro cálcico constituye al menos un 90% en peso de las sustancias activas totales en dicha composición generadora de hidrógeno que se disponen para que liberen hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua.
- 40 8. Una composición de acuerdo con la reivindicación 1, donde dicho hidruro cálcico representa más de un 98% en peso de la o las sustancias activas en dicha composición que se disponen para que liberen hidrógeno molecular como resultado del contacto con el agua.
9. Un método para preparar una composición de acuerdo con cualquier reivindicación precedente, comprendiendo el método poner en contacto hidruro cálcico y un material de matriz.
10. Un método de acuerdo con la reivindicación 9, donde el hidruro cálcico se predispersa en un medio portador antes de mezclarlo con el material de matriz.
11. Un envase que contiene una composición generadora de hidrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde el envase se dispone para que restrinja el paso de humedad al hidruro cálcico de la composición.
12. Un recipiente que comprende una composición generadora de hidrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.
13. Un recipiente de acuerdo con la reivindicación 12, que incluye un medio de control para controlar el paso de humedad al medio generador de hidrógeno, donde dicho medio de control se dispone para que controle el paso de humedad de modo que reduzca la tasa de generación de hidrógeno por parte de dicho medio generador de hidrógeno en comparación con la tasa en ausencia de dicho medio de control.
14. Un cierre para el recipiente, comprendiendo dicho cierre una composición generadora de hidrógeno de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

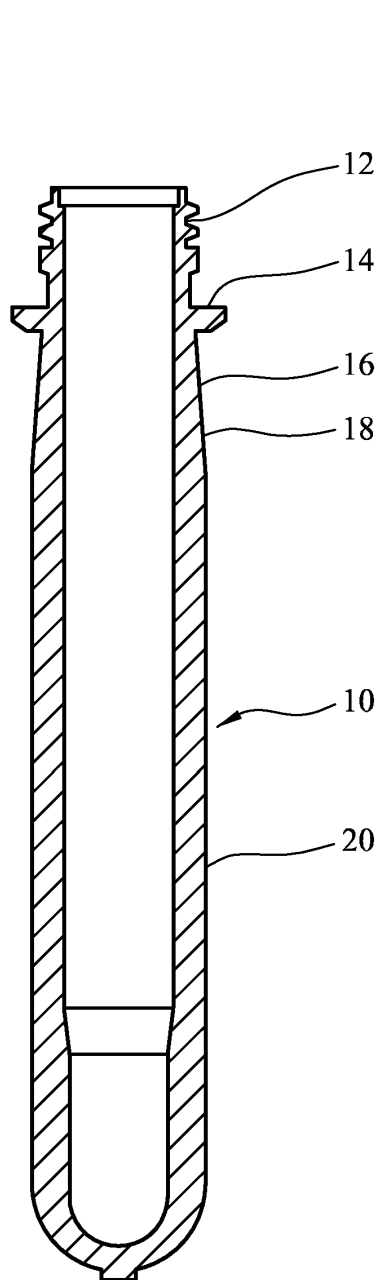


FIG. 1

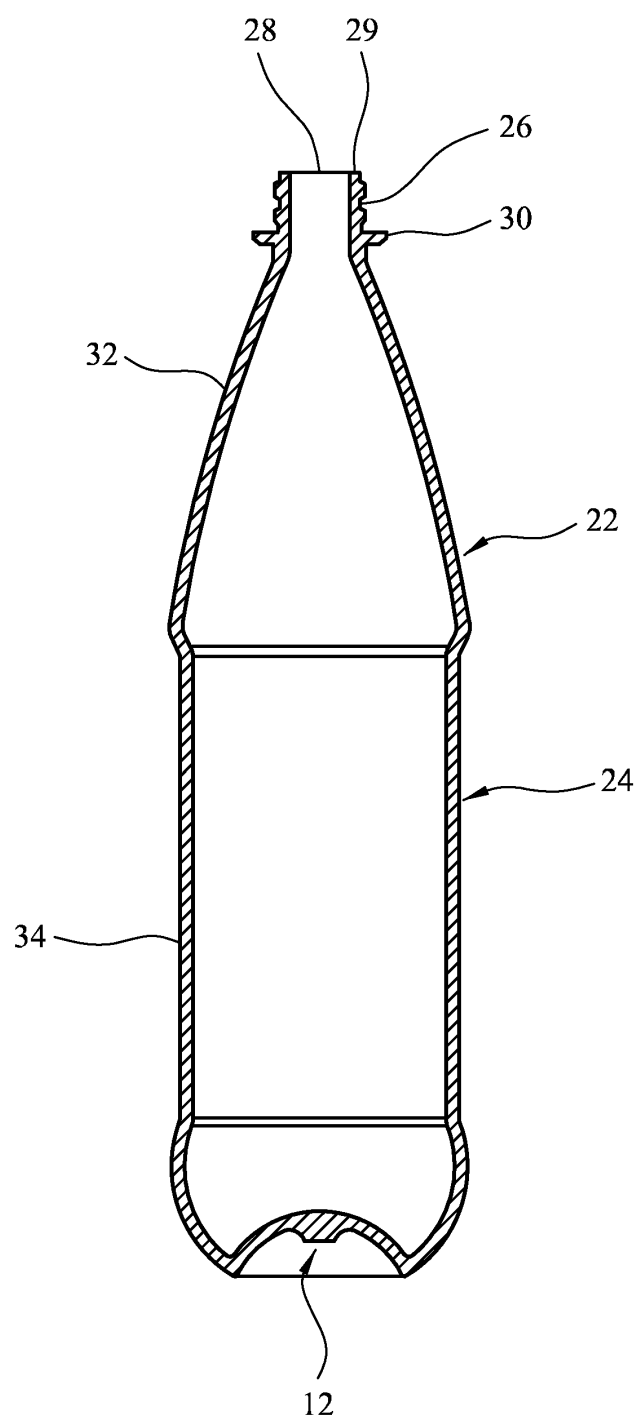


FIG. 2

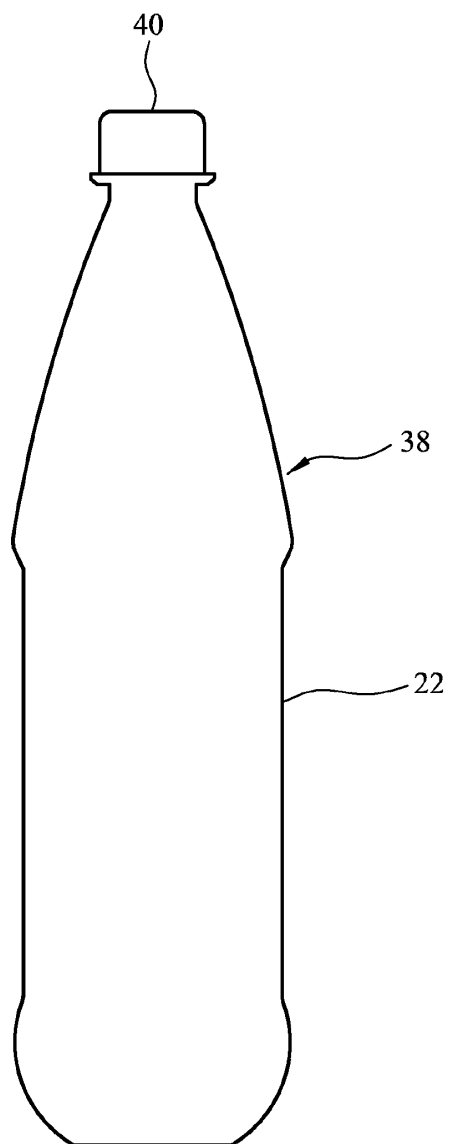


FIG. 3

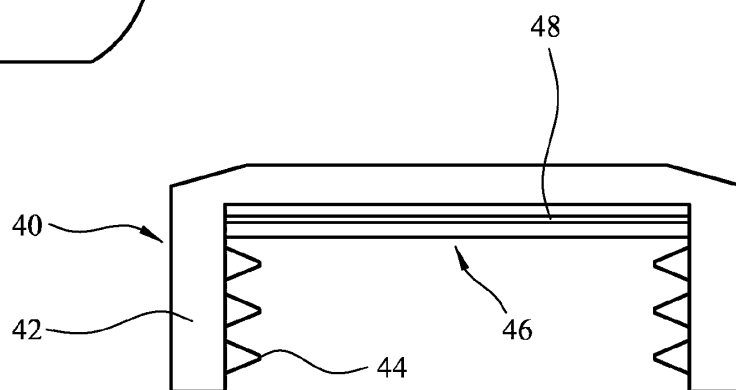


FIG. 4