

(11) Número de Publicação: **PT 2417037 E**

(51) Classificação Internacional:
B65D 51/24 (2013.01) **B65D 81/26** (2013.01)

(12) FASCÍCULO DE PATENTE DE INVENÇÃO

(22) Data de pedido: **2010.04.08**

(30) Prioridade(s): **2009.04.09 US 167923 P**

(43) Data de publicação do pedido: **2012.02.15**

(45) Data e BPI da concessão: **2013.06.05**
166/2013

(73) Titular(es):

COLORMATRIX HOLDINGS, INC.
CORPORATION SERVICE COMPANY 2711
CENTERVILLE ROAD SUITE 400 WILMINGTON,
DE 19808 **US**

(72) Inventor(es):

RONALD JAMES VALUS	US
ADRIAN CARMICHAEL	GB
ANDREW STUART OVEREND	GB
MARK RULE	US
CHRISTINE LEEMING	GB

(74) Mandatário:

NUNO MIGUEL OLIVEIRA LOURENÇO
RUA CASTILHO, Nº 50 - 9º 1269-163 LISBOA **PT**

(54) Epígrafe: **RECIPIENTE, SUA MONTAGEM E MÉTODO DE FABRICO**

(57) Resumo:

UMA TAMPA (40) INCLUI UM CORPO (42) COM UMA PORÇÃO ROSCADA (44) PARA ENVOLVER A TAMPA COM UM RECIPIENTE, POR EXEMPLO UMA GARRAFA. PARA DENTRO DA PORÇÃO (44) ESTÁ UM REVESTIMENTO (46) COMPREENDENDO UM DISPOSITIVO GERADOR DE HIDROGÉNIO, EM QUE O REVESTIMENTO INCLUI UMA CAMADA (48) QUE INCORPORA UM HIDRETO DISPERSO NUMA MATRIZ POLIMÉRICA E, EM LADOS OPOSTOS DA CAMADA (48), ESTÃO DISPOSTAS CAMADAS DE PET (50, 52). A CAMADA (50) ESTÁ DISPOSTA PARA ATUAR COMO UMA CAMADA DE CONTROLO PARA CONTROLAR A TAXA DE PASSAGEM DO VAPOR DE ÁGUA DA BEBIDA NO RECIPIENTE PARA A CAMADA CONTENDO HIDRETO (48) E DESSE MODO CONTROLAR A GERAÇÃO DE HIDROGÉNIO PELO DISPOSITIVO GERADOR DE HIDROGÉNIO. EM USO, O VAPOR DE ÁGUA PASSA ATRAVÉS DA CAMADA (50) E CONTACTA COM O HIDRETO ASSOCIADO À CAMADA (48) O QUE RESULTA NA PRODUÇÃO DE HIDROGÉNIO MOLECULAR QUE SE COMBINA COM OXIGÉNIO QUE POSSA TER ENTRADO NUM RECIPIENTE COM O QUAL A TAMPA (40) ESTÁ ASSOCIADA. CONSEQUENTEMENTE, UMA REAÇÃO ENTRE O HIDROGÉNIO E O OXIGÉNIO TEM LUGAR, CATALISADA POR UM CATALISADOR ASSOCIADO AO RECIPIENTE PARA DESSE MODO REMOVER O OXIGÉNIO.

RESUMO

"RECIPIENTE, SUA MONTAGEM E MÉTODO DE FABRICO"

Uma tampa (40) inclui um corpo (42) com uma porção roscada (44) para envolver a tampa com um recipiente, por exemplo uma garrafa. Para dentro da porção (44) está um revestimento (46) compreendendo um dispositivo gerador de hidrogénio, em que o revestimento inclui uma camada (48) que incorpora um hidreto disperso numa matriz polimérica e, em lados opostos da camada (48), estão dispostas camadas de PET (50, 52). A camada (50) está disposta para atuar como uma camada de controlo para controlar a taxa de passagem do vapor de água da bebida no recipiente para a camada contendo hidreto (48) e desse modo controlar a geração de hidrogénio pelo dispositivo gerador de hidrogénio. Em uso, o vapor de água passa através da camada (50) e contacta com o hidreto associado à camada (48) o que resulta na produção de hidrogénio molecular que se combina com oxigénio que possa ter entrado num recipiente com o qual a tampa (40) está associada. Consequentemente, uma reação entre o hidrogénio e o oxigénio tem lugar, catalisada por um catalisador associado ao recipiente para desse modo remover o oxigénio.

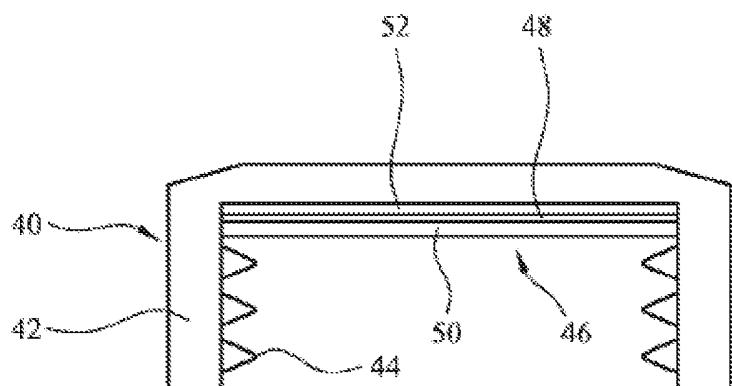


FIG. 4

DESCRIÇÃO

"RECIPIENTE, SUA MONTAGEM E MÉTODO DE FABRICO"

Esta invenção relaciona-se com um recipiente de acordo com o preâmbulo da reivindicação 1, com uma montagem de acordo com o preâmbulo da reivindicação 13 e com um método de fabrico de um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

Os polímeros tais como poli(etileno tereftalato) (PET) são materiais versáteis que gozam de ampla aplicabilidade como fibras, filmes, e estruturas tridimensionais. Uma aplicação particularmente importante dos polímeros é em recipientes, especialmente para alimentos e bebidas. Esta aplicação tem visto um enorme crescimento ao longo dos últimos 20 anos, e continua a gozar de popularidade crescente. Apesar deste crescimento, os polímeros têm algumas limitações fundamentais que restringem a sua aplicabilidade. Uma tal limitação é que todos os polímeros exibem algum grau de permeabilidade ao oxigénio. A capacidade do oxigénio em permitir a passagem através de polímeros tais como PET para o interior do recipiente é uma questão significativa, particularmente para alimentos e bebidas que são degradados pela presença de até mesmo pequenas quantidades de oxigénio. Para o propósito desta divulgação, permeável significa difusão de pequenas moléculas através de uma matriz polimérica por migração por cadeias de polímero individuais, e é destinto de vazamento, que é transporte através de buracos macroscópicos ou microscópicos na estrutura de um recipiente.

Para além de alimentos e bebidas, outros produtos afetados pelo oxigénio incluem muitos fármacos e farmacêuticos, bem como um número de químicos e mesmo eletrónicos. De modo a

embalar estes produtos sensíveis ao oxigénio, os proprietários das marcas têm-se apoiado historicamente no uso de embalamento de vidro ou de metal. Mais recentemente, os proprietários das marcas têm começado a embalar os seus produtos em embalagens de plástico que incorporam ou barreiras passivas ao oxigénio e/ou removedores de oxigénio. Geralmente tem sido alcançado maior sucesso utilizando removedores de oxigénio; no entanto, os materiais removedores de oxigénio até agora têm sofrido de um número de questões. Em particular, os removedores de oxigénio utilizados até à data apoiam-se na incorporação de um material sólido oxidável na embalagem. Tecnologias utilizadas incluem oxidação do ferro (incorporado ou em saquetas ou na parede lateral da embalagem), oxidação do bissulfito de sódio, ou oxidação de um polímero oxidável (particularmente poli(butadieno) ou adipamida de m-xililenodiamina). Todas estas tecnologias sofrem de baixas taxas de reação, capacidade limitada, capacidade limitada de desencadear a reação de remoção aquando do enchimento do recipiente, formação de turvação na parede lateral da embalagem, e/ou descoloração do material de embalagem. Estes problemas têm limitado o uso de removedores de oxigénio em geral, e são especialmente significativos nas embalagens de plástico transparente (tais como PET) e/ou onde a reciclagem do plástico é considerada importante.

O documento EUA 3419400A divulga um recipiente de acordo com o preâmbulo da reivindicação 1 e uma montagem de acordo com o preâmbulo da reivindicação 13.

O número de publicação copendente WO92008/090354A1 divulga um recipiente compreendendo uma substância ativa que é incorporada no recipiente e está disposta para reagir com a humidade no recipiente para libertar hidrogénio molecular. No entanto, as substâncias ativas usadas podem reagir

demasiado rapidamente com água ou desenvolver revestimentos de óxido protetores. Para lidar com este problema, WO 92008/090354A1 dispersa a substância ativa numa matriz polimérica que se diz que permite a libertação lenta controlada do hidrogénio. No entanto, uma limitação desta abordagem é que existe uma redução significativa na taxa de geração de hidrogénio ao longo de um período de tempo de 3 meses. Portanto, para manter uma remoção do oxigénio eficaz, o sistema tem de ser desenhado tal que a taxa de geração de hidrogénio não caia abaixo da taxa crítica necessária para remover todo o oxigénio penetrante. Isto é alcançado por a taxa inicial de geração de hidrogénio estar em excesso significativo do que é requerido para remover o oxigénio mais cedo na vida de prateleira.

Adicionalmente pode ser difícil produzir combinações de material de matriz e de substâncias ativas consistentemente e, conformemente, as taxas de libertação de hidrogénio podem variar involuntariamente entre lotes das combinações. Em algumas circunstâncias, pode ser difícil alcançar uma taxa de libertação desejada em combinação com uma vida de prateleira desejada e acomodar a combinação de material de matriz/substância ativa discretamente num recipiente, por exemplo numa sua tampa. Em tais circunstâncias, é necessário usar uma matriz geradora de hidrogénio contendo elevados níveis de substância ativa (por exemplo até 50% de ativo gerador de hidrogénio) mas, em tais circunstâncias, a taxa de libertação do hidrogénio seria demasiado elevada.

Esta invenção baseia-se na descoberta de que pela separação de um material gerador de hidrogénio da fonte de vapor de água usando um meio de controlo, pode ser produzida uma construção que tenha uma taxa reduzida de mudança da taxa de geração de hidrogénio com o tempo. Portanto, o uso de um meio de controlo pode aumentar a eficácia do sistema e pode

ser usado ou para aumentar a vida de prateleira ou para baixar o nível ativo do material gerador de hidrogénio (e custo associado) necessário para alcançar a vida de prateleira desejada.

É um objeto da presente invenção lidar com problemas associados à remoção de oxigénio.

De acordo com um primeiro aspeto da invenção, é proporcionado um recipiente de acordo com a reivindicação 1.

O referido meio de controlo está preferencialmente disposto para controlar a passagem da humidade adequadamente de modo a reduzir a taxa de geração de hidrogénio pelo referido meio gerador de hidrogénio em comparação com a taxa na ausência do referido meio de controlo. Neste caso, o meio de controlo define adequadamente o passo de determinação da taxa para a passagem da humidade para o material ativo do meio gerador de hidrogénio, ao invés de o passo de determinação da taxa ser definido por outras características do meio gerador de hidrogénio, por exemplo as propriedades de um material de matriz doravante descrito com o qual o material ativo possa estar associado.

A comparação das taxas como supracitado pode ser prontamente feita simplesmente pelo proporcionar de dois recipientes que sejam idênticos exceto que um inclui um meio de controlo como descrito e um não inclui um tal meio de controlo.

O proporcionar de um meio de controlo como descrito introduz flexibilidade substancial que permite o controlo da taxa de produção de hidrogénio pelo meio gerador de hidrogénio e ajuste do tempo ao longo do qual é gerado

hidrogénio, o que determina a vida de prateleira do recipiente. Por exemplo, para alcançar uma longa vida de prateleira, uma quantidade relativamente grande de material ativo pode estar associada a uma matriz e pelo controlo da passagem da humidade para o meio gerador de hidrogénio, a taxa de geração de hidrogénio é controlada tal como o é a taxa de consumo do material ativo. Em contraste, na ausência do meio de controlo, a quantidade relativamente grande de material ativo produziria hidrogénio a uma taxa mais rápida e seria consumido mais rapidamente significando que a vida de prateleira do recipiente seria menor.

O referido meio de controlo está preferencialmente disposto para controlar uma primeira razão de evolução, em que a primeira razão de evolução é definida como:

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um período inicial seleccionado de 5 dias.

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um segundo período de 5 dias começando 85 dias após o final do período inicial selecionado

A referida primeira razão de evolução é adequadamente menor do que 4, preferencialmente menor do que 3, mais preferencialmente menor do que 2. A razão é adequadamente maior do que 0,5, preferencialmente maior do que 0,8, e mais preferencialmente 1 ou maior.

O referido período inicial selecionado de 5 dias pode ser dentro de 45 dias; adequadamente dentro de 30 dias, 15 dias, 10 dias ou 5 dias a partir do enchimento do recipiente, por exemplo com uma bebida.

O referido meio de controlo está preferencialmente disposto para controlar uma segunda razão de evolução, em que a segunda razão de evolução é definida como:

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um período inicial selecionado de 5 dias

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um segundo período de 5 dias
começando 180 dias após o final do período inicial selecionado

A referida segunda razão de evolução é adequadamente menor do que 4, preferencialmente menor do que 3, mais preferencialmente menor do que 2. A razão é adequadamente maior do que 0,5, preferencialmente maior do que 0,8, e mais preferencialmente 1 ou maior.

O referido meio de controlo é preferencialmente disposto para controlar uma terceira razão de evolução, em que a terceira razão de evolução é definida como:

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um período inicial selecionado de 5 dias

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um segundo período de 5 dias
começando 270 dias após o final do período inicial selecionado

A referida segunda razão de evolução é adequadamente menor do que 4, preferencialmente menor do que 3, mais preferencialmente menor do que 2. A razão é adequadamente maior do que 0,5, preferencialmente maior do que 0,8, e mais preferencialmente 1 ou maior.

Ambas as primeira e segunda razões de evolução podem aplicar-se. Preferencialmente aplicam-se a primeira, a segunda e a terceira razões de evolução.

Adequadamente, a única via para a passagem da humidade para o meio gerador de hidrogénio é através do referido meio de controlo. O referido meio de controlo define preferencialmente uma barreira ininterrupta entre o meio gerador de hidrogénio e uma fonte de humidade no recipiente.

A não ser que indicado de outro modo, a permeabilidade à água descrita aqui é medida usando o procedimento E96 Procedimento E da ASTM (*American Society for Testing Materials Annual Books of Standards*) a 38°C e humidade relativa de 90%.

O referido meio gerador de hidrogénio comprehende uma matriz com a qual o referido material ativo está associado, por exemplo embebido ou preferencialmente disperso. A referida matriz pode compreender um material de matriz, por exemplo um material de matriz polimérico, selecionado com base na solubilidade da humidade na parte restante do polímero e o qual é adequadamente quimicamente inerte em relação ao material ativo. Materiais de matriz adequados têm uma permeabilidade ao vapor de água de mais do que 0,2 g.mm/m².dia, adequadamente mais do que 0,4 g.mm/m².dia, preferencialmente mais do que 0,6 g.mm/m².dia, mais preferencialmente mais do que 0,8 g.mm/m².dia, e especialmente mais do que 1,0 g.mm/m².dia. O referido material de matriz pode compreender uma combinação compreendendo, por exemplo, pelo menos dois materiais poliméricos.

A permeabilidade ao vapor de água pode ser menor do que 5 g.mm/m².dia, menor do que 4 g.mm/m².dia ou menor do que 3 g.mm/m².dia. Materiais de matriz poliméricos adequados incluem mas não estão limitados a acetato de etileno vinilo, copolímeros de estireno-etileno-butíleno (SEBS), Náilon 6, estireno, copolímeros de estireno-acrilato, polibutileno tereftalato, polietileno, polipropileno.

Um referido meio de controlo é adequadamente selecionado tal que defina o passo de determinação da taxa para a passagem da humidade, por exemplo, vapor de água, do recipiente para o material ativo. Adequadamente, portanto,

a taxa de passagem da humidade através do meio de controlo, na direção do meio gerador de hidrogénio, é mais lenta do que a taxa de passagem de água através do meio gerador de hidrogénio (e.g. através de um seu material de matriz como descrito abaixo).

Preferencialmente, para alcançar o supracitado, a razão da permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) do meio de controlo em relação à permeabilidade ao vapor de água da matriz é 1 ou menor, preferencialmente 0,75 ou menor, mais preferencialmente 0,5 ou menor.

Preferencialmente, o referido meio de controlo compreende um material, por exemplo um material polimérico, que tenha uma permeabilidade ao vapor de água ($\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$) que seja menor do que a permeabilidade ao vapor de água do referido material de matriz (preferencialmente um referido material de matriz polimérico presente na maior quantidade se mais do que um material de matriz polimérico for incluído na referida matriz) do referido meio gerador de hidrogénio. A razão da permeabilidade ao vapor de água do material, por exemplo material polimérico, do referido meio de controlo em relação à permeabilidade ao vapor de água de um referido material de matriz (preferencialmente um referido material de matriz polimérico presente na maior quantidade se mais do que um material de matriz polimérico for incluído na referida matriz) do referido meio gerador de hidrogénio pode ser 1 ou menor, preferencialmente 0,75 ou menor, mais preferencialmente 0,5 ou menor.

O referido meio de controlo pode compreender uma camada de material, por exemplo material polimérico, tendo uma permeabilidade ao vapor de água de menos do que 2,0 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$, adequadamente menos do que 1,5 $\text{g} \cdot \text{mm}/\text{m}^2 \cdot \text{dia}$,

preferencialmente menos do que 0,8 g.mm/m².dia, mais preferencialmente menos do que 0,4 g.mm/m².dia.

O referido meio de controlo pode compreender uma camada de material polimérico selecionado de HDPE, PP, LDPE, PET, EVA, SEBS e Náilon (e.g. Náilon-6).

O referido meio de controlo pode compreender uma camada de material, por exemplo material polimérico, tendo uma espessura de pelo menos 0,010 mm, preferencialmente pelo menos 0,025 mm, mais preferencialmente pelo menos 0,045 mm. A espessura pode ser menor do que 0,5 mm, 0,2 mm ou 0,1 mm.

Podem ser usados vários meios para definir o meio de controlo para controlo da passagem da humidade. Numa forma de realização, o referido meio de controlo pode compreender uma única camada de material (e.g. material em folha) que está adequadamente posicionada entre o referido meio gerador de hidrogénio e uma fonte de humidade no recipiente. A referida única camada de material compreende adequadamente um material polimérico, como supracitado.

A camada única pode ter uma espessura de pelo menos 0,010 mm, preferencialmente pelo menos 0,025 mm, mais preferencialmente pelo menos 0,045 mm. A espessura pode ser menor do que 0,5 mm, 0,2 mm ou 0,1 mm.

O material, por exemplo material polimérico, do meio de controlo é adequadamente permeável ao hidrogénio e ao vapor de água. Preferencialmente é impermeável aos produtos secundários do meio gerador de hidrogénio que poderiam migrar para o recipiente.

A cristalinidade do material polimérico pode ter um impacto na permeação da humidade. Isto pode ser entendido olhando para a equação da cristalinidade onde:

$$\frac{P}{P_0} = \frac{(1-c)}{(1+c/2)}$$

onde P = permeação do polímero cristalino, P_0 = permeação do polímero amorfo e c = cristalinidade da fração de volume.

Onde o material polimérico compreende PET, a orientação das cadeias do polímero pode ter um impacto na permeação, ao passo que para outros materiais poliméricos, por exemplo, poliolefinas, a permeação é independente da orientação da cadeia.

Noutra forma de realização, o referido meio de controlo pode compreender uma pluralidade de camadas que estão adequadamente justapostas por exemplo tal que elas façam contacto face a face. As camadas podem estar fixas, por exemplo laminadas, uma à outra tal que, em conjunto, definam um meio de controlo unitário, compreendendo não obstante uma pluralidade de camadas. A pluralidade de camadas está adequadamente posicionada entre o referido meio gerador de hidrogénio e uma fonte de humidade no recipiente. Preferencialmente, a taxa de passagem do vapor de água através de pelo menos uma das camadas é mais lenta do que a taxa de passagem do vapor de água através da matriz do meio gerador de hidrogénio.

A permeabilidade ao vapor de água de um meio de controlo compreendendo uma pluralidade de camadas pode ser calculada usando a seguinte equação:

$$\rho_T = \frac{L_T}{(L_1/P_1) + (L_2/P_2) + \dots + (L_n/P_n)}$$

Onde:

P_T = permeabilidade total

P_{A-n} = permeabilidade das camadas individuais

L_T = espessura total do laminado

L_{A-n} = espessura das camadas individuais

A referida pluralidade de camadas pode em conjunto ter uma espessura de pelo menos 0,010 mm, preferencialmente pelo menos 0,030 mm, especialmente pelo menos 0,045 mm. Em alguns casos, particularmente em que a pluralidade de camadas inclui uma camada compressível, a espessura pode ser maior do que 0,1 mm, maior do que 0,3 mm ou mesmo maior do que 0,5 mm. A referida espessura da referida pluralidade de camadas pode ser menor do que 1 mm, adequadamente menor do que 0,7 mm. Numa forma de realização em que não está incluída uma camada compressível, a referida espessura pode ser menor do que 0,2 mm, preferencialmente menor do que 0,1 mm.

Quando o referido meio de controlo inclui uma pluralidade de camadas, as camadas podem estar dispostas para proporcionar uma gama de diferentes propriedades. Por exemplo, uma camada exposta que esteja disposta para contactar por exemplo com um alongamento de um recipiente, em uso, pode ter propriedades de superfície que sejam tais de modo a modificar o torque de abertura de uma tampa incorporando o meio de controlo. Igualmente, o meio de

controlo pode incluir camadas apostas para ligar as camadas umas às outras. Além do mais, uma camada de espuma pode ser proporcionada para ajustar a compressibilidade do meio de controlo.

A referida pluralidade de camadas pode incluir qualquer um dos materiais poliméricos descritos acima para a referida camada única.

O referido meio de controlo, quer compreendendo uma camada única ou uma pluralidade de camadas, pode ser hidroscópico para encorajar que na humidade permeie; ou pode ter uma superfície repelente da água, por exemplo proporcionada por revestimento com uma resina de silicone ou um clorocarbono. O meio de controlo poderia ser permeável ao vapor de água, ao oxigénio e ao hidrogénio.

O meio gerador de hidrogénio pode estar disposto para libertar lentamente o hidrogénio molecular no interior do recipiente ao longo de um período de tempo prolongado. Na presença de um catalisador adequado, o hidrogénio molecular irá reagir com qualquer oxigénio presente no interior do recipiente ou na parede do recipiente. Preferencialmente, a taxa de libertação do oxigénio é ajustada para corresponder à taxa de penetração do oxigénio no recipiente. Adicionalmente é preferencial que exista uma libertação inicial relativamente rápida de hidrogénio, seguida de uma libertação contínua lenta ao longo de um período de meses ou mesmo anos. Além do mais, é preferencial que a libertação substancial do hidrogénio comece de forma confiável somente quando a embalagem está cheia. Finalmente é preferencial que a substância libertando hidrogénio não adultere os conteúdos do recipiente.

O recipiente inclui adequadamente um catalisador para catálise de uma reação entre o referido hidrogénio molecular e o oxigénio molecular. Como resultado, o oxigénio molecular no referido recipiente, por exemplo que passe para o referido recipiente através de uma sua parede, pode ser removido, com água como um produto secundário.

Para propósitos desta divulgação, um recipiente contém qualquer embalagem que rodeie um produto e que não contenha nenhuns buracos microscópicos ou macroscópicos intencionais que proporcionem transporte de pequenas moléculas entre o interior e o exterior da embalagem. O referido recipiente compreende opcionalmente uma tampa. Para propósitos desta divulgação, um catalisador inclui qualquer substância que catalise ou promova uma reação entre o hidrogénio molecular e o oxigénio molecular.

O recipiente pode incluir uma parede lateral construída a partir de uma composição que inclui um primeiro componente de resina de polímero e um segundo componente compreendendo um catalisador capaz de catalisar uma reação entre o hidrogénio molecular e o oxigénio molecular. O meio gerador de hidrogénio está preferencialmente localizado dentro do recipiente ou próximo de uma superfície interior do recipiente. O meio gerador de hidrogénio está preferencialmente localizado numa ou sobre uma tampa do referido recipiente.

Quando o meio gerador de hidrogénio inclui um material de matriz com o qual o referido material ativo está associado, a razão do peso do material ativo em relação ao material de matriz pode ser pelo menos 0,01, preferencialmente pelo menos 0,02. Preferencialmente, a matriz é uma matriz polimérica e o referido material ativo está disperso nela. Em geral, uma vez um material ativo disperso num polímero,

a taxa de libertação do hidrogénio está limitada pela taxa de permeação da água na matriz polimérica e/ou pela solubilidade da água na matriz escolhida. Assim sendo, a seleção dos materiais poliméricos baseada na permeabilidade à ou solubilidade da água no polímero permite que se controle a taxa de libertação do hidrogénio molecular dos materiais ativos. No entanto, pela seleção do meio de controlo apropriado, o passo de determinação da taxa para a libertação do hidrogénio pode ser determinado pelas propriedades do referido meio de controlo, como descrito aqui.

A matriz polimérica pode incluir pelo menos 1% p de material ativo, preferencialmente pelo menos 2% p. A matriz polimérica pode incluir menos do que 70% p de material ativo. Adequadamente, a matriz polimérica inclui 1-60% p, preferencialmente 2-40% p de material ativo, mais preferencialmente 4-30% p de material ativo. O balanço de material na matriz polimérica pode predominantemente compreender um referido material polimérico.

O referido material ativo pode compreender um metal e/ou hidreto. Um referido metal pode ser selecionado de sódio, lítio, potássio, magnésio, zinco ou alumínio. Um hidreto pode ser inorgânico, por exemplo pode compreender um hidreto ou boroidreto de metal; ou pode ser orgânico.

Materiais ativos adequados para a libertação do hidrogénio molecular como resultado do contacto com a água incluem mas não estão limitados a: metal de sódio, metal de lítio, metal de potássio, hidreto de sódio, hidreto de lítio, hidreto de potássio, hidreto de cálcio, hidreto de magnésio, boroidreto de sódio, e boroidreto de lítio. Enquanto num estado livre, todas estas substâncias reagem muito rapidamente com a água; no entanto, uma vez embebidas

numa matriz polimérica, a taxa de reação procede com uma meia-vida medida em semanas a meses.

Outras substâncias ativas podem incluir hidretos orgânicos tais como disiloxano de tetrametilo e hidreto de estanho e trimetilo, bem como metais tais como magnésio, zinco, ou alumínio. Onde a taxa de reação entre o material ativo e a água é muito lenta, a adição de catalisadores e/ou agentes de hidrólise estão explicitamente contemplados. Por exemplo, a taxa de hidrólise dos hidretos de silicone pode ser intensificada pelo uso de iões hidróxido ou fluoreto, sais de metal de transição, ou catalisadores de metal nobre.

É também contemplado que o material ativo pode ser também a matriz polimérica. Por exemplo, hidretos de silicone poliméricos tais como poli(metiloidro)siloxano proporcionam quer uma matriz polimérica, quer uma substância ativa capaz de libertar o hidrogénio molecular quando em contacto com a humidade.

O meio gerador de hidrogénio, por exemplo material ativo, pode estar associado a um recipiente numa variedade de maneiras. Onde o recipiente inclui uma parte removível, por exemplo uma tampa, ele pode estar convenientemente associado à tampa. Uma tampa pode estar amovivelmente fixa ao corpo de um recipiente tal que possa ser removida e substituída, por exemplo estando roscada; ou pode estar disposta para ser removida mas não substituída, por exemplo compreendendo um filme que esteja aderente ao corpo de um recipiente. Neste último caso, a tampa pode compreender um filme compreendendo um material "de cobertura" flexível como descrito doravante. Numa forma de realização, um recipiente pode incluir quer uma tampa de filme que possa proporcionar uma selagem assética para o recipiente, quer

uma tampa amovivelmente fixa, ambas as quais podem independentemente incluir meio gerador de hidrogénio. Após remoção inicial quer da tampa amovivelmente fixa, quer da tampa de filme, a tampa amovivelmente fixa pode ser substituída e pode gerar hidrogénio e portanto melhorar a vida de armazenamento dos conteúdos do recipiente.

Quando ocorre geração de hidrogénio por reação da substância ativa com água, o início da geração substancial de hidrogénio ocorrerá somente quando o gerador de hidrogénio estiver colocado num ambiente contendo humidade tal como aquele encontrado na maioria dos alimentos e das bebidas sensíveis ao oxigénio. Assim sendo, o início da geração de hidrogénio irá geralmente coincidir com o enchimento do recipiente e/ou colocação do gerador de hidrogénio no ou próximo do interior do recipiente. De modo a evitar ou minimizar a geração de hidrogénio antes deste momento, é suficiente minimizar o contacto do gerador de hidrogénio com a humidade. Ao contrário da exclusão do oxigénio molecular, a exclusão da humidade é prontamente alcançada por um número de métodos, incluindo mas não se limitando o embalamento do gerador de hidrogénio e/ou das estruturas contendo o gerador de hidrogénio em folha de metal, plástico metalizado, ou sacos de poliolefina. Por exemplo, o embalamento restante de tampas contendo meio gerador de hidrogénio em sacos de polietileno selados é uma forma conveniente de limitar a geração do hidrogénio antes da colocação das tampas individuais em recipientes. Outro método para limitar o contacto do gerador de hidrogénio com a humidade antes da colocação das tampas individuais em recipientes é colocar um ou mais dessecantes dentro da embalagem com as tampas.

Enquanto em formas de realização preferenciais, a fonte de humidade no recipiente para início da geração de hidrogénio

é um alimento ou bebida contido no recipiente, outras fontes de humidade estão contempladas. Por exemplo, um meio gerador de humidade separado do alimento ou da bebida pode estar associado ao recipiente. Um tal meio gerador de humidade comprehende adequadamente um elevado nível de humidade. Pode compreender um hidrogel que esteja associado ao e/ou seja parte do recipiente ou outro componente dentro do recipiente (e.g. um sal hidratado) que liberte humidade na secagem ou em resposta a outros estímulos, aquecimento, exposição a radiação visível ou UV, mudanças de pressão, radiação de micro-ondas, pH, campo elétrico, magnético, ultrassons, etc.

A seleção de substâncias ativas adequadas para incorporação numa matriz polimérica pode ser baseada num número de critérios, incluindo mas não se limitando a custo por quilograma, gramas de H₂ geradas por grama de substância ativa, estabilidade térmica e oxidativa da substância ativa, toxicidade percebida do material e os seus produtos secundários da reação, e facilidade de manuseamento antes da incorporação numa matriz polimérica. Das substâncias ativas adequadas, o boroidreto de sódio é exemplar porque está comercialmente disponível, é termicamente estável, de custo relativamente baixo, tem um baixo peso molecular equivalente, e produz produtos secundários inócuos (metaborato de sódio).

Porque uma vez liberta, o hidrogénio molecular irá rapidamente dispersar-se através do interior do recipiente e permear através de todas as porções permeáveis das paredes do recipiente, a localização do meio gerador de hidrogénio (e.g. matriz polimérica contendo substância ativa) dentro do recipiente não é crítica. Em geral, no entanto, é desejável localizar o meio gerador de hidrogénio no interior do recipiente de modo a maximizar a quantidade

de hidrogénio que está disponível para remoção do oxigénio e minimizar a quantidade de gerador de hidrogénio requerida para obter o grau desejado de remoção de oxigénio. Dentro do recipiente, é geralmente preferencial localizar o meio gerador de hidrogénio numa porção opaca do recipiente. Por exemplo, num recipiente de bebida feito de PET transparente, a localização do meio gerador de hidrogénio dentro da tampa do recipiente é preferencial. É também geralmente preferencial localizar o gerador de hidrogénio atrás de um referido meio de controlo do tipo descrito.

Numa forma de realização, o gerador de hidrogénio pode estar incorporado num filme que seja parte de um recipiente e esteja disposto para ser removido (e adequadamente não substituído) para permitir o acesso aos conteúdos do recipiente. O filme pode compreender um laminado. Ele pode incluir uma camada que seja substancialmente impermeável ao oxigénio por exemplo uma camada de metal tal como uma camada de alumínio. O filme pode incluir uma camada geradora de hidrogénio que inclua um referido meio gerador de hidrogénio. A distância entre a camada geradora de hidrogénio e os conteúdos do recipiente é preferencialmente menor do que a distância entre uma referida camada impermeável do filme e os conteúdos do recipiente. O filme pode incluir uma camada que defina o referido meio de controlo, em que a distância entre a camada que define o referido meio de controlo e os conteúdos do recipiente é menor do que a distância entre a camada geradora de hidrogénio e os conteúdos do recipiente. O filme pode ser uma folha de cobertura que está aderente ao corpo de um recipiente para definir um recipiente.

Porque o hidrogénio gerado irá permear através das paredes do recipiente, a quantidade de hidrogénio presente dentro do recipiente em qualquer momento é mínima. Além disso,

quanto mais rápido o hidrogénio for gerado, mais rápido irá permear; consequentemente aumentos significativos na taxa de geração de hidrogénio (de, por exemplo, temperaturas de armazenamento do recipiente aumentadas) irão resultar somente em aumentos modestos na concentração de hidrogénio dentro do recipiente. Porque a permeabilidade do hidrogénio através de um polímero é muito maior do que a permeabilidade de oxigénio, a quantidade de hidrogénio no espaço livre do recipiente não necessita de exceder 4 volumes em percentagem, o que está abaixo do limite de inflamabilidade para o hidrogénio no ar. Além do mais, a solubilidade de hidrogénio nos alimentos ou nas bebidas é baixa; consequentemente em qualquer momento a maioria do hidrogénio no recipiente estará no espaço livre do recipiente. Consequentemente, a quantidade de hidrogénio que pode estar presente dentro de um recipiente pode ser muito pequena. Por exemplo, para um recipiente PET de bebidas de 500 mL com um volume de espaço livre de 30 mililitros e uma taxa de penetração de O₂ de 0,05 cc/embalagem-dia, menos do que cerca de 1 cc de hidrogénio é necessário dentro do recipiente de modo a que a taxa de permeação de H₂ seja maior do que a taxa de penetração do oxigénio. Adicionalmente, a taxa de geração de H₂ necessitaria de ser somente cerca de 0,1-0,2 cc/dia de modo a que hidrogénio suficiente seja gerado numa base contínua para reagir com a maioria do ou todo o oxigénio penetrante.

Porque somente pequenas quantidades de hidrogénio necessitam de estar presentes dentro do recipiente de modo a alcançar elevados níveis de remoção de oxigénio, a expansão e contração do recipiente ao longo do tempo devido à presença (ou perda) de hidrogénio são mínimas. Consequentemente, esta tecnologia é prontamente aplicável a recipientes quer rígidos, quer flexíveis.

De modo a facilitar a reação entre o hidrogénio molecular e o oxigénio molecular, é desejado um catalisador. Um grande número de catalisadores é conhecido para catalisar a reação do hidrogénio com o oxigénio, incluindo muitos metais de transição, boretos de metal (tais como boreto de níquel), carbonetos de metal (tais como carboneto de titânio), nitretos de metal (tais como nitreto de titânio), e sais e complexos de metal de transição. Destes, metais do Grupo VIII são particularmente eficazes. Dos metais do grupo VIII, paládio e platina são especialmente preferenciais devido à sua baixa toxicidade e eficiência extrema na catálise da conversão do hidrogénio e do oxigénio em água com pouca ou nenhuma formação de produtos secundários. O catalisador é preferencialmente um catalisador redox.

De modo a maximizar a eficiência da reação de remoção do oxigénio, é preferencial localizar o catalisador onde é desejada reação com oxigénio. Por exemplo, se a aplicação requer que o oxigénio seja removido antes que alcance o interior do recipiente, é desejável a incorporação do catalisador na parede lateral da embalagem. Reciprocamente, se a remoção do oxigénio já presente no recipiente é desejada, é geralmente preferencial localizar o catalisador próximo do ou no interior do recipiente. Finalmente, se ambas as funções são desejadas, o catalisador pode estar localizado quer no interior do recipiente, quer nas paredes do recipiente. Enquanto o catalisador pode estar diretamente disperso no alimento ou na bebida, é geralmente preferencial que o catalisador esteja disperso numa matriz polimérica. A dispersão do catalisador numa matriz polimérica proporciona vários benefícios, incluindo mas não se limitando a minimização da adulteração do alimento ou da bebida, minimização da reação catalisada entre hidrogénio molecular e ingredientes do alimento ou da bebida, e

facilidade de remoção e/ou reciclagem do catalisador do recipiente do alimento ou da bebida.

Uma vantagem particular da presente invenção é que devido às taxas de reação extremamente elevadas obténíveis com um número de catalisadores, podem ser requeridas quantidades muito pequenas de catalisador. Um recipiente pode incluir 0,01 ppm a 1000 ppm, adequadamente 0,01 ppm a 100 ppm, preferencialmente 0,1 ppm a 10 ppm, mais preferencialmente pelo menos 0,5 ppm de catalisador relativamente ao peso do referido recipiente (excluindo quaisquer seus conteúdos). Em formas de realização preferenciais, 5 ppm ou menos de catalisador estão incluídos. A não ser que indicado de outro modo, a referência a "ppm" refere-se a partes por milhão de partes por peso.

A pequena quantidade de catalisador necessária permite que mesmo catalisadores caros sejam económicos. Além disso, porque quantidades muito pequenas são requeridas para serem eficazes, pode existir impacto mínimo noutras propriedades da embalagem, tais como cor, turvação, e recicabilidade. Por exemplo, quando é utilizado paládio como o catalisador, concentrações menores do que cerca de 1 ppm de Pd finamente disperso podem ser suficientes para alcançar taxas aceitáveis de remoção de oxigénio. Em geral, a quantidade de catalisador requerida dependerá e pode ser determinada a partir da taxa intrínseca de catálise, do tamanho de partículas do catalisador, da espessura das paredes do recipiente, das taxas de permeação de oxigénio e hidrogénio, e do grau de remoção de oxigénio requerido.

De modo a maximizar a eficácia do catalisador, é preferencial que o catalisador esteja bem disperso. O catalisador pode ser ou homogéneo ou heterogéneo. Para catalisadores homogéneos, é preferencial que os

catalisadores estejam dissolvidos numa matriz de polímero a um nível molecular. Para catalisadores heterogéneos, é preferencial que o tamanho médio de partículas do catalisador seja menor do que 1 micron, mais preferencial que o tamanho médio de partículas do catalisador seja menor do que 100 nanómetros, e especialmente preferencial que o tamanho médio de partículas do catalisador seja menor do que 10 nanómetros. Para catalisadores heterogéneos, as partículas do catalisador podem estar em posição livre, ou estar dispersas num material de suporte tal como carbono, alumina, ou outros materiais similares.

O método de incorporação do catalisador não é crítico. Técnicas preferenciais resultam num catalisador ativo, bem disperso. O catalisador pode ser incorporado no recipiente em qualquer momento antes da, durante a, ou após a introdução da fonte de hidrogénio. O catalisador pode ser incorporado numa matriz polimérica durante a formação de polímero ou durante o processamento de fusão subsequente do polímero. Pode ser incorporado por pulverização de uma pasta ou solução do catalisador em pastilhas de polímero antes do processamento de fusão. Pode ser incorporado por injeção de uma fusão, solução, ou suspensão do catalisador em polímero pré-fundido. Pode ser também incorporado pelo fabrico de um lote principal do catalisador com polímero e depois mistura das pastilhas do lote principal com pastilhas de polímero no nível desejado antes da moldagem por injeção ou extrusão. Em recipientes em que o catalisador esteja localizado no interior do recipiente, o catalisador pode ser comisturado com a substância ativa na matriz do gerador de hidrogénio.

Numa forma de realização preferencial, o catalisador está incorporado numa parede do recipiente. Está preferencialmente associado a um, por exemplo disperso num,

polímero que defina pelo menos parte da parede do recipiente. Numa forma de realização preferencial, o catalisador está associado a material que defina pelo menos 50%, preferencialmente pelo menos 75%, mais preferencialmente pelo menos 90% da área da parede interna do recipiente.

Numa forma de realização preferencial, o catalisador está distribuído substancialmente ao longo da área inteira da parede de um recipiente, opcionalmente excluindo uma sua tampa.

Os recipientes podem ser uma construção ou de monocamada ou de multicamadas. Numa construção de multicamadas, opcionalmente uma ou mais camadas podem ser uma camada barreira. Um exemplo não limitante de materiais que podem ser incluídos na composição da camada barreira são álcoois de polietileno de covinilo (EVOH), poli(ácido glicólico), e poli(metaxilolenodiamina adipamida). Outros materiais adequados que podem ser usados como uma camada ou parte de uma ou mais camadas em recipientes ou de monocamada ou de multicamadas incluem poliéster (incluindo mas não se limitando a PET), poliéterésteres, poliésteresamidas, poliuretanos, poliimidas, poliureias, poliamidaimidas, polifenilenoóxido, resinas de fenoxi, resinas de epoxi, poliolefinas (incluindo mas não se limitando a polipropileno e polietileno), poliacrilatos, poliestireno, polivinilos (incluindo mas não se limitando a poli(cloreto de vinilo)) e suas combinações. Além do mais, revestimentos interiores e/ou exteriores vítreos (SiO_x e/ou carbono amorf) estão explicitamente contemplados como camadas barreira. Todos os polímeros acima mencionados podem estar em qualquer sua combinação desejada. Qualquer um destes e todos estes materiais podem também compreender a tampa do

recipiente. Em alguns casos, um recipiente pode compreender vidro.

Numa forma de realização preferencial, o recipiente inclui paredes definidas por poliéster, por exemplo PET e preferencialmente o catalisador está disperso no poliéster.

A forma, construção, ou aplicação dos recipientes usados na presente invenção não é crítica. Em geral, não existe limite para o tamanho ou forma dos recipientes. Por exemplo, os recipientes podem ter uma capacidade menor do que 1 mililitro ou maior do que 1000 litros. O recipiente tem preferencialmente um volume na gama de 20 mL a 100 litros, mais preferencialmente 100 mL a 5 litros. Similarmente, não existe nenhum limite particular para a espessura das paredes dos recipientes, a flexibilidade (ou rigidez) dos recipientes, ou a aplicação pretendida dos recipientes. Está expressamente contemplado que os recipientes incluem mas não estão limitados a saquetas, garrafas, frascos, sacos, bolsas, bandejas, tubos, barris, embalagens em blister ou outros recipientes similares. Além do mais, o recipiente pode estar localizado no interior de outro recipiente, ou ter um de mais recipientes localizado no interior do recipiente. Em formas de realização preferenciais, o recipiente pode ser qualquer recipiente selável (construção de plástico, de vidro, de metal ou híbrida) e pode incluir construções de bandeja única ou de multicamadas seláveis (moldadas por injeção ou termoformadas), sacos ou bolsas de multicamadas.

O referido recipiente pode estar disposto para proteger um artigo da corrosão por remoção do oxigénio de um recipiente que contenha um artigo suscetível à corrosão. O recipiente pode ser usado para proteger componentes ou dispositivos eletrónicos sensíveis.

O referido recipiente pode incluir uma parede permeável compreendendo um ou mais polímeros que tenham na ausência da qualquer remoção de oxigénio uma permeabilidade entre cerca de $6,5 \times 10^{-7}$ cm³-cm/(m²-atm-dia) e cerca de 1×10^4 cm³-cm/(m²-atm-dia).

Em geral, o gerador de hidrogénio pode ser formado em qualquer forma adequada para incorporação num recipiente. Formas específicas contempladas incluem mas não estão limitadas a pastilhas, discos, filmes, fibra, tecido urdido, tecido não urdido, e pós.

É geralmente desejável ajustar a duração de tempo em que o hidrogénio será liberto do gerador de hidrogénio para ser similar à ou maior do que a vida de prateleira desejada do produto a ser protegido da penetração de oxigénio. O ajuste da duração de tempo em que o hidrogénio será liberto pode ser feito pelo ajuste das propriedades do meio de controlo e/ou da matriz polimérica. É também desejável que se ajuste a taxa de geração de hidrogénio para que seja igual à ou de algum modo maior do que duas vezes a taxa de penetração de oxigénio, uma vez que a reacção global é $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$.

O meio gerador de hidrogénio está adequadamente disposto para gerar hidrogénio durante um período de tempo prolongado, durante pelo menos 100 dias, preferencialmente pelo menos 180 dias, mais preferencialmente pelo menos 270 dias, especialmente pelo menos 365 dias. Os períodos acima mencionados podem ser avaliados após armazenamento à temperatura ambiente (22°C) e pressão ambiente.

Pode também ser preferencial remover o oxigénio que esteja inicialmente presente no recipiente ou no alimento ou bebida. Para fazê-lo, é preferencial que o gerador de hidrogénio liberte inicialmente hidrogénio a uma taxa

intensificada. Nestes casos, é também preferencial que um catalisador esteja localizado no ou próximo do interior do recipiente.

Está expressamente contemplado que pode existir uma pluralidade de geradores de hidrogénio proporcionada, cada um com taxas de geração de hidrogénio independentemente controláveis. Pelo proporcionar de uma pluralidade de geradores de hidrogénio, a taxa de geração de hidrogénio dentro de um recipiente pode ser ajustada para ir ao encontro de qualquer perfil desejado. Igualmente, diferentes materiais ativos podem estar associados ao recipiente para geração de hidrogénio. Estes podem ser proporcionados como uma mistura aleatória numa única camada geradora de hidrogénio ou podem estar dispostos em camadas separadas. Está também contemplado que adicionalmente a proporcionar pelo menos um gerador de hidrogénio, pode ser adicionado hidrogénio molecular ao interior do recipiente aquando da selagem.

Numa forma de realização adicional, uma tampa que inclua um meio de geração de hidrogénio pode ser usada para substituir uma tampa existente de um recipiente para aumentar a taxa de geração de hidrogénio no recipiente e/ou para proporcionar um meio de remoção do oxigénio ou remoção do oxigénio intensificada no recipiente. Por exemplo, uma tal tampa pode substituir uma tampa existente que tenha e nunca teve qualquer meio de geração de hidrogénio - pode ser uma tampa inativa convencional. Isto pode proporcionar um meio para um cliente aumentar a vida de armazenamento doméstico de um produto sensível ao oxigénio. Alternativamente, uma tal tampa pode substituir uma tampa existente que inclua (ou incluía) um meio para geração de hidrogénio mas em que a taxa é menor do que ótima, por

exemplo devido à idade da tampa e/ou ao tempo em que tem estado a gerar hidrogénio.

Quando a tampa existente substituída é uma que nunca tenha tido qualquer meio de geração de hidrogénio, a referida tampa pode incorporar quer um meio de geração de hidrogénio, quer um catalisador para catálise de uma reação entre o hidrogénio molecular e o oxigénio molecular. Neste caso, a tampa pode ser adequadamente protegida antes do uso por um meio que evite ou restrinja o acesso da humidade ao gerador de hidrogénio. Tal meio pode compreender uma folha ou outro material impermeável que esteja associado à tampa e disposto para evitar a passagem da humidade para o gerador de hidrogénio.

Quando uma tampa existente é substituída, a tampa de substituição pode ser similar à tampa removida. Quando o catalisador está localizado numa parede do recipiente, a tampa pode não ter nenhum catalisador e pode incluir somente o referido meio para geração de hidrogénio. Assim sendo, neste último caso, o método pode compreender a renovação ou recarregamento da capacidade geradora de hidrogénio de um recipiente pela substituição de uma tampa existente por uma nova tampa que inclua um meio de geração de hidrogénio que esteja intensificado comparado com a tampa substituída.

O recipiente pode incluir um produto, que adequadamente inclua uma fonte de humidade. O produto pode ser para consumo humano; pode ser um alimento ou bebida, sendo esta última especialmente preferencial.

De acordo com um segundo aspeto da invenção, é proporcionado uma montagem de acordo com a reivindicação 13.

O meio gerador de hidrogénio e meio de controlo do segundo aspeto podem ter quaisquer características do meio gerador de hidrogénio e meio de controlo do primeiro aspeto.

O referido meio gerador de hidrogénio pode ser proporcionado numa primeira parte, por exemplo camada, da montagem. O referido meio de controlo pode ser proporcionado numa segunda parte, por exemplo camada, da montagem. As referidas primeira e segunda partes podem fazer contacto face a face. A referida montagem pode compreender um laminado.

A referida montagem pode ser na forma de um revestimento para uma tampa.

A referida montagem pode ser na forma de disco. A referida montagem pode ter uma secção transversal substancialmente circular.

O referido meio gerador de hidrogénio pode estar encapsulado num referido meio de controlo.

De acordo com outro aspeto, é proporcionado uma tampa para um recipiente, compreendendo a tampa uma montagem de acordo com o segundo aspeto.

A referida montagem está adequadamente disposta como um revestimento para a tampa.

De acordo com um terceiro aspeto da invenção, é proporcionado um método de fabrico de um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12.

O método comprehende preferencialmente aquecimento de pelo menos uma ou uma primeira composição compreendendo o

referido meio gerador de hidrogénio ou uma segunda composição compreendendo o referido meio de controlo e associação das duas composições quando pelo menos uma delas está a uma temperatura elevada, por exemplo a mais do que 50°C, adequadamente a mais do que 100°C.

Preferencialmente, ambas as composições estão aquecidas. Preferencialmente, as referidas primeira e segunda composições são coextrudidas, adequadamente tal que as duas composições contactem uma com a outro para produzir primeira e segunda camadas adjacentes de uma coextrusão.

O método pode compreender a encapsulação do referido meio gerador de hidrogénio no referido meio de controlo.

É proporcionado um método de fabrico de uma tampa, compreendendo o método a associação de um meio gerador de hidrogénio e um meio de controlo a material da tampa.

O material da tampa pode incluir um meio disposto para fixar a tampa ao corpo de um recipiente. Por exemplo, o material da tampa pode incluir um meio de fixação, por exemplo uma região roscada, para fixação da tampa ao corpo de um recipiente.

Adequadamente é proporcionada uma montagem de acordo com o segundo aspetto e está associada ao referido material da tampa. Onde a referida montagem compreende um revestimento para uma tampa, o método pode compreender a fixação do revestimento ao material da tampa, por exemplo numa abertura no material da tampa.

É proporcionado um método para fabrico de um recipiente, de acordo com o primeiro aspetto, compreendendo o método a

associação de um meio gerador de hidrogénio e um meio de controlo a uma parte de um recipiente.

Numa forma de realização, o referido meio gerador de hidrogénio e/ou o referido meio de controlo pode estar associado a uma tampa e a referida parte do referido recipiente pode ser o corpo de um recipiente ao qual a tampa esteja disposta para estar amovivelmente fixa.

É proporcionado o uso de um meio de controlo para controlo da passagem da humidade de uma fonte de humidade (e.g. num recipiente) para um meio gerador de hidrogénio (e.g. associado ao recipiente), em que o referido meio gerador de hidrogénio comprehende um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reacção com a humidade.

É proporcionado o uso de um meio de controlo para redução da taxa de geração de hidrogénio por um meio gerador de hidrogénio (e.g. num recipiente), em que o referido meio gerador de hidrogénio comprehende um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reacção com a humidade e o referido meio de controlo está posicionado entre uma fonte de humidade (e.g. no recipiente) e o referido meio gerador de hidrogénio.

É proporcionado um método de controlo da passagem da humidade de uma fonte de humidade (e.g. num recipiente) para um meio gerador de hidrogénio (e.g. associado ao recipiente), compreendendo o método o posicionamento de um meio de controlo entre uma fonte de humidade e um meio gerador de hidrogénio.

De acordo com outro aspeto, é proporcionado um método de redução da taxa de geração de hidrogénio por um meio

gerador de hidrogénio (e.g. associado a um recipiente), compreendendo o método o posicionamento de um meio de controlo entre uma fonte de humidade (e.g. no recipiente) e o referido meio gerador de hidrogénio.

De acordo com outro aspeto, é proporcionado o uso de um meio de controlo para prolongamento da vida de prateleira de um produto num recipiente, em que o meio de controlo controla a passagem de humidade de uma fonte de humidade no recipiente para um meio gerador de hidrogénio associado ao recipiente, em que o referido meio gerador de hidrogénio comprehende um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reação com a humidade.

De acordo com outro aspeto, é proporcionado um método para prolongamento da vida de prateleira de um produto num recipiente, compreendendo o método o posicionamento de um meio de controlo entre uma fonte de humidade no recipiente e um meio gerador de hidrogénio associado ao recipiente, em que o referido meio gerador de hidrogénio comprehende um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reação com a humidade.

De acordo com outro aspeto, é proporcionado um método de redução da mudança da geração de hidrogénio com o tempo de um meio gerador de hidrogénio (e.g. associado a um recipiente), compreendendo o método o posicionamento de um meio de controlo entre uma fonte de humidade (e.g. no recipiente) e um meio gerador de hidrogénio (e.g. associado ao recipiente), em que o referido meio gerador de hidrogénio comprehende um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reação com a humidade.

De acordo com outro aspeto, é proporcionado o uso de um meio de controlo para redução da mudança da geração de hidrogénio com o tempo por um meio gerador de hidrogénio (e.g. num recipiente), em que o referido meio gerador de hidrogénio comprehende um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reação com a humidade e o referido meio de controlo está posicionado entre uma fonte de humidade (e.g. no recipiente) e o referido meio gerador de hidrogénio.

Formas de realização específicas irão agora ser descritas, a título de exemplo, com referência aos desenhos acompanhantes, nos quais

A figura 1 é uma secção transversal através de uma pré-forma;

A figura 2 é uma secção transversal através de uma garrafa;

A figura 3 é uma elevação lateral de uma garrafa incluindo uma tampa;

A figura 4 é uma tampa, parcialmente em secção transversal; e

A figura 5 é um gráfico da evolução do gás de hidrogénio ao longo do tempo para diferentes materiais de revestimento.

Uma pré-forma 10 ilustrada na figura 1 pode ser moldada por sopro para formar o recipiente 22 ilustrado na figura 2. Este recipiente 22 comprehende uma concha 24 compreendendo um acabamento de gargalo rosulado 26 definindo uma boca 28, uma flange de nivelamento 30 abaixo do acabamento de

gargalo roscado, uma secção cónica 32 prolongando-se a partir da flange de nivelamento, uma secção do corpo 34 prolongando-se abaixo da secção cónica, e uma base 36 no fundo do recipiente. O recipiente 10 é adequadamente usado para fabricar uma bebida embalada 38, como ilustrado na figura 3. A bebida embalada 38 inclui uma bebida. A bebida por ser uma bebida carbonatada ou bebida não carbonatada. Exemplos de bebidas adequadas incluem soda, cerveja, vinho, sumos de fruta, e água. Numa forma de realização particular, a bebida é uma bebida sensível ao oxigénio. Noutra forma de realização, a bebida é uma bebida contendo vitamina C tal como um sumo de fruta contendo vitamina C, uma bebida que tenha sido fortificada com vitamina C, ou uma combinação de sumos na qual pelo menos um dos sumos inclui vitamina C. Nesta forma de realização, a bebida está disposta no recipiente 22 e uma tampa 40 sela a boca 28 do recipiente 22.

No referente à figura 4, uma tampa 40 inclui um corpo 42 com uma porção roscada 44 para envolver com rosca a tampa com o acabamento de gargalo roscado 26. Para dentro da porção 44 está um revestimento 46 compreendendo um dispositivo gerador de hidrogénio. O revestimento 46 inclui uma camada 48 que incorpora um hidreto disperso numa matriz polimérica. Em lados opostos da camada 48 estão dispostas as camadas de PET 50, 52. A camada de PET 50 que está mais próxima do conteúdo do recipiente em uso está disposta para atuar como uma camada de controlo para controlar a taxa de passagem do vapor de água da bebida no recipiente para a camada contendo hidreto 48.

A concha 24 do recipiente inclui um catalisador. O catalisador pode estar disperso na matriz de polímero, por exemplo PET, que define a concha 24 por molde por injeção do material da matriz polimérica e do catalisador, por

exemplo, um composto de paládio, para definir uma pré-forma 10 que é subsequentemente moldada por sopro para definir o recipiente 22.

Em uso, com o recipiente 22 contendo uma bebida e a tampa 40 em posição, o espaço livre no recipiente ficará saturado com vapor de água. Este vapor passa através da camada 50 e contacta com o hidreto associado à camada 48 e como resultado o hidreto produz hidrogénio molecular que migra para a matriz de polímero da concha 24 e combina-se com oxigénio que possa ter entrado no recipiente através das suas paredes permeáveis. Uma reação entre o hidrogénio e o oxigénio tem lugar, catalisada pelo catalisador, e é produzida água. Assim sendo, o oxigénio que possa penetrar no recipiente é removido e os conteúdos do recipiente são protegidos da oxidação. O efeito removedor pode ser mantido enquanto o hidrogénio for produzido no recipiente e tal tempo pode ser controlado *inter alia* por variação da quantidade de hidreto no tampão 42.

Os seguintes exemplos ilustram como a natureza e/ou as propriedades da camada de controlo podem variar para controlar a taxa de produção de hidrogénio pela camada 48.

Materiais

EVA - copolímero de etiloviniloacetato (Ateva 1070) com conteúdo de acetato de vinilo de 9% e um índice de fluidez a quente de 2,8 g/10 min (ASTM) foi seco a 93°C durante aproximadamente 2 num secador dessecante de ar forçado até um conteúdo de humidade de menos do que 100 ppm (Analizador de humidade MAX 2000L Computrac).

Boroidreto de Sódio (Vinpure SF) da Rohm & Hass foi usado como recebido.

RLE-005 - filme de Poliéster revestido de extrusão da Amcor Flexibles (0,0122 mm de PET/0,0508 mm de LDPE).

Exemplo 1 - composto de Boroidreto de Sódio/EVA

2,4 kg de boroidreto de Sódio (8% p) foram combinados com 27,6 kg de Ateva 1070 (92% p) numa extrusora de parafuso duplo com 30 mm da Werner-Pfleiderer sob um manto de nitrogénio. A temperatura da zona de alimentação foi definida como 26°C e as outras 10 zonas da extrusora foram definidas como 160°C. O composto foi peletizado, seco e armazenado numa atmosfera de nitrogénio seco num saco de folhas selado.

Exemplo 2 (comparativo)

Uma folha compreendendo um laminado com três camadas compreendendo as respetivas camadas do composto do Exemplo 1, LDPE e PET foi preparada por extrusão de uma folha do composto do Exemplo 1 e a sua laminação na face de LDPE do RLE-005 para formar uma construção com três camadas. As espessuras de cada camada foram como se segue: 0,686 mm do composto do Exemplo 1, 0,0508 mm de LDPE, 0,0122 mm de PET. A espessura total da folha com três camadas extrudida foi de 0,749 mm.

Exemplo 3

Uma folha compreendendo um laminado com cinco camadas compreendendo as respetivas camadas de PET, LDPE, o composto do Exemplo 1, LDPE, PET foi preparada por extrusão de uma folha do composto do Exemplo 1 e a sua laminação em ambas as faces do RLE-005, tal que ambas as camadas de LDPE estejam ligadas aos lados respetivos da folha feita a partir do composto do Exemplo 1. As espessuras de cada camada foram como se segue: 0,686 mm do composto do Exemplo 1, 0,0508 mm das camadas apostas de LDPE, 0,0122 mm de

camadas de PET. A espessura total da folha com cinco camadas foi de 0,812 mm.

Exemplo 4

Uma folha compreendendo um laminado com três camadas compreendendo as respetivas camadas de EVA, os compostos do Exemplo 1 e EVA foi preparada por coextrusão de uma camada do composto do Exemplo 1, ensanduichada entre duas camadas de EVA. As espessuras de cada camada foram como se segue: 0,0726 mm de EVA, 0,6604 mm do composto do Exemplo 1, 0,0726 mm de EVA; espessura total da folha de 0,8128 mm.

Os materiais dos Exemplos 2 a 4 foram avaliados como descrito no Exemplo 5.

Exemplo 5

Tiras retangulares (aproximadamente 5 cm x 1,5 cm) foram cortadas das folhas preparadas nos Exemplos 2 a 4. Cada amostra foi precisamente pesada em gramas até 2 casas decimais. Cada amostra foi presa no fundo de uma bureta de gás e vidro, graduada de 100 mL que foi invertida e colocada num copo de um litro cheio de água. A bureta foi enchida com água até um pouco abaixo da amostra por inserção de um tubo de polietileno flexível de 3 mm até ao topo da bureta e remoção do ar com uma seringa anexada à outra extremidade do tubo de polietileno. O hidrogénio produzido foi medido por anotação da quantidade de água deslocada de cada tubo ao longo do tempo.

Os resultados da evolução do gás de hidrogénio para os exemplos 2 a 4, expressos como mL de gás por grama de amostra (mL/g), são mostrados na figura 5. Os resultados mostram claramente que o contacto de ambos os lados da camada geradora de hidrogénio com camadas de barreira de EVA controla a taxa de geração de hidrogénio e o contacto

de ambos os lados com camadas apostas de PET/HDPE produz controlo adicional. A taxa de libertação média do H₂ com exposição entre 5 & 10 dias para humedecer o vapor é reduzida de 2,23 a 1,74 mL/g.dia usando a barreira de controlo de EVA e é adicionalmente reduzida para 0,67 mL/g.dia quando é usada barreira de controlo de LDPE/PET. Surpreendentemente, no entanto, as barreiras de controlo têm o efeito oposto na taxa de libertação média do H₂ com exposição entre 95-100 dias ao vapor de água - o uso da barreira de controlo de EVA produziu um aumento de 0,47 a 0,52 mL/g.dia e o uso da barreira de controlo de LDPE/PET produziu um aumento adicional até 0,64 mL/g.dia. Este efeito moderador surpreendente do H₂ da barreira de controlo do vapor de água pode ser visto na razão da taxa média de H₂ de 5-10 dias ao longo da taxa média de H₂ de 95-100 dias *i.e.* à medida que a eficácia da barreira é aumentada, a razão é reduzida. Igualmente, particularmente no que diz respeito ao Exemplo 3, a razão baseada na taxa 175-180 (coluna final) permanece relativamente inalterada em relação à razão baseada nos valores dos dias 95-100, ilustrando como a barreira pode ser usada para alcançar uma vida de prateleira especialmente longa. Consequentemente, a barreira de controlo pode ser usada para maximizar o período de tempo para a remoção eficaz do oxigénio e assim sendo resultando em tempo de vida de tempo de prateleira da embalagem mais longa para produtos sensíveis ao oxigénio.

Exemplo	Taxa média de H ₂ de 5-10 dias (mL)/g-dia	Taxa média de H ₂ de 95-100 dias (mL)/g-dia	Taxa média de H ₂ de 175-180 dias (mL)/g-dia	Razão das taxas 5-10/95-100	Razão das taxas 5-10/175-180
2 (comparativo)	2,23	0,47	0,22	4,75	10,14
4 (barreira de EVA)	1,74	0,52	0,20	3,36	8,70
3 (barreira de PET)	0,67	0,64	0,41	1,06	1,63

Uma gama de diferentes materiais pode ser usada como camadas de controlo nos revestimentos 46. Os materiais para as camadas de controlo são adequadamente selecionados tal que a permeabilidade à água da camada de controlo seja menor do que a permeabilidade à água da matriz polimérica na qual o hidreto está disperso. Os seguintes materiais podem ser usados numa camada de controlo com uma matriz polimérica apropriada incorporando um hidreto.

Tabela 1 - Valores da literatura para a permeabilidade à água de vários homo e copolímeros [Referências: (a) - *Polymer Handbook* (4^a Ed) tabela 1, página VI/545), (b) - *Permeability Properties of Plastics & Elastomers - A guide to Packaging & Barrier Materials*, 2^a Edição, Editado por Liesl K. Massey, Publicado por Plastics Design Library, 2003]

Polímero	Permeabilidade ao vapor de água (g.mm/m ² .dia)
Poli(cloreto de vinilideno) - Saran	0,01 ^(a)
Poli(tetrafluoretileno-co-etileno) Hostaflon ET	0,02 ^(a)
Polietileno de Elevada Densidade (DuPont Sclair 19A)	0,13
Copolímero de polietileno-ácido acrílico (EAA) BASF Lucalen A2910M (conteúdo de ácido acrílico de 11%)	0,23
Polietileno de baixa densidade - Dow LDPE 722 (IFQ 8 g/10 min @ 190°C)	0,26
Copolímeros de etileno-tetrafluoroetileno - DuPont Tefzel T ²	0,3
Poli(cloreto de vinilo) não plastificado	0,36 ^(a)
Polipropileno (PP) - BASEL ADSYL 3C37F	0,45 ^(b)
Polietileno de baixa densidade - Dow LDPE 4005 (IFQ 5,5 g/10 min @ 190°C)	0,46 ^(a)

Poli(etileno teraftalato)	0,39 - 0,51
Polibutileno (PB) Shell Chemical Duraflex 1600 (densidade 0,91 g/cm ³)	0,47 ^(b)
Copolímero de etileno-álcool de vinilo (EVOH) - Eval E (conteúdo de etileno de 44% mole)	0,6 ^(b)
EVA - DuPont Elvax 3120 (conteúdo de VA de 7,5%)	0,74 ^(b)
Poli(metacrilato de metilo)	0,84 ^(a)
Poli(butiral de vinilo)	1,06 ^(a)
EVA - DuPont Elvax 3130 (conteúdo de VA de 12%)	1,1 ^(b)
Copolímeros de bloco de estireno-butadieno (SBS) BASF AG Styrolux 656C	1,13 ^(b)
Náilon 6 - BASF Ultramid 4 (não esticado)	1,15 ^(b)
Poliestireno de Propósito Geral - BASF AG Polystyrol 168N	1,2 ^(b)
EVA - DuPont Elvax 3123 (conteúdo de VA de 15%)	1,6 ^(b)
Poli(carbonato)	1,83 ^(a)
Copolímero de acrilonitrilo-acrilato de metilo BP Chemicals BAREX 210	2,0 ^(b)
EVA - DuPont Elvax 3165 (conteúdo de VA de 18%)	2,0 ^(b)
Tereftalato de polibutileno (PBT) BASF AG Ultradur B 4550	2,5 ^(b)
Copolímero de etileno-álcool de vinilo (EVOH) - Eval L (conteúdo de etileno de 27% mole)	3,2 ^(b)
Copolímero de acrilonitrilo-estireno-acrilato - BASF AG Luran S 776S	3,5 ^(b)
Poli(metacrilato de etilo)	4,16 ^(a)
Copolímero de acrilonitrilo-butadieno-estireno - GE Plastics Cycolac	5,9 ^(b)

Lisboa, 27 de Agosto de 2013

REIVINDICAÇÕES

1. Um recipiente compreendendo:

- (i) um meio gerador de hidrogénio compreendendo um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reação com a humidade,
- (ii) um meio de controlo para controlo da passagem da humidade do recipiente para o meio gerador de hidrogénio,

caracterizado por o referido meio gerador de hidrogénio compreender um material de matriz com o qual o referido material ativo está associado.

2. Um recipiente de acordo com a reivindicação 1, em que o referido meio de controlo está disposto para controlar uma primeira razão de evolução, em que a primeira razão de evolução é definida como:

a taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de um período inicial selecionado de 5 dias em relação à taxa de evolução do hidrogénio no recipiente ao longo de uns segundos 5 dias começando 85 dias após o final do período inicial selecionado

em que a referida primeira razão de evolução é maior do que 0,5 e menor do que 4.

3. Um recipiente de acordo com a reivindicação 1 ou reivindicação 2 em que o referido meio gerador de hidrogénio compreende um material de matriz no qual o referido material de matriz está disperso.

4. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o referido material de matriz tem uma permeabilidade ao vapor de água de mais do que $0,2 \text{ g.mm/m}^2.\text{dia}$ e uma permeabilidade de menos do que $5 \text{ g.mm/m}^2.\text{dia}$.
5. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o referido meio de controlo é selecionado tal que defina o passo de determinação da taxa para passagem da humidade do recipiente para o material ativo.
6. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão da permeabilidade ao vapor de água do meio de controlo em relação à permeabilidade ao vapor de água do material de matriz é $0,75$ ou menor.
7. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que a razão da permeabilidade ao vapor de água de um material polimérico do referido meio de controlo em relação à permeabilidade ao vapor de água de um material de matriz com o qual o referido material ativo está associado é $0,75$ ou menor.
8. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o referido meio de controlo comprehende uma camada de material tendo uma permeabilidade ao vapor de água de menos do que $0,8 \text{ g.mm/m}^2.\text{dia}$.
9. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o meio gerador de

hidrogénio está localizado numa ou sobre uma tampa do referido recipiente.

10. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o meio gerador de hidrogénio está associado a uma parte removível do recipiente.
11. Um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações precedentes, em que o meio gerador de hidrogénio está incorporado num filme que é parte de um recipiente e está disposto para ser removido para permitir acesso aos conteúdos do recipiente, em que o referido filme inclui uma camada que define o referido meio de controlo.
12. Um recipiente de acordo com a reivindicação 11, em que o filme é uma folha de cobertura que é aderente ao corpo de um recipiente para definir um recipiente.
13. Uma montagem para a remoção de oxigénio em recipientes compreendendo:
 - (i) um meio gerador de hidrogénio compreendendo um material ativo disposto para gerar hidrogénio molecular na reação com a humidade,
 - (ii) um meio de controlo para controlo da passagem da humidade do recipiente para o meio gerador de hidrogénio,

caracterizada por o referido meio gerador de hidrogénio compreender um material de matriz com o qual o referido material ativo está associado.

- 14.** Uma montagem de acordo com a reivindicação 13, em que o referido meio gerador de hidrogénio é proporcionado numa primeira camada da montagem e o referido meio de controlo é proporcionado numa segunda camada da montagem, em que a referida montagem comprehende um laminado; e/ou a referida montagem está na forma de um revestimento para uma tampa.
- 15.** O método de fabrico de um recipiente de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, compreendendo o método a associação de um meio gerador de hidrogénio e um meio de controlo a uma parte de um recipiente.

Lisboa, 27 de Agosto de 2013

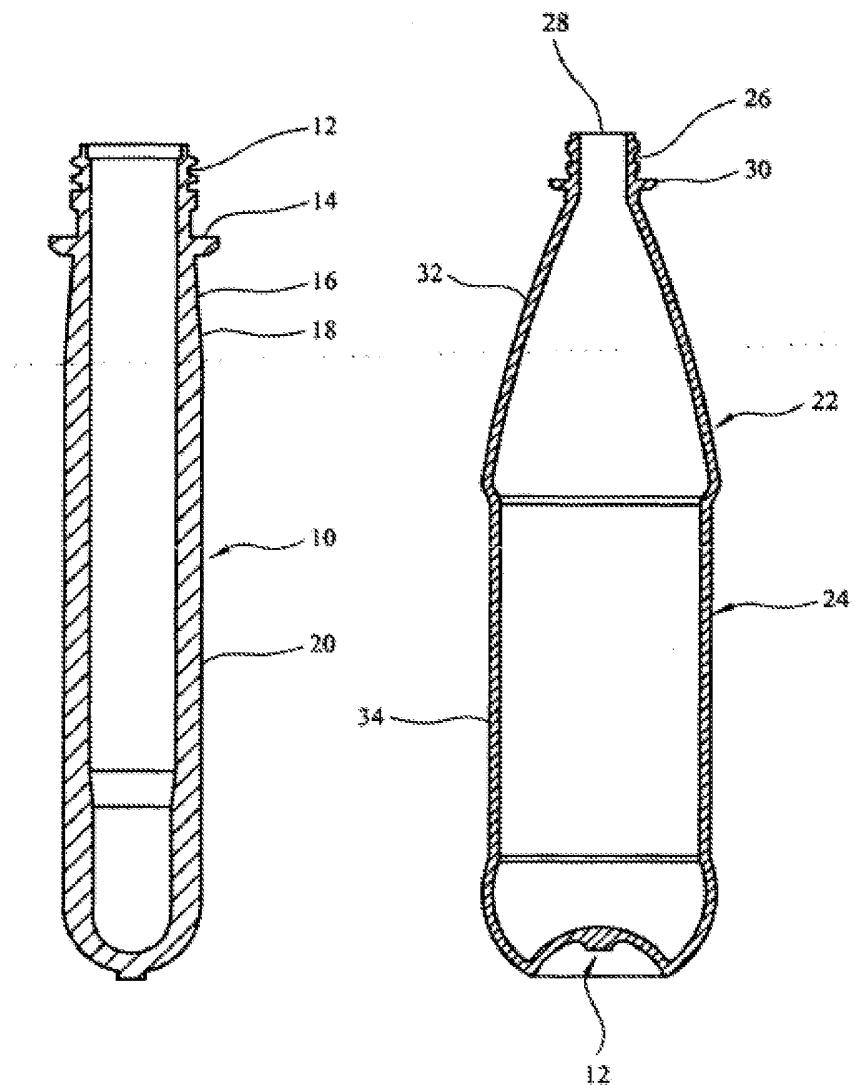


FIG. 1

FIG. 2

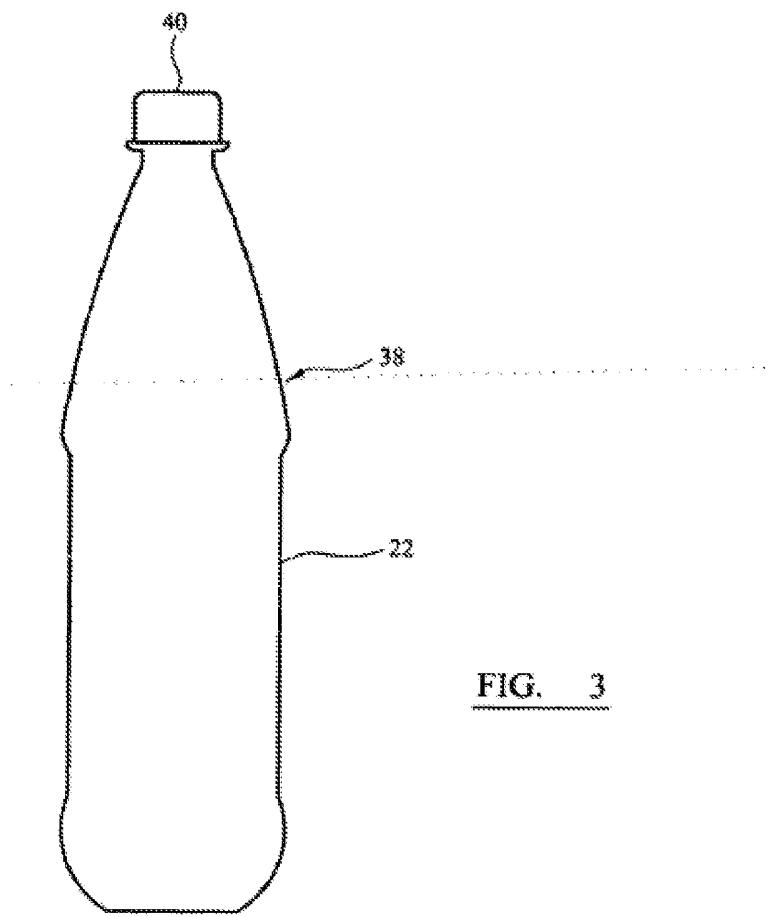


FIG. 3

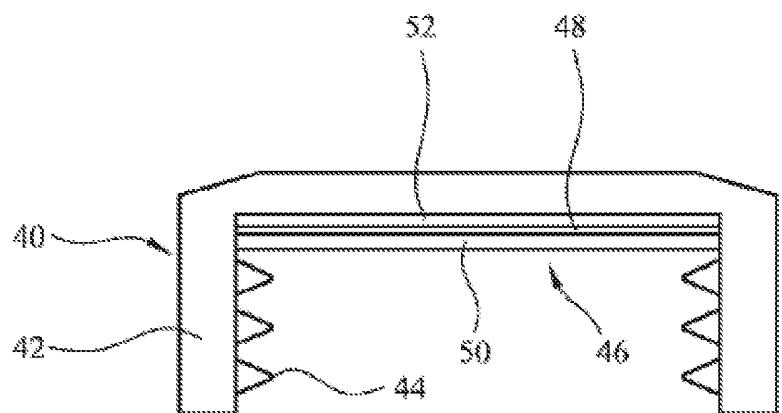


FIG. 4

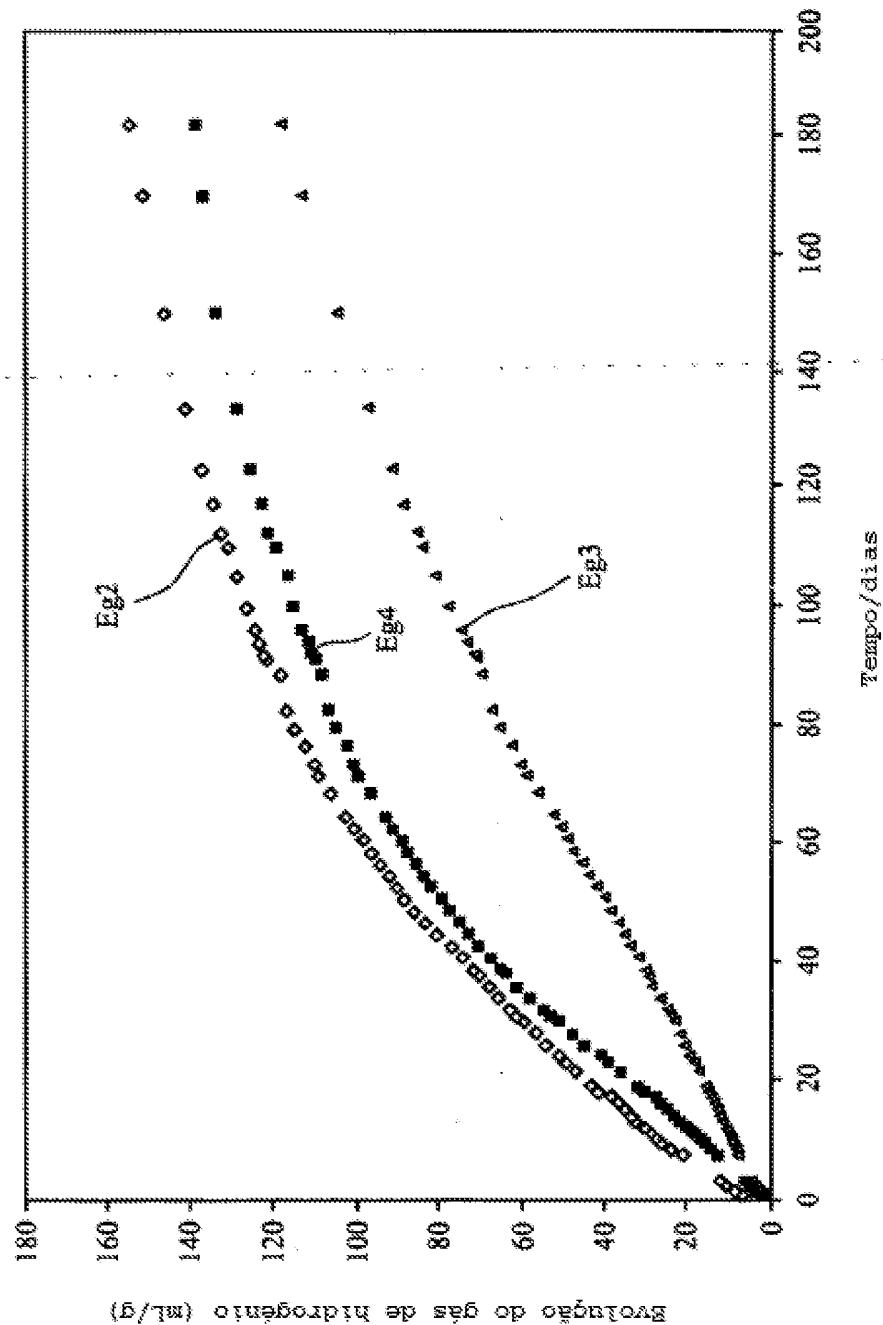


FIG. 5