

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 834 648**

51 Int. Cl.:

**A01N 25/10** (2006.01)

**A01N 25/18** (2006.01)

**A01N 59/08** (2006.01)

**A01N 59/00** (2006.01)

**A01P 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **12.11.2019 PCT/US2019/060937**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.05.2020 WO20102206**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.11.2019 E 19836870 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.09.2020 EP 3672405**

54 Título: **Agentes de liberación de gas antimicrobianos y sistemas y métodos para usar los mismos**

30 Prioridad:

**13.11.2018 US 201862760519 P**

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

**18.06.2021**

73 Titular/es:

**CSP TECHNOLOGIES, INC. (100.0%)**

**960 West Veterans Boulevard**

**Auburn, Alabama 36832, US**

72 Inventor/es:

**PRATT, JASON;**

**FREEDMAN, JONATHAN R.;**

**GUPTA, DEEPTI S.;**

**JOHNSTON, MICHAEL A.;**

**BELFANCE, JOHN y**

**SPANO, WILLIAM FREDERICK**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 834 648 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**

Agentes de liberación de gas antimicrobianos y sistemas y métodos para usar los mismos

**5 ANTECEDENTES DE LA INVENCION****1. CAMPO DE LA INVENCION**

10 Esta invención se refiere a composiciones, a sistemas y a métodos para reducir e impedir el crecimiento de microbios, y/o para matar microbios, por ejemplo, en recipientes para alimentos, usando polímeros cargados con agentes de liberación antimicrobianos.

**2. DESCRIPCIÓN DE LA TÉCNICA RELACIONADA**

15 Hay muchos artículos que preferiblemente se almacenan, se transportan y/o se utilizan en un entorno que tiene que controlarse y/o regularse. Por ejemplo, en el campo del control de la humedad, se ha reconocido que los recipientes y/o envases que tienen la capacidad de absorber la humedad en exceso atrapada en los mismos son deseables. Igualmente, en los productos de envasado que portan un riesgo de contaminación, por ejemplo, alimento, puede ser deseable controlar el crecimiento y la proliferación de microbios.

20 Los productos alimenticios, particularmente alimentos frescos rebanados o cortados tales como carne, carne de ave, fruta y verduras, se almacenan y se venden normalmente en un recipiente de soporte, por ejemplo, una bandeja, que está envuelto con una película de plástico transparente, posibilitando la inspección visual de los productos alimenticios. Estos productos alimenticios producen generalmente un exudado (es decir, jugos), que puede ser una fuente para el crecimiento de microbios. Además, la contaminación del equipo de procesamiento u otras superficies con los que entran en contacto los productos alimenticios puede permanecer con el alimento y proliferar mientras está envasado. De manera similar, los productos alimenticios pueden contaminarse incluso antes del proceso de envasado. Por ejemplo, un tomate puede tener una abertura en su piel a través de la cual pueden entrar microorganismos no deseados y reproducirse. Una ruptura en el proceso de manipulación de alimentos y/o la gestión de la cadena de frío (por ejemplo, la refrigeración durante el transporte de alimentos se interrumpe durante varias horas) puede permitir el crecimiento microbiano del alimento contaminado, conduciendo potencialmente a brotes de una enfermedad portada por el alimento. Independientemente de la fuente o la naturaleza de la contaminación microbiana en el alimento, el tiempo de caducidad y la seguridad de los productos alimenticios contaminados se ven afectados por la contaminación y la proliferación de microbios.

35 Una manera en la que la industria alimentaria ha abordado la conservación de alimentos es incluyendo conservantes de calidad alimentaria como componente del alimento, tal como sorbato de potasio, benzoato de sodio y nitritos. Sin embargo, tales conservantes son considerados por algunas personas en el campo de la salud y algunos consumidores como poco naturales y que presentan riesgos para la salud. Además, no es práctico usar tales conservantes con alimentos no procesados, por ejemplo, verduras o frutas frescas.

40 Otra manera en la que la industria alimentaria ha abordado la conservación de alimentos es utilizar agentes antimicrobianos que están directamente en contacto con el alimento como componente en el material de envasado. Sin embargo, tal contacto directo puede no ser deseable en algunas aplicaciones.

45 Para ciertas aplicaciones, es deseable proporcionar agentes antimicrobianos para liberar gas antimicrobiano al interior de un espacio vacío del envase o recipiente de productos alimenticios para controlar el crecimiento de microbios, en comparación con un componente sólido o líquido que requiere el contacto directo con el alimento almacenado con el fin de ser efectivo. Sin embargo, existen retos a la hora de proporcionar el gas antimicrobiano en el espacio vacío.

50 Un reto de este tipo es alcanzar un perfil de liberación deseado de gas antimicrobiano dentro del espacio vacío durante un periodo de tiempo designado. Un fallo a la hora de alcanzar el perfil de liberación apropiado para un producto dado puede dar como resultado un fallo a la hora de conseguir el tiempo de caducidad deseado para ese producto.

55 Otro reto de este tipo se refiere a los agentes activos disponibles actualmente para liberar gas antimicrobiano. Un agente de liberación antimicrobiano disponible actualmente se proporciona con la marca ASEPTROL 7.05 de BASF Catalysts LLC. Esta material y la preparación del mismo se describen en la patente estadounidense n.º 6.676.850. Brevemente, ASEPTROL es un material de liberación de dióxido de cloro que incluye un compuesto activo de clorito de sodio, un portador de arcilla y un desencadenador. Aunque ASEPTROL tiene ciertamente utilidad como material de liberación de dióxido de cloro, tiene ciertas desventajas. Una desventaja de este tipo es que no es suficientemente potente para ciertas aplicaciones y no es posible alterar su potencia. Otra desventaja es que puede ser muy inestable en el procesamiento y la manipulación.

65 El documento WO 2018/089933 A1 describe un método para impedir el crecimiento de microbios en un envase cerrado. Este método usa un artículo de polímero cargado que incluye un agente de canalización y un agente de liberación antimicrobiano, por ejemplo, un agente de liberación de dióxido de cloro.

El documento CN 108 651 453 A describe la preparación de una composición que libera dióxido de cloro.

5 Existe una necesidad de entrega mejorada de agentes antimicrobianos para controlar, reducir y destruir sustancialmente la contaminación microbiana en el envasado de alimentos, así como otras aplicaciones, tales como el envasado de dispositivos médicos desechables esterilizados. Un reto a la hora de cumplir esta necesidad es mantener un equilibrio entre proporcionar suficiente gas antimicrobiano en el espacio vacío del envase para controlar y/o matar de manera efectiva los patógenos al tiempo que no "se sobredosifica" el espacio vacío del envase, lo que podría afectar de manera adversa a la calidad del producto, por ejemplo, por degradación organoléptica. Existe una  
10 necesidad de abordar este reto. También existe una necesidad de un material de liberación de dióxido de cloro mejorado en el que sea posible modificar y adaptar su potencia para proporcionar un perfil de liberación controlable para una aplicación dada. Se desearía que tal material proporcionase una procesabilidad mejorada en la fabricación y la seguridad de manipulación en comparación con el material ASEPTROL disponible actualmente.

## 15 **SUMARIO DE LA INVENCIÓN**

Por consiguiente, en un aspecto, la invención proporciona un agente de liberación antimicrobiano. El agente de liberación antimicrobiano incluye un material portador, un compuesto activo y un desencadenador. El material portador tiene un pH de desde 1,4 hasta 3,1. El compuesto activo es un clorito de metal. El desencadenador incluye un  
20 compuesto higroscópico. El material portador se ha tratado con uno o más ácidos y es un gel de sílice acidificado. Opcionalmente, el desencadenador incluye al menos uno de cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de litio, nitrato de magnesio, sulfato de cobre, sulfato de aluminio, sulfato de magnesio, carbonato de calcio, pentóxido de fósforo y bromuro de litio.

25 En otro aspecto, la invención proporciona un método para preparar un agente de liberación antimicrobiano. El método incluye las etapas de proporcionar un material portador que comprende un gel de sílice acidificado y mezclar el material portador con un desencadenador que comprende un compuesto higroscópico y un compuesto activo que comprende un clorito de metal para hacer el agente de liberación antimicrobiano.

30 En otro aspecto, la invención proporciona un polímero cargado que comprende un polímero de base, un agente de liberación antimicrobiano según la presente invención tal como se define en las reivindicaciones y un agente de canalización presente en un intervalo de desde el 1% hasta el 20% en peso con respecto al peso total del polímero cargado. El polímero cargado es un polímero monolítico.

35 Opcionalmente, en cualquier realización, el agente de liberación antimicrobiano se proporciona en al menos un artículo de polímero cargado ubicado dentro del espacio interior de un envase tal como se define en las reivindicaciones. El artículo de polímero cargado es un material monolítico que incluye un polímero de base, el agente de liberación antimicrobiano y un agente de canalización en un intervalo de desde el 1% hasta el 20% en peso con respecto al peso total del polímero cargado. Preferiblemente, tal polímero cargado se proporciona como película que tiene un grosor  
40 de desde 0,1 mm hasta 1,0 mm, preferiblemente desde 0,2 mm hasta 0,6 mm, de manera opcional aproximadamente 0,2 o 0,3 mm. Preferiblemente, tal película se proporciona por encima de la línea media (preferiblemente al menos 2/3 o 3/4) de las paredes laterales del recipiente, lo que los inventores han encontrado que ayuda a alcanzar un perfil de liberación de gas antimicrobiano deseado.

45 Tal polímero cargado puede producirse en una aplicación de masa fundida caliente en la que la composición de polímero cargado tiene un índice de fluidez en caliente en un intervalo de desde 200 g/10 min hasta 5000 g/10 min según las condiciones de la norma ASTM D1238/ISO 1133. Opcionalmente, tal composición de polímero cargado tiene una viscosidad en un intervalo de desde 1.000 cp hasta 50.000 cp, cuando la viscosidad se mide con un reómetro a 190°C tras someter a cizalladura a 5 Hz durante dos minutos. Un aparato y métodos de dispensación de masa fundida  
50 caliente, que pueden usarse para dispensar un polímero cargado que comprende agentes de liberación de dióxido de cloro, se describen en el documento WO2019172953.

Por consiguiente, la invención proporciona un sistema para inhibir o impedir el crecimiento de microbios y/o para matar microbios en un recipiente cerrado que tiene una mercancía que está ubicada en el mismo. El sistema incluye  
55 opcionalmente un recipiente que incluye una superficie inferior, una abertura superior, una o más paredes laterales que se extienden en una dirección vertical desde la superficie inferior hasta la abertura superior, un espacio interior formado por la una o más paredes laterales, un espacio vacío formado por el espacio interior que no está ocupado por la mercancía, y una cubierta para cerrar y/o sellar el recipiente. El sistema incluye también al menos un artículo de polímero cargado tal como se define en las reivindicaciones ubicado dentro del espacio interior que incluye un material  
60 monolítico, que incluye un polímero de base y un agente de liberación antimicrobiano configurado para liberar un gas antimicrobiano liberado. El sistema incluye además un material seleccionado presente en el espacio interior para activar la liberación del gas antimicrobiano liberado.

La invención también proporciona un método para inhibir o impedir el crecimiento de microbios y/o para matar  
65 microbios en un recipiente cerrado que tiene una mercancía ubicada en el mismo. El método incluye formar al menos un artículo de polímero cargado tal como se define en las reivindicaciones, que incluye obtener un polímero de base

y combinar un agente de liberación antimicrobiano con el polímero de base para formar un material monolítico, en el que el agente de liberación antimicrobiano está configurado para liberar un material antimicrobiano liberado en forma de gas tras activarse mediante un material seleccionado, por ejemplo, humedad. El método incluye también obtener un recipiente que incluye una superficie inferior, una abertura superior, una o más paredes laterales que se extienden en una dirección vertical desde la superficie inferior hasta la abertura superior, un espacio interior formado por la una o más paredes laterales, un espacio vacío formado por el espacio interior que no está ocupado por la mercancía, y una cubierta para cerrar y/o sellar el recipiente. El método incluye además situar el al menos un artículo de polímero cargado dentro del espacio interior del recipiente; colocar la mercancía en el recipiente; cubrir el recipiente; presentar el material seleccionado en el espacio interior del recipiente; y liberar el material antimicrobiano liberado dentro del espacio interior en una concentración efectiva para reducir o impedir el crecimiento de microbios y/o para matar los microbios presentes en y/o sobre la mercancía.

En otro aspecto se proporciona un envase para inhibir o impedir el crecimiento de microbios y/o para matar microbios en un recipiente cerrado que tiene un producto ubicado en el mismo. El envase incluye un recipiente cerrado que define un espacio interior en el mismo. Un producto (opcionalmente un producto alimenticio) se proporciona dentro del espacio interior. Un espacio vacío está formado dentro de un volumen del espacio interior que no está ocupado por el producto. Un agente de liberación antimicrobiano tal como se define en las reivindicaciones está dispuesto dentro del espacio interior, el agente de liberación antimicrobiano que libera gas de dióxido de cloro al interior del espacio vacío mediante la reacción de humedad con el agente de liberación antimicrobiano. El agente de liberación antimicrobiano se proporciona en una cantidad que libera el gas de dióxido de cloro para proporcionar una concentración en el espacio vacío de desde 6 partes por millón (PPM) hasta 35 PPM durante un periodo de 10 horas a 36 horas, opcionalmente desde 15 PPM hasta 30 PPM durante un periodo de 16 horas a 36 horas, opcionalmente desde 15 PPM hasta 30 PPM durante un periodo de aproximadamente 24 horas.

Opcionalmente, en cualquier realización, cuando el producto se proporciona dentro del espacio interior, el producto está contaminado por al menos un tipo de patógeno. El agente de liberación antimicrobiano proporciona una liberación controlada de gas de dióxido de cloro para efectuar, tras un periodo de 2 días, opcionalmente 3 días, opcionalmente 4 días, opcionalmente 5 días, opcionalmente 6 días, opcionalmente 7 días, opcionalmente 8 días, opcionalmente 9 días, opcionalmente 10 días, opcionalmente 11 días, opcionalmente 12 días, opcionalmente 13 días desde cuando el producto se proporciona dentro del espacio interior y en condiciones de almacenamiento de 7°C, al menos una reducción de 1 log de base 10 en unidades formadoras de colonias por gramo (UFC/g), opcionalmente al menos una reducción de 2 log de base 10 en UFC/g, opcionalmente al menos una reducción de 3 log de base 10 en UFC/g, del al menos un tipo de patógeno, opcionalmente al menos una reducción de 4 log de base 10 en UFC/g, del al menos un tipo de patógeno. Opcionalmente, el al menos un patógeno es *Salmonella*, *E. coli*, *Listeria* y/o *Geotrichum*.

Opcionalmente, si el producto es un producto alimenticio y el agente de liberación antimicrobiano y/o gas de dióxido de cloro está presente en una cantidad suficiente para efectuar la reducción de al menos 1 log de base 10 en UFC/g (o una reducción de al menos 2 log de base 10 o una reducción de al menos 3 log de base 10 o una reducción de al menos 4 log de base 10 en UFC/g), del al menos un tipo de patógeno, tal eficacia no es a costa de la degradación organoléptica del producto alimenticio. Por ejemplo, el producto alimenticio no se blanquea o cambia de color de otro modo, tal como se percibe por un consumidor ordinario sin un equipo de detección especial (es decir, sin degradación organoléptica sustancial).

Opcionalmente, en cualquier realización, el agente de liberación antimicrobiano es una mezcla en polvo que comprende un clorito de metal alcalino, preferiblemente clorito de sodio. La mezcla en polvo comprende además al menos un portador, gel de sílice acidificado, y al menos un desencadenador de humedad, opcionalmente cloruro de calcio.

Opcionalmente, en cualquier realización, se proporciona un método para inhibir o impedir el crecimiento de microbios y/o para matar microbios en un recipiente cerrado que tiene un producto alimenticio ubicado en el mismo. El método incluye proporcionar un recipiente cerrado que define un espacio interior en el mismo y un producto alimenticio dentro del espacio interior. Un espacio vacío está formado dentro de un volumen del espacio interior que no está ocupado por el producto. Un agente de liberación antimicrobiano tal como se define en las reivindicaciones se proporciona en el espacio interior. El agente libera un gas antimicrobiano al interior del espacio vacío mediante la reacción de humedad con el agente de liberación antimicrobiano. El agente de liberación antimicrobiano se proporciona en una cantidad suficiente para liberar el gas antimicrobiano para proporcionar una concentración en el espacio vacío deseada del gas antimicrobiano a lo largo de una cantidad de tiempo predeterminada. Según el método, si el producto está contaminado por al menos un tipo de patógeno en el momento en el que el producto se proporciona dentro del espacio interior, el agente de liberación antimicrobiano proporciona opcionalmente una liberación controlada de gas antimicrobiano para efectuar, tras un periodo de 2 días, opcionalmente 3 días, opcionalmente 4 días, opcionalmente 5 días, opcionalmente 6 días, opcionalmente 7 días, opcionalmente 8 días, opcionalmente 9 días, opcionalmente 10 días, opcionalmente 11 días, opcionalmente 12 días, opcionalmente 13 días desde cuando el producto se proporciona dentro del espacio interior y en condiciones de almacenamiento de 7°C, al menos una reducción de 1 log de base 10 en unidades formadoras de colonias por gramo (UFC/g), opcionalmente al menos una reducción de 2 log de base 10 en UFC/g, opcionalmente al menos una reducción de 3 log de base 10 en UFC/g, del al menos un tipo de patógeno, opcionalmente al menos una reducción de 4 log de base 10 en UFC/g, del al menos un tipo de patógeno.

Preferiblemente, este método efectúa la reducción sin provocar una degradación organoléptica sustancial o razonablemente perceptible (para el consumidor) del producto alimenticio, por ejemplo, sin blanquear o provocar de otro modo un cambio de color apreciable del producto alimenticio. Preferiblemente, el agente de liberación antimicrobiano se proporciona en un polímero cargado, más preferiblemente en una película de polímero cargado tal como se define en las reivindicaciones.

En otro aspecto, la invención proporciona un uso del envase tal como se define en las reivindicaciones para almacenar un producto alimenticio, en el que el producto alimenticio exuda humedad que activa el agente de liberación antimicrobiano para liberar gas de dióxido de cloro en el espacio vacío. Este uso puede alcanzar concentraciones de gas antimicrobiano en el espacio vacío deseadas tal como se describe en el presente documento. Este uso puede efectuarse, tras un periodo de 2 días, opcionalmente 3 días, opcionalmente 4 días, opcionalmente 5 días, opcionalmente 6 días, opcionalmente 7 días, opcionalmente 8 días, opcionalmente 9 días, opcionalmente 10 días, opcionalmente 11 días, opcionalmente 12 días, opcionalmente 13 días desde cuando el producto se proporciona dentro del espacio interior y en condiciones de almacenamiento de 7°C, al menos una reducción de 1 log de base 10 en unidades formadoras de colonias por gramo (UFC/g), opcionalmente al menos una reducción de 2 log de base 10 en UFC/g, opcionalmente al menos una reducción de 3 log de base 10 en UFC/g, del al menos un tipo de patógeno, opcionalmente al menos una reducción de 4 log de base 10 en UFC/g, del al menos un tipo de patógeno. Esto se realiza preferiblemente sin provocar una degradación organoléptica sustancial del producto alimenticio, por ejemplo, sin blanquear o cambiar el color de otro modo de manera apreciable del producto alimenticio.

### **BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS**

La invención se describirá junto con los siguientes dibujos, en los que números de referencia iguales designan elementos iguales y en los que:

La FIG. 1 es una vista en perspectiva de un tapón formado de un polímero cargado que puede depositarse sobre un sustrato.

La FIG. 2 es una sección transversal tomada a lo largo de la línea 2-2 de la Fig. 1.

La FIG. 3 es una sección transversal similar a la de la FIG. 2, que muestra un tapón formado de un polímero cargado según la invención.

La FIG. 4 es una ilustración esquemática de un polímero cargado según la invención, en la que el agente activo es un material de liberación de gas antimicrobiano que se activa mediante el contacto con un material seleccionado (por ejemplo, humedad).

La FIG. 5 es una vista en sección transversal de una lámina o película formada de un polímero cargado según la invención, adherida a un sustrato de lámina de barrera.

La FIG. 6 es una sección transversal de un envase que puede formarse usando un polímero cargado según la invención.

La FIG. 7 es un gráfico de perfiles de liberación de ClO<sub>2</sub> de agentes de liberación de ClO<sub>2</sub> a modo de ejemplo según la invención, a diversos valores de pH.

La FIG. 8 es una vista en perspectiva de un envase a modo de ejemplo que incorpora películas de polímero cargado según la invención.

La FIG. 9 es un gráfico del perfil de liberación de ClO<sub>2</sub> de un polímero cargado a modo de ejemplo según la invención frente a dos patrones de referencia.

### **DESCRIPCIÓN DETALLADA DE REALIZACIONES PREFERIDAS**

#### **Definiciones**

Tal como se usa en el presente documento, el término "activo" se define como ser capaz de actuar sobre, interactuar con o reaccionar con un material seleccionado (por ejemplo, humedad) con el fin de provocar la liberación de un material liberado (por ejemplo, dióxido de cloro).

Tal como se usa en el presente documento, el término "agente activo," en el contexto de un polímero cargado, se define como un material que (1) es preferiblemente inmiscible con un polímero de base y cuando se mezcla y se calienta con el polímero de base y el agente de canalización, no se fundirá, es decir, tiene un punto de fusión que es mayor que el punto de fusión para ya sea el polímero de base o el agente de canalización, y (2) actúa sobre, interacciona o reacciona con un material seleccionado. El término "agente activo" puede incluir materiales que absorben, adsorben o liberan el/los material(es) seleccionado(s). Los agentes activos en esta memoria descriptiva son

aquellos que liberan gas(es) antimicrobiano(s), preferiblemente gas de dióxido de cloro, por ejemplo, cuando reaccionan con humedad.

El término “agente de liberación antimicrobiano” se refiere a un agente activo que es capaz de liberar un material antimicrobiano liberado, por ejemplo, en forma de gas. Este agente de liberación antimicrobiano incluye un componente activo y otros componentes (tal como un catalizador y desencadenador) en una formulación (por ejemplo, mezcla en polvo) configurada para liberar el gas antimicrobiano. Un “material antimicrobiano liberado” es un compuesto que inhibe o impide el crecimiento y la proliferación de microbios y/o mata microbios, por ejemplo, gas de dióxido de cloro. El material antimicrobiano liberado se libera por el agente de liberación antimicrobiano. Solo a modo de ejemplo, un agente de liberación antimicrobiano puede desencadenarse (por ejemplo, mediante reacción química o cambio físico) mediante el contacto con un material seleccionado (tal como humedad). Por ejemplo, la humedad puede reaccionar con un agente de liberación antimicrobiano para provocar que el agente libere un material antimicrobiano liberado.

Tal como se usa en el presente documento, el término “polímero de base” es un polímero que tiene opcionalmente una tasa de transmisión de gas de un material seleccionado que es sustancialmente menor que, menor que o sustancialmente equivalente a, la de un agente de canalización mezclado en el polímero de base. A modo de ejemplo, una tasa de transmisión de este tipo es una tasa de transmisión de vapor de agua en realizaciones en las que el material seleccionado es humedad y el agente activo es un agente de liberación de gas antimicrobiano que se activa por humedad. La función primaria del polímero de base es proporcionar estructura para el polímero cargado.

Los polímeros de base adecuados para su uso en realizaciones de la invención incluyen acetato de etilvinilo, elastómeros termoplásticos, polímeros termoplásticos, por ejemplo, poliolefinas tales como polipropileno y polietileno, poliisopreno, polibutadieno, polibuteno, polisiloxano, policarbonatos, poliamidas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-metacrilato, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliésteres incluyendo ácido poliláctico, polianhídridos, poliacrilonitrilo, polisulfonas, éster poliacrílico, acrílico, poliuretano y poliacetato, o copolímeros o mezclas de los mismos.

En ciertas realizaciones, el agente de canalización tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos dos veces la del polímero de base. En otras realizaciones, el agente de canalización tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos cinco veces la del polímero de base. En otras realizaciones, el agente de canalización tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos diez veces la del polímero de base. Todavía en otras realizaciones, el agente de canalización tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos veinte veces la del polímero de base. Todavía en otra realización, el agente de canalización tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos cincuenta veces la del polímero de base. Todavía en otras realizaciones, el agente de canalización tiene una tasa de transmisión de vapor de agua de al menos cien veces la del polímero de base.

Tal como se usa en el presente documento, el término “agente de canalización” o “agentes de canalización” se define como un material que es inmisible con el polímero de base y tiene una afinidad para transportar una sustancia en fase gaseosa a una tasa más rápida que el polímero de base. Un agente de canalización es capaz de formar canales a través del polímero cargado cuando se forma mezclando el agente de canalización con el polímero de base. Tales canales son capaces de transmitir un material seleccionado a través del polímero cargado a una tasa más rápida que en únicamente el polímero de base.

Tal como se usa en el presente documento, el término “canales” o “canales de interconexión” se define como pasos formados del agente de canalización que penetran a través del polímero de base y pueden estar interconectados entre sí.

Tal como se usa en el presente documento, el término “polímero cargado” se define como un material monolítico formado de al menos un polímero de base, un agente activo y un agente de canalización cargado o distribuido por todo el mismo. Por tanto, un polímero cargado comprende al menos tres fases (polímero de base y agente activo con un agente de canalización).

Tal como se usa en el presente documento, el término “monolítico”, “estructura monolítica” o “composición monolítica” se define como una composición o un material que no consiste en dos o más capas o porciones macroscópicas diferenciadas. Por consiguiente, un material compuesto de múltiples capas no es en sí mismo una “composición monolítica”, aunque podría tener potencialmente una capa que sea una composición monolítica.

Tal como se usa en el presente documento, el término “fase” se define como una porción o un componente de una estructura o composición monolítica que está distribuido uniformemente por toda la misma, para proporcionar a la estructura o composición sus características monolíticas.

Tal como se usa en el presente documento, el término “material seleccionado” se define como un material sobre el que se actúa mediante, o interacciona o reacciona con un agente activo y es capaz de transmitirse a través de los canales de un polímero cargado. Por ejemplo, en la presente invención en la que un material de liberación es el agente

activo, el material seleccionado puede ser humedad que reacciona con o desencadena de otro modo el agente activo para liberar un gas antimicrobiano, por ejemplo, dióxido de cloro.

Tal como se usa en el presente documento, el término “trifásica” se define como una composición o estructura monolítica que comprende tres o más fases. Un ejemplo de una composición trifásica según la invención es un polímero cargado formado de un polímero de base, agente activo y agente de canalización. Opcionalmente, una composición o estructura trifásica puede incluir una fase adicional, por ejemplo, un colorante, pero no obstante se considera todavía “trifásica” debido a la presencia de los tres componentes funcionales primarios.

Además, los términos “envase”, “envasado” y “recipiente” indican un objeto que retiene, contiene o está configurado para retener o contener una mercancía, por ejemplo, un producto alimenticio y alimentos. Un envase puede incluir un recipiente con un producto almacenado en el mismo. Los ejemplos de un envase, envasado y recipiente incluyen una bandeja, caja, cartón, receptáculo de botella, contenedor, saco y bolsa flexible. Un saco o bolsa flexible puede estar hecho de, por ejemplo, polipropileno o polietileno. El envase o recipiente puede cerrarse, cubrirse y/o sellarse usando una variedad de mecanismos que incluyen una cubierta, una tapa, sellante de tapa, un adhesivo y un sello térmico, por ejemplo. El envase o recipiente puede estar compuesto o construido de diversos materiales, tales como plástico (por ejemplo, polipropileno o polietileno), papel, poliestireno extruido, vidrio, metal y combinaciones de los mismos. En una realización, el envase o recipiente está compuesto de un polímero rígido o semirrígido, opcionalmente polipropileno o polietileno, y preferiblemente tiene una rigidez suficiente para conservar su forma bajo gravedad.

### Polímeros cargados a modo de ejemplo

La presente solicitud proporciona polímeros cargados activos que comprenden agentes activos, en los que tales polímeros pueden extruirse y/o moldearse en una variedad de formas deseadas, por ejemplo, revestimientos de recipiente, tapones, láminas de película, pellets y otras estructuras de este tipo.

Tales polímeros cargados activos incluyen agentes de canalización, tales como polietilenglicol (PEG) y copolímero de vinilpirrolidona-acetato de vinilo (PVPVA), que forman canales entre la superficie del polímero cargado y su interior para transmitir un material seleccionado (por ejemplo, humedad) al agente activo cargado. Tal como se explicó anteriormente, los polímeros cargados son formulaciones trifásicas (es decir, que comprenden un polímero de base, agente activo y agente de canalización). Polímeros cargados se describen, por ejemplo, en las patentes estadounidenses n.ºs 5.911.937, 6.080.350, 6.124.006, 6.130.263, 6.194.079, 6.214.255, 6.486.231, 7.005.459 y la publicación de patente estadounidense n.º 2016/0039955.

Los polímeros de base adecuados para su uso en la invención incluyen uno o más de acetato de etilenvinilo, elastómeros termoplásticos, polímeros termoplásticos, por ejemplo, poliolefinas tales como polipropileno y polietileno, poliisopreno, polibutadieno, polibuteno, polisiloxano, policarbonatos, poliamidas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-metacrilato, poli(cloruro de vinilo), poliestireno, poliésteres incluyendo ácido poliláctico, polianhídridos, poliácronitrilo, polisulfonas, éster poliacrílico, acrílico, poliuretano y poliactal, o copolímeros o mezclas de los mismos.

Los agentes de canalización adecuados para su uso en la invención incluyen uno o más de poliglicol tal como polietilenglicol (PEG), etileno-alcohol vinílico (EVOH), poli(alcohol vinílico) (PVOH), glicerina-poliamina, poliuretano y ácido policarboxílico incluyendo ácido poliacrílico o ácido polimetacrílico. Alternativamente, el agente de canalización puede ser, por ejemplo, un polímero insoluble en agua, tal como un óxido de polipropileno-monobutil éter, que está disponible comercialmente con el nombre comercial Polyglykol B01/240, producido por CLARIANT. En otras realizaciones, el agente de canalización podría ser un óxido de polipropileno-monobutil éter, que está disponible comercialmente con el nombre comercial Polyglykol B01/20, producido por CLARIANT, óxido de polipropileno, que está disponible comercialmente con el nombre comercial Polyglykol D01/240, producido por CLARIANT, acetato de etilenvinilo, nailon 6, nailon 66 o cualquier combinación de los anteriores.

Polímeros cargados con agentes de liberación antimicrobianos como agente activo se describen adicionalmente a continuación.

### Agentes de liberación antimicrobianos y polímeros cargados que incorporan los mismos

Las FIGs. 1-6 y 8 ilustran polímeros cargados 20 y diversos conjuntos de envasado formados de polímeros cargados según ciertas realizaciones de la invención. Los polímeros cargados 20 incluyen cada uno un polímero de base 25, un agente de canalización 35 y un agente activo 30. El agente activo 30 es un agente de liberación antimicrobiano. Tal como se muestra, el agente de canalización 35 forma canales de interconexión 45 a través del polímero cargado 20. Al menos algo del agente activo 30 está contenido dentro de estos canales 45, de modo que los canales 45 comunican entre el agente activo 30 y el exterior del polímero cargado 20 por medio de aberturas de canal 48 formadas en superficies externas del polímero cargado 25.

La FIG. 4 ilustra una realización de un polímero cargado 10 según un aspecto de la invención, en la que el agente activo 30 es un agente de liberación antimicrobiano. Las flechas indican el recorrido de un material seleccionado, por

ejemplo, humedad u otro gas, desde un exterior del polímero cargado 10, a través de los canales 45, hasta las partículas de agente activo 30 (en este caso, un agente de liberación antimicrobiano). El agente de liberación antimicrobiano reacciona con o se desencadena o activa de otro modo por el material seleccionado (por ejemplo, por humedad) y en respuesta libera un material antimicrobiano liberado, preferiblemente en forma de gas. Estas figuras se explican mejor adicionalmente más adelante.

Las características preferidas de agentes de liberación antimicrobianos usados según un aspecto de la presente invención incluyen una cualquiera o más de las siguientes características: (1) se volatilizan a temperaturas refrigeradas; (2) son seguros para la alimentación; (3) pueden incorporarse de manera segura a una formulación de polímero cargado u otro mecanismo para la liberación; (4) son estables en anaquel en condiciones de almacenamiento a largo plazo; (5) liberan el material antimicrobiano liberado solo una vez que un envase en el que se dispone el agente se sella con el producto dispuesto en el envase; (6) no afectan sustancialmente de manera organoléptica a un producto alimenticio almacenado cuando se formulan y se configuran para conseguir un perfil de liberación deseado dentro del envase; y (7) son aceptables bajo las regulaciones y/o directrices gubernamentales aplicables que pertenecen al envasado de alimentos y al etiquetado de alimentos terminados.

#### Agente de liberación antimicrobiano - Agente de liberación de dióxido de cloro

En un aspecto de la invención, un agente de liberación antimicrobiano libera dióxido de cloro ( $\text{ClO}_2$ ) en forma de gas como material antimicrobiano liberado. El agente de liberación antimicrobiano comprende 1) un compuesto activo, 2) un material portador y 3) un desencadenador, que se desencadenan o se activan en combinación por humedad para provocar que el agente libere dióxido de cloro.

Tal como se menciona en la sección de Antecedentes anterior, un agente de liberación antimicrobiano existente se proporciona con la marca ASEPTRON 7.05 de BASF Catalysts LLC, tal como se describe en la patente estadounidense n.º 6.676.850. El solicitante ha inventado agentes de liberación antimicrobianos nuevos y únicos que proporcionan ciertas ventajas con respecto a ASEPTRON. La invención del solicitante incluye agentes de liberación de gas de dióxido de cloro que proporcionan perfiles de liberación controlables y una procesabilidad deseable en la fabricación. Los nuevos agentes de liberación de  $\text{ClO}_2$  del solicitante son más susceptibles a la producción a escala industrial, son relativamente estables y adaptables para un proceso de producción de un polímero cargado a altos niveles de carga. Específicamente, la invención proporciona una composición de liberación de  $\text{ClO}_2$  que comprende un compuesto activo, un material portador y un desencadenador. Opcionalmente, el agente de liberación antimicrobiano de la invención es un polvo seco. Lo siguiente describe cada uno de los componentes mencionados anteriormente de composiciones de liberación de  $\text{ClO}_2$  según aspectos opcionales de la invención.

#### Compuesto activo

Pueden utilizarse una variedad de cloritos de metal como compuesto activo en la preparación del agente de liberación antimicrobiano, incluyen cloritos de metal alcalino, cloritos de metal alcalinotérreo y cloritos de metal de transición. En una realización, los cloritos de metal son cloritos de metal alcalino tales como clorito de sodio y clorito de potasio. En otra realización, los cloritos de metal son cloritos de metal alcalinotérreo tales como clorito de bario, clorito de calcio y clorito de magnesio. En una realización, el clorito de metal es clorito de sodio.

Los cloritos de metal están disponibles de una variedad de fuentes comerciales. Clorito de sodio en copos de calidad técnica (80%) está disponible de Acros, Aldrich Chemical Co., y Alfa Asser. El clorito de calcio y el clorito de potasio están disponibles de T.J. Baker Co. y Aldrich Chemical Co., respectivamente. Generalmente, estos cloritos comerciales se secan (por ejemplo, a 300°C durante 3 horas) y se enfrían antes de su uso.

#### Material portador

El material portador tiene un pH de desde 1,4 hasta 3,1. El pH en el presente documento se refiere al pH de la fase acuosa del material portador suspendido o disuelto en agua. Opcionalmente, una muestra de 2 g del material portador se suspende en 10 ml de agua. El pH de la fase acuosa se mide. Opcionalmente, el material portador es un material hidrófilo. Opcionalmente, el material portador es un material sólido seco. El material portador es un gel de sílice acidificado. El material portador puede haberse tratado con uno o más ácidos. Opcionalmente, el ácido es un ácido mineral, seleccionado opcionalmente de un grupo que consiste en ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico. Opcionalmente, el material portador nativo se trata con uno o más ácidos de modo que el pH de la fase acuosa del material portador tratado resultante es de desde 1,4 hasta 3,1. Opcionalmente, el pH de la fase acuosa del material hidrófilo tratado resultante es de desde 1,5 hasta 1,8. El solicitante ha encontrado que un pH de la fase acuosa de 1,4 a 3,1 proporciona una ventana deseable que equilibra bien la seguridad y la eficacia. En otras palabras, el intervalo mencionado de manera inmediatamente anterior proporciona una "zona segura" para procesar y manipular el material al tiempo que también proporciona propiedades de liberación de dióxido de cloro deseables. Opcionalmente, el material portador nativo se remoja en una disolución de ácido mineral. La concentración de la concentración de la disolución de ácido mineral puede oscilar entre 0,1 M y saturada, dependiendo del valor de pH deseado del material portador. Opcionalmente, el material portador se seca (por ejemplo, a 300°C durante 3 horas) tras la acidificación y se enfría antes de su uso.

Desencadenador

- 5 El desencadenador comprende un material higroscópico. Opcionalmente, el material higroscópico es una sal higroscópica. Opcionalmente, el material higroscópico es uno cualquiera de cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de litio, nitrato de magnesio, sulfato de cobre, sulfato de aluminio, sulfato de magnesio, carbonato de calcio, pentóxido de fósforo y/o bromuro de litio. En una realización, el desencadenador es cloruro de calcio. Generalmente, el material higroscópico se seca (por ejemplo, a 300°C durante 3 horas) y se enfría antes de su uso.
- 10 Normalmente, debido a la higroscopicidad del desencadenador, se junta y se recoge humedad, que entonces inicia la reacción con el compuesto activo que conduce a la liberación de dióxido de cloro.

Agente de liberación de dióxido de cloro

- 15 Cada uno de los componentes del agente de liberación de dióxido de cloro descrito anteriormente se prepara por separado. Por ejemplo, el material portador y el desencadenador se preparan individualmente, entonces se combinan en última instancia con el compuesto activo.

- 20 El material portador es un gel de sílice acidificado. Opcionalmente, el gel de sílice acidificado se prepara tratando el gel de sílice nativo con disolución de ácido sulfúrico acuosa para proporcionar una suspensión. La suspensión se seca exhaustivamente con calor para dar un gel de sílice acidificado en un estado seco. El pH del gel de sílice acidificado es de desde 1,4 hasta 3,1, opcionalmente desde 1,5 hasta 1,8, opcionalmente desde 1,5 hasta 3,0, opcionalmente desde 1,5 hasta 2,5, opcionalmente desde 1,5 hasta 1,8, opcionalmente desde 2,0 hasta 3,0, opcionalmente desde 2,0 hasta 2,5. El pH se mide mediante un método estándar, por ejemplo, midiendo el pH de la fase acuosa de 2 g del gel de sílice acidificado en 10 ml de agua.

- 25 El material portador se mezcla entonces con el desencadenador y el compuesto activo en cualquier orden. En una realización, el material portador gel de sílice acidificado se mezcla con el desencadenador (tal como  $\text{CaCl}_2$ ) para proporcionar una mezcla. Opcionalmente, la mezcla se combina finalmente con el compuesto activo (tal como un clorito de metal incluyendo  $\text{NaClO}_2$ ) para hacer el agente activo de liberación de  $\text{ClO}_2$ . En otra realización, el material portador se mezcla con el compuesto activo y entonces se mezcla con el desencadenador. En otra realización, el material portador se mezcla con el compuesto activo y el desencadenador simultáneamente.

- 30 Las cantidades del compuesto activo, del material portador y del desencadenador en el agente de liberación antimicrobiano dependen de varios factores, incluyendo los componentes específicos elegidos, la cantidad deseada de gas de dióxido de cloro liberado, la tasa de la liberación deseada de gas de dióxido de cloro y la cantidad total del agente de liberación antimicrobiano deseada para su uso. Sin embargo, el perfil de liberación de gas de dióxido de cloro es más sensible a la acidez y la sequedad del material portador que a otros factores tales como la cantidad del compuesto activo.

- 35 En cualquier realización, el material portador es el 50% - 90% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano. Opcionalmente, el material portador es el 60% - 90%, opcionalmente el 60% - 80%, opcionalmente el 60% - 70%, opcionalmente el 70% - 90%, opcionalmente el 70% - 80% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano.

- 40 En cualquier realización, el compuesto activo es el 5% - 30% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano. Opcionalmente, el compuesto activo es el 7% - 25%, opcionalmente el 9% - 20%, opcionalmente el 11% - 20% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano.

- 45 En cualquier realización, el desencadenador es el 2% - 20% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano. Opcionalmente, el desencadenador es el 5% - 18%, opcionalmente el 8% - 15%, opcionalmente aproximadamente el 10% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano.

- 50 Según una realización de la invención, el agente de liberación de  $\text{ClO}_2$  así preparado es un sólido seco e higroscópico, y se sella y se almacena bajo nitrógeno hasta su uso.

- 55 Las propiedades de liberación de  $\text{ClO}_2$  de los agentes de liberación de  $\text{ClO}_2$  según aspectos opcionales de la invención se perfilan en la FIG. 7. Se prepararon realizaciones a modo de ejemplo de los agentes de liberación de  $\text{ClO}_2$  según la siguiente composición: gel de sílice acidificado 77%, clorito de sodio 13% y cloruro de calcio 10%. El gráfico de la FIG. 7 ilustra propiedades de liberación de esta composición a diferentes niveles de pH, desde pH 1,42 hasta pH 3,14. El gráfico muestra que el menor pH proporcionaba el mayor nivel de concentración de  $\text{ClO}_2$  y el mayor pH proporcionaba el menor nivel de concentración de  $\text{ClO}_2$ . Estos datos demuestran que la variación de pH permite modular la concentración de  $\text{ClO}_2$  a niveles pretendidos.

- 60 El agente de liberación de  $\text{ClO}_2$  por gramo preparado según aspectos opcionales de la invención proporciona una concentración de  $\text{ClO}_2$  de desde 1000 ppm hasta 4000 ppm a temperatura ambiente (23°C), cuando se inicia la liberación

de gas mediante el contacto con humedad. Opcionalmente, la concentración de ClO<sub>2</sub> es de: desde 1000 ppm hasta 3500 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 3000 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 2500 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 2000 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 1500 ppm, opcionalmente desde 1500 ppm hasta 3500 ppm, opcionalmente desde 1500 ppm hasta 3000 ppm, opcionalmente desde 1500 ppm hasta 2500 ppm, opcionalmente desde 1500 ppm hasta 2000 ppm, opcionalmente desde 2000 ppm hasta 3500 ppm, opcionalmente desde 2000 ppm hasta 3000 ppm, opcionalmente desde 2000 ppm hasta 2500 ppm, opcionalmente desde 2500 ppm hasta 3500 ppm, opcionalmente desde 2500 ppm hasta 3000 ppm, opcionalmente desde 3000 ppm hasta 3500 ppm.

La concentración de ClO<sub>2</sub> a la que se hace referencia en el presente documento se midió tal como sigue. Se colocó una esponja (1" x 1" x 1/2") en el fondo de un frasco de conserva de vidrio de 2,1 l. Se añadió agua (10 ml) a la esponja. El agua se absorbió completamente en la esponja y no había agua libre visible. Se colocó una muestra del agente de liberación de ClO<sub>2</sub> en forma de polvo (2 g) en el fondo del frasco de vidrio, donde no había contacto físico con la esponja. El frasco de vidrio se selló y se protegió de la luz ambiental. La concentración de ClO<sub>2</sub> en el espacio vacío se monitorizó. Un conducto de transporte de gas que incluía un conducto de salida y un conducto de retorno desviaba el aire en el espacio vacío hasta un analizador de gas de ClO<sub>2</sub> portátil antes de retornarse.

#### Polímero cargado que contiene agente de liberación antimicrobiano

Opcionalmente, el agente de liberación antimicrobiano es un componente de un polímero cargado, que es al menos trifásico y comprende el agente de liberación antimicrobiano, un polímero de base y un agente de canalización. La forma del polímero cargado no está limitada. Opcionalmente, tal polímero cargado está en forma de una película, una lámina o un tapón, por ejemplo.

En general, se cree que cuanto mayor sea la concentración de agente activo en la mezcla, mayor será la capacidad de absorción, adsorción o liberación (según sea el caso) de la composición final. Sin embargo, una concentración demasiado alta de agente activo podría provocar que el polímero cargado sea más frágil y que la mezcla fundida de agente activo, material de polímero de base y agente de canalización sea más difícil de o bien conformarse térmicamente, o bien extruirse o bien moldearse por inyección.

En una realización, el nivel de carga de agente de liberación antimicrobiano oscila entre el 20% y el 80%, opcionalmente entre el 40% y el 70%, opcionalmente entre el 40% y el 60%, opcionalmente entre el 40% y el 50%, opcionalmente entre el 45% y el 65%, opcionalmente entre el 45% y el 60%, opcionalmente entre el 45% y el 55%, opcionalmente entre el 50% y el 70%, opcionalmente entre el 55% y el 65%, en peso con respecto al peso total del polímero cargado. Según la invención, el nivel de carga opcional para el agente de liberación de ClO<sub>2</sub> de la invención se selecciona tomando en consideración factores tales como la seguridad. Por ejemplo, a niveles de carga por encima de aproximadamente el 50% para el agente de liberación de ClO<sub>2</sub> con gel de sílice a un pH < 2,5, los componentes de polímero cargado a temperaturas operativas pueden ser un peligro de incendio. Por consiguiente, para tales realizaciones, el nivel de carga para el agente de liberación de ClO<sub>2</sub> es de desde el 20% hasta el 60%, opcionalmente del 20% al 55%, opcionalmente del 20% al 50%, opcionalmente del 30% al 60%, opcionalmente del 30% al 55%, opcionalmente del 30% al 50%, opcionalmente del 40% al 60%, opcionalmente del 40% al 55%, opcionalmente del 40% al 50%, opcionalmente del 45% al 60%, opcionalmente del 50% al 55%.

Opcionalmente, el polímero de base oscila entre el 10% y el 70%, opcionalmente entre el 15% y el 60%, opcionalmente entre el 15% y el 50%, opcionalmente entre el 15% y el 40%, opcionalmente entre el 20% y el 60%, opcionalmente entre el 20% y el 50%, opcionalmente entre el 20% y el 40%, opcionalmente entre el 20% y el 35%, opcionalmente entre el 25% y el 60%, opcionalmente entre el 25% y el 50%, opcionalmente entre el 25% y el 40%, opcionalmente entre el 25% y el 30%, opcionalmente entre el 30% y el 60%, opcionalmente entre el 30% y el 50%, opcionalmente entre el 30% y el 45%, opcionalmente entre el 40% y el 60%, opcionalmente entre el 40% y el 50% en peso del polímero cargado.

Dado que el agente de liberación de ClO<sub>2</sub> se degrada a altas temperaturas, los polímeros de base particularmente adecuados para su uso en la invención incluyen aquellos elastómeros termoplásticos y polímeros termoplásticos con una temperatura de fusión a o por debajo de 180°C. Los ejemplos incluyen poliolefinas tales como polipropileno y polietileno, poliisopreno, polibutadieno, polibuteno, poliamidas, copolímeros de etileno-acetato de vinilo, copolímero de etileno-metacrilato, poli(cloruro de vinilo), poliésteres incluyendo ácido poliláctico, o copolímeros o mezclas de los mismos.

El agente de canalización oscila entre el 1% y el 20%, opcionalmente entre el 1% y el 15%, opcionalmente entre el 2% y el 15%, opcionalmente entre el 5% y el 20%, opcionalmente entre el 5% y el 15%, opcionalmente entre el 5% y el 10%, opcionalmente entre el 8% y el 15%, opcionalmente entre el 8% y el 10%, opcionalmente entre el 10% y el 20%, opcionalmente entre el 10% y el 15%, u opcionalmente entre el 10% y el 12%, en peso con respecto al peso total del polímero cargado.

En una realización, un polímero cargado puede ser una formulación trifásica que incluye del 35% al 60% en peso del agente de liberación antimicrobiano en forma de la mezcla en polvo descrita anteriormente, del 30% al 50% en peso de un polímero de base (tal como acetato de etilenvinilo (EVA)) y del 5% al 12% en peso de un agente de canalización (tal como polietilenglicol (PEG)).

Los métodos de producción de polímeros cargados 10 según la invención no están limitados particularmente. Los ejemplos incluyen mezclar un polímero de base 25 y un agente de canalización 35. El agente activo 30 se mezcla en el polímero de base 25 o bien antes o bien después de añadir el agente de canalización 35. Los tres componentes se distribuyen uniformemente dentro de la mezcla de polímero cargado 10. El polímero cargado así preparado contiene al menos tres fases.

Las FIGs. 1-6 y 8 ilustran polímeros cargados 10 y diversos conjuntos de envasado formados de polímeros cargados según la invención. Los polímeros cargados 10 incluyen cada uno un material de polímero de base 25, un agente de canalización 35 y un agente activo 30. Tal como se muestra, el agente de canalización 35 forma canales de interconexión 45 a través del polímero cargado 10. Al menos algo del agente activo 30 está contenido dentro de estos canales 45, de modo que los canales 45 comunican entre el agente activo 30 y el exterior del polímero cargado 10 por medio de aberturas de canal 48 formadas en superficies externas del polímero cargado 10. El término "un agente activo" puede entenderse como "un agente de liberación antimicrobiano" o "un agente de liberación de ClO<sub>2</sub>" según el contexto.

La FIG. 1 muestra un tapón 55 construido de un polímero cargado 20, según ciertas realizaciones de la invención. El tapón 55 puede colocarse dentro de un recipiente. Tal como se ha mencionado anteriormente, el polímero cargado 20 incluye un polímero de base 25, un agente de canalización 35 y un agente activo 30.

La FIG. 2 muestra una vista en sección transversal del tapón 55 mostrado en la FIG. 1. Además, la FIG. 2 muestra que el polímero cargado 20 se ha solidificado de modo que el agente de canalización 35 forma canales de interconexión 45 para establecer pasos por todo el tapón solidificado 55. Al menos algo del agente activo 30 está contenido dentro de los canales 45, de modo que los canales 45 comunican entre el agente activo 30 y el exterior del polímero cargado 20 por medio de aberturas de canal 48 formadas en superficies externas del polímero cargado 20.

La FIG. 3 ilustra una realización de un tapón 55 que tiene una construcción y constitución similares a las del tapón 55 de la FIG. 2, en la que los canales de interconexión 45 son más finos en comparación con aquellos mostrados en la FIG. 2. Esto puede resultar del uso de un agente dímero (es decir, un plastificante) junto con un agente de canalización 35. El agente dímero puede potenciar la compatibilidad entre el polímero de base 25 y el agente de canalización 35. Esta compatibilidad potenciada se facilita mediante una menor viscosidad de la mezcla, lo que puede fomentar un mezclado más exhaustivo del polímero de base 25 y el agente de canalización 35, que en condiciones normales pueden resistir la combinación para dar una disolución uniforme. Tras la solidificación del polímero cargado 20 que tiene un agente dímero añadido al mismo, los canales de interconexión 45 que están formados a través del mismo tienen una mayor dispersión y una menor porosidad, estableciendo de ese modo una mayor densidad de canales de interconexión por todo el tapón 55.

Los canales de interconexión 45, tal como los dados a conocer en el presente documento, facilitan la transmisión de un material deseado, tal como humedad o gas, a través del polímero de base 25, que generalmente actúa como barrera para resistir a la permeación de estos materiales. Por este motivo, el propio polímero de base 25 actúa como sustancia de barrera dentro de la que puede cargarse un agente activo 30. Los canales de interconexión 45 formados del agente de canalización 35 proporcionan caminos para que el material deseado se mueva a través del polímero cargado 10. Sin estos canales de interconexión 45, se cree que cantidades relativamente pequeñas del material deseado se transmitirían a través del polímero de base 25 hasta o desde el agente activo 30. Adicionalmente, cuando el material deseado se transmite desde el agente activo 30, puede liberarse desde el agente activo 30 cuando el agente activo 30 es un material de liberación, tal como un material de liberación de gas antimicrobiano.

La FIG. 4 ilustra una realización de un polímero cargado 10 según un aspecto de la invención, en la que el agente activo 30 es un agente de liberación antimicrobiano. Las flechas indican el recorrido de un material seleccionado, por ejemplo, humedad u otro gas, desde un exterior del polímero cargado 10, a través de los canales 45, hasta las partículas de agente activo 30 (en este caso, un agente de liberación antimicrobiano). El agente de liberación antimicrobiano reacciona con o se desencadena o activa de otro modo por el material seleccionado (por ejemplo, por humedad) y en respuesta libera un material antimicrobiano liberado, preferiblemente en forma de gas.

La FIG. 5 ilustra una lámina o película activa 75 formada del polímero cargado 20 usada en combinación con una lámina de barrera 80 para formar un material compuesto, según un aspecto de la invención. Las características de la lámina o película activa 75 son similares a las descritas con respecto al tapón 55. La lámina de barrera 80 puede ser un sustrato tal como papel de aluminio y/o un polímero con baja permeabilidad a la humedad o al oxígeno. La lámina de barrera 80 es compatible con la estructura de polímero cargado 75 y por tanto está configurada para unirse térmicamente a la lámina o película activa 75, cuando la lámina o película activa 75 se solidifica tras la dispensación.

La FIG. 6 ilustra una realización en la que la lámina o película activa 75 y la lámina de barrera 80 se combinan para formar una envuelta de envasado que tiene características activas en una superficie interior formada por el polímero cargado 10 en la lámina o película activa 75, y características resistentes al vapor en una superficie exterior formada por la lámina de barrera 80. En esta realización, la lámina o película activa 75 ocupa una porción de la lámina de barrera 80.

En una realización, las láminas de la FIG. 5 se juntan para formar un envase activo 85, tal como se muestra en la FIG. 6. Tal como se muestra, se proporcionan dos laminados o materiales compuestos, formado cada uno de una lámina o película activa 75 unida con una lámina de barrera 80. Los laminados de lámina se apilan, con la lámina o película activa 75 enfrentadas entre sí, para disponerse en un interior del envase, y se unen en una región de sellado 90, formada alrededor de un perímetro de la región sellada del envase interior.

Opcionalmente, en cualquiera de las realizaciones anteriores, el polímero cargado antimicrobiano está en forma de una película que se dispone dentro de un envase para alimentos sellado. Opcionalmente, la película puede adherirse, por ejemplo, usando un adhesivo, a una superficie interna del envase. Alternativamente, la película puede encastrarse térmicamente (sin un adhesivo) a la superficie interna del envase. El proceso de encastrado térmico de una película sobre un sustrato se conoce en la técnica y se describe en detalle en la patente estadounidense n.º 8.142.603.

Alternativamente, la película puede depositarse en y adherirse a la superficie interna del envase por medio de un proceso de masa fundida en línea directo. El tamaño y el grosor de la película pueden variar. En ciertas realizaciones, la película tiene un grosor de aproximadamente 0,2 mm o 0,3 mm. Opcionalmente, la película puede oscilar entre 0,1 mm y 1,0 mm, más preferiblemente entre 0,2 mm y 0,6 mm.

Opcionalmente, la película de polímero cargado 114 se encastra térmicamente al envase (por ejemplo, sobre la pared lateral tal como se describe y se muestra con relación a la Fig. 8). Ventajosamente, el encastrado térmico podría permitir que la película se adhiera permanentemente a la pared lateral sin el uso de un adhesivo. Un adhesivo puede ser problemático en algunas circunstancias porque puede liberar compuestos volátiles no deseados en el espacio vacío que contiene alimentos. Aspectos de un proceso de encastrado térmico que puede usarse según las realizaciones de la invención se dan a conocer en la patente estadounidense n.º 8.142.603, tal como se hizo referencia anteriormente. El encastrado térmico, en este caso, se refiere al calentamiento de un sustrato de capa de sellado sobre la pared lateral al tiempo que se ejerce suficiente presión sobre la película y el sustrato de capa de sellado para adherir la película a la pared de recipiente o a otro sustrato.

Por ejemplo, en ciertas realizaciones, la película de polímero cargado antimicrobiana 114 puede conectarse a la superficie de la película de tapa 112 (o una tapa) que está dentro del recipiente, en lugar de las secciones de película 114 sobre la(s) pared(es) lateral(es) 106, o además de ello. Alternativamente, la película de polímero cargado antimicrobiana 114 puede incorporarse a la composición de la película de tapa 112 (o una tapa). Opcionalmente, la propia película de tapa puede incluir una capa de barrera de tapa y una capa de película de polímero cargado antimicrobiana bajo la misma. Opcionalmente en cualquier realización en la que la tapa o película de tapa es el sustrato, la película de polímero cargado puede encastrarse térmicamente a la misma para adherir la película de polímero cargado a la tapa o película de tapa.

Además de la colocación de la película 114, otro factor importante es el perfil de liberación del material antimicrobiano liberado. Tal como se ha mencionado anteriormente, para garantizar un tiempo de caducidad adecuado, la liberación del agente se controla preferiblemente hasta una tasa deseada. Por ejemplo, en algunas realizaciones, la liberación no debe producirse toda inmediatamente; más bien, la liberación puede ser más preferiblemente prolongada, sostenida y predeterminada para alcanzar un tiempo de caducidad deseado. Sin embargo, en algunas aplicaciones, una "explosión rápida" más corta pero más potente de dióxido de cloro al interior del espacio vacío puede ser deseable.

En general, el polímero cargado con agente de liberación antimicrobiano se autoactiva, lo que significa que la liberación del gas antimicrobiano liberado no se inicia hasta que el agente de liberación antimicrobiano se expone al material seleccionado, por ejemplo, humedad. Normalmente, no está presente humedad en el interior, por ejemplo, el espacio vacío, del recipiente antes de que un producto alimenticio se coloque dentro del recipiente. Tras la colocación, el producto alimenticio genera humedad que interacciona con el agente de liberación antimicrobiano cargado en el polímero, para generar el agente de liberación antimicrobiano en el espacio vacío. En una realización, el recipiente se sella de manera estanca a la humedad para atrapar la humedad dentro del recipiente generada por alimentos que exudan humedad.

En ciertas realizaciones, pueden conseguirse una liberación controlada y/o un perfil de liberación deseado aplicando un recubrimiento al agente activo, por ejemplo, usando un recubridor de pulverización, en el que el recubrimiento está configurado para liberar el agente antimicrobiano liberado dentro de un periodo de tiempo deseado. Los agentes de liberación antimicrobianos pueden tener diferentes recubrimientos aplicados sobre los mismos para conseguir diferentes efectos de liberación. Por ejemplo, si se desea un tiempo de caducidad de 14 días, basándose en la humedad relativa predeterminada del envase, puede determinarse la cantidad de material seleccionado (humedad) presente para desencadenar el agente de liberación antimicrobiano. Basándose en esta determinación, el agente puede recubrirse con recubrimientos de liberación prolongada de grosores y/o propiedades variables para conseguir el perfil de liberación deseado. Por ejemplo, algo de agente activo se recubrirá de modo que no empezará a liberar material antimicrobiano liberado hasta después de una semana, mientras que otro agente activo empezará la liberación casi inmediatamente. La tecnología de recubrimiento por pulverización se conoce en la técnica. Por ejemplo, perlas farmacéuticas y similares se recubren por pulverización para controlar la tasa de liberación de principio activo, por ejemplo, para crear fármacos de liberación prolongada o sostenida. Opcionalmente, tal tecnología puede adaptarse para aplicar recubrimientos al agente activo para conseguir una tasa controlada deseada de liberación de gas antimicrobiano.

Alternativamente, pueden conseguirse una liberación controlada y/o un perfil de liberación deseado proporcionando una capa, opcionalmente a ambos lados de la película, de un material configurado para controlar la absorción de humedad en el polímero cargado (lo que a su vez desencadena la liberación del material antimicrobiano liberado). Por ejemplo, la película puede incluir un revestimiento polimérico hecho, por ejemplo, de polietileno de baja densidad (LDPE) dispuesto en cada lado o ambos lados de la misma. El grosor de la película y el/los revestimiento(s) puede variar. En ciertas realizaciones, la película tiene aproximadamente 0,3 mm de grosor y los revestimientos de LDPE a cada lado tienen cada uno aproximadamente de 0,02 mm a 0,04 mm de grosor. Los revestimientos de LDPE pueden coextruirse con la película o laminarse sobre la misma.

Alternativamente, pueden conseguirse una liberación controlada y/o un perfil de liberación deseado modificando la formulación del desencadenador del agente de liberación antimicrobiano. Por ejemplo, el desencadenador, cuando se pone en contacto con humedad, se licúa y entonces reacciona con el componente activo (por ejemplo, clorito de sodio) para provocar la liberación del gas antimicrobiano. El desencadenador puede formularse para licuarse tras el contacto con humedad a diferentes tasas. Cuanto más rápido se licúa el desencadenador, más rápida será la liberación de gas antimicrobiano y viceversa. De esta manera, la modificación del desencadenador es aún otro modo para proporcionar una tasa de liberación deseada de gas antimicrobiano.

Puede utilizarse cualquier combinación de los mecanismos mencionados anteriormente para conseguir tasas de liberación y perfiles de liberación deseados de gas antimicrobiano dentro de un espacio vacío del recipiente.

En una realización, una película preparada a partir del polímero cargado antimicrobiano de la presente invención proporciona en una base por gramo una concentración de  $\text{ClO}_2$  de desde 150 ppm hasta 2000 ppm a temperatura ambiente (23°C), cuando se inicia la liberación de gas mediante el contacto con humedad en las condiciones estándar (véanse los Ejemplos). Opcionalmente, la concentración de  $\text{ClO}_2$  es de: desde 150 ppm hasta 1800 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 1600 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 1200 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 1000 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 800 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 600 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 400 ppm, opcionalmente desde 150 ppm hasta 250 ppm, opcionalmente desde 400 ppm hasta 1800 ppm, opcionalmente desde 400 ppm hasta 1600 ppm, opcionalmente desde 400 ppm hasta 1200 ppm, opcionalmente desde 400 ppm hasta 1000 ppm, opcionalmente desde 400 ppm hasta 800 ppm, opcionalmente desde 400 ppm hasta 600 ppm, opcionalmente desde 600 ppm hasta 1800 ppm, opcionalmente desde 600 ppm hasta 1600 ppm, opcionalmente desde 600 ppm hasta 1200 ppm, opcionalmente desde 600 ppm hasta 1000 ppm, opcionalmente desde 600 ppm hasta 800 ppm, opcionalmente desde 800 ppm hasta 1800 ppm, opcionalmente desde 800 ppm hasta 1600 ppm, opcionalmente desde 800 ppm hasta 1200 ppm, opcionalmente desde 800 ppm hasta 1000 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 1800 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 1600 ppm, opcionalmente desde 1000 ppm hasta 1200 ppm, opcionalmente desde 1200 ppm hasta 1800 ppm, opcionalmente desde 1200 ppm hasta 1600 ppm, opcionalmente desde 1600 ppm hasta 1800 ppm.

La concentración de  $\text{ClO}_2$  a la que se hace referencia en el presente documento se mide tal como sigue. En un frasco de conserva de vidrio de 2,1 l se colocó una esponja (1" x 1" x 1/2") en el fondo. Se añadió agua (10 ml) a la esponja. El agua se absorbió completamente en la esponja y no había agua libre visible. Se colocó una tira de película (2 g, 1,7" x 1", de 0,3 mm de grosor) en el fondo del frasco de vidrio, donde no había contacto físico con la esponja. El frasco de vidrio se selló y se protegió de la luz ambiental. La concentración de  $\text{ClO}_2$  en el espacio vacío se monitorizó. Un conducto de transporte de gas que incluía un conducto de salida y un conducto de retorno desviaba el aire en el espacio vacío hasta un analizador de gas de  $\text{ClO}_2$  portátil antes de retornarse.

### Recipientes o envases a modo de ejemplo según la invención

El polímero cargado que contiene el agente de liberación antimicrobiano de la invención puede utilizarse opcionalmente en envases para alimentos. La eficacia del polímero cargado no se basa en el contacto directo con el producto alimenticio almacenado en el envase, sino que se basa más bien en la liberación de dióxido de cloro al interior del espacio vacío del envase para proporcionar un efecto antimicrobiano sobre el producto alimenticio. El polímero cargado puede acoplarse, adherirse o incluirse de otro modo en cualquier recipiente o envase por medio de métodos convencionales. El recipiente o envase se usa en el comercio para el transporte, la conservación y el almacenamiento de alimentos. La forma o la geometría del recipiente o envase no está limitada.

La FIG. 8 muestra un envase opcional 100 para almacenar alimentos frescos, por ejemplo, productos agrícolas o carne, según ciertas realizaciones de la invención. El envase 100 se muestra en forma de una bandeja de plástico 102, aunque también se contemplan otras formas y materiales como estando dentro del alcance de la invención. La bandeja 102 comprende una base 104 y paredes laterales 106 que se extienden verticalmente desde la base 104 conduciendo hasta una abertura de bandeja 108. La base 104 y las paredes laterales 106 definen conjuntamente un interior 110, por ejemplo, para retener y almacenar productos agrícolas frescos. El envase 100 incluye opcionalmente una película de tapa de plástico flexible 112, que se dispone por encima de y sella la abertura 108. Se contempla y se entiende que pueden usarse una amplia variedad de cubiertas o tapas para cerrar y sellar la abertura 108. Opcionalmente, la cubierta o tapa es transparente, de modo que puede verse el interior. Cuando un producto (por

ejemplo, tomates rebanados) se almacena dentro del interior 110, el espacio vacío que está rodeando y por encima del producto se denomina en el presente documento "espacio vacío" (no mostrado).

5 El envase 100 incluye además secciones de película de polímero cargado antimicrobiana 114 dispuestas sobre las paredes laterales 106. En la realización mostrada, hay cuatro secciones de tal película 114, una sección de película 114 por pared lateral 106. La película 114 se dispone preferiblemente en o cerca de la parte superior de la pared lateral 106, de manera proximal a la abertura 108. Al menos una porción, aunque preferiblemente la mayoría o todas de cada una de las secciones de película 114 sobresalen por encima de la línea media 116 de la pared lateral 106, estando la línea media 116 ubicada de manera central entre la base 104 y la abertura 108. Se ha encontrado que la colocación de la película en o hacia la parte superior del envase 100 tiene un efecto sobre la eficacia de las secciones de película 114, ya que tal colocación facilita una distribución deseable de material antimicrobiano liberado al interior del espacio vacío del envase 100. Se ha encontrado que la colocación del polímero cargado a una altura demasiado baja por encima de la base 104, o por debajo del alimento en el envase, no proporciona una distribución deseable del material antimicrobiano liberado en el espacio vacío. Si la transferencia de masa del antimicrobiano no es óptima, algo del producto alimenticio/mercancía no estará protegido de manera adecuada frente al crecimiento de microbios. Adicionalmente, el alimento puede reaccionar de manera no deseable con y/o absorber el material antimicrobiano liberado. Se ha encontrado que colocar la película por encima de la línea media de la pared lateral, preferiblemente a una altura de al menos el 67% o el 75% o aproximadamente el 80% de la pared lateral, facilita conseguir un perfil de liberación de gas antimicrobiano y una concentración en el espacio vacío deseados.

20 Opcionalmente, la película de polímero cargado 114 se encastra térmicamente al envase (por ejemplo, sobre la pared lateral tal como se describe y se muestra con relación a la Fig. 8). Ventajosamente, el encastrado térmico podría permitir que la película se adhiera permanentemente a la pared lateral sin el uso de un adhesivo. Un adhesivo puede ser problemático en algunas circunstancias porque puede liberar compuestos volátiles no deseados en el espacio vacío que contiene alimentos. Aspectos de un proceso de encastrado térmico que puede usarse según las realizaciones de la invención se dan a conocer en la patente estadounidense n.º 8.142.603, tal como se hizo referencia anteriormente. El encastrado térmico, en este caso, se refiere al calentamiento de un sustrato de capa de sellado sobre la pared lateral al tiempo que se ejerce suficiente presión sobre la película y el sustrato de capa de sellado para adherir la película a la pared de recipiente o a otro sustrato. Opcionalmente, la película de polímero cargado 114 se deposita en y se adhiere al envase por medio de un proceso de adhesión de masa fundida en línea directa.

35 En ciertas realizaciones, la película de polímero cargado antimicrobiana 114 puede conectarse a la superficie de la película de tapa 112 (o una tapa) que está dentro del recipiente, en lugar de las secciones de película 114 sobre la(s) pared(es) lateral(es) 106, o además de ello. Alternativamente, la película de polímero cargado antimicrobiana 114 puede incorporarse a la composición de la película de tapa 112 (o una tapa).

Puede utilizarse cualquier combinación de los mecanismos mencionados anteriormente para conseguir tasas de liberación y perfiles de liberación deseados de gas antimicrobiano dentro de un espacio vacío de un recipiente.

40 La invención se ilustrará más detalladamente con referencia a los siguientes ejemplos, pero debe entenderse que la invención no debe considerarse que está limitada a los mismos.

## EJEMPLOS

### 45 Ejemplo 1 - Agente de liberación de ClO<sub>2</sub>

50 A una disolución de ácido sulfúrico 0,6 N (aproximadamente 20 l) se le añadió lentamente gel de sílice (25 lb, 11,3 kg) para formar una suspensión. La suspensión se mezcló exhaustivamente, se secó en un horno y se enfrió hasta temperatura ambiente. Se suspendió una muestra de 2 g del gel de sílice acidificado en 10 ml de agua. El pH de la fase acuosa era de aproximadamente 1,4-1,6.

55 Una porción del gel de sílice acidificado (aproximadamente 20 lb, 9,1 kg) se mezcló exhaustivamente con polvo de cloruro de calcio seco (aproximadamente 2,5 lb, 1,1 kg) antes de añadir el polvo de clorito de sodio seco (aproximadamente 3,2 lb, 1,4 kg). La mezcla se mezcló de nuevo exhaustivamente y se purgó con nitrógeno. El agente de liberación de ClO<sub>2</sub> así preparado se selló y se almacenó bajo nitrógeno.

Un agente de liberación de ClO<sub>2</sub> de muestra se ilustra en la tabla 1 a continuación.

Tabla 1

Composición de liberación de ClO <sub>2</sub> n.º 1	% en peso
Gel de sílice (pH ~1,6)	77
Cloruro de calcio	10
Clorito de sodio	13

Se prepararon de manera similar otros geles de sílice acidificados de acidez diferente y se incorporaron al agente de liberación de ClO<sub>2</sub> correspondiente.

5 El agente de liberación de ClO<sub>2</sub> así preparado se indujo para la liberación de ClO<sub>2</sub>. En un frasco de conserva de vidrio de 2,1 l se colocó una esponja (1" x 1" x 1/2") en el fondo. Se añadió agua (10 ml) a la esponja y se absorbió completamente en la esponja y no había agua libre visible. Una muestra del agente de liberación de ClO<sub>2</sub> (2 g) se colocó en el fondo del frasco de vidrio, donde no hay contacto físico con la esponja. El frasco de vidrio se selló y se protegió de la luz ambiental. La concentración de ClO<sub>2</sub> alcanzó normalmente un pico a las 2-4 horas a temperatura ambiente (23°C).

10 La liberación de ClO<sub>2</sub> del agente de liberación de ClO<sub>2</sub> preparado con gel de sílice a niveles de acidez diferentes se resume en la tabla 2 y se representa gráficamente en la FIG. 7. La concentración de ClO<sub>2</sub> liberado pico aumenta con la acidez creciente del portador de gel de sílice.

15

Tabla 2. La concentración de ClO<sub>2</sub> liberada (ppm/g) a una acidez diferente de gel de sílice.

Tiempo (h)	pH 3,14	pH 2,45	pH 2,09	pH 2,45	pH 1,42
0	0	0	0	0	0
0,85	103	416	559	858	253
1,33	175	466	625	1085	530
1,83	208	487	654	1112	840
2,33	262	486	674	1067	1272
2,85	347	514	673	1038	1732
3,83	350	468	633	935	2339
4,30	416	453	636	931	2406
4,82	406	435	606	873	2406

**Ejemplo 2 - Polímero cargado que contiene agente de liberación antimicrobiano**

20 Se extruyó una película usando un polímero cargado que contiene el agente de liberación antimicrobiano descrito anteriormente, un polímero de base y un agente de canalización según la tabla 3 a continuación. Un grosor típico de la película extruida es de 0,2 mm o 0,3 mm.

Tabla 3 - Componentes de la película de polímero cargado

Película n.º	Componentes	% en peso
1	Composición de liberación de ClO <sub>2</sub> n.º 1	50
	Acetato de etilenvinilo	43
	PEG	7

25

En un frasco de conserva de vidrio de 2,1 l se colocó una esponja (1" x 1" x 1/2") en el fondo. Se añadió agua (10 ml) a la esponja y se absorbió completamente en la esponja y no había agua libre visible. Se colocó una tira de película (2 g, aproximadamente 1,7" x 1", 0,3 mm de grosor) en el fondo del frasco de vidrio, donde no hay contacto físico con la esponja. El frasco de vidrio se selló y se protegió de la luz ambiental.

30

Se instaló un conducto de transporte de gas que incluía un conducto de salida y un conducto de retorno con dos agujeros en la tapa del frasco de conserva de vidrio. El aire en el espacio vacío del frasco se dirigió hasta un analizador de gas de ClO<sub>2</sub> portátil ATI C16 (Analytical Technology Inc., Collegeville, PA) antes de retornarse. Normalmente, la concentración de ClO<sub>2</sub> alcanza un pico a alrededor 2-5 horas.

35

El rendimiento del polímero cargado también puede caracterizarse mediante la concentración pico del ClO<sub>2</sub> liberado. La tabla inmediatamente a continuación (tabla 4) ilustra las concentraciones pico de algunas de las películas a modo de ejemplo que incorporan el agente de liberación de ClO<sub>2</sub> según la invención identificado mediante el ID de lote. La concentración de gas de dióxido de cloro alcanza normalmente su pico tras aproximadamente 2-5 horas a temperatura ambiente (23°C), y tras aproximadamente 22 horas a 4°C. El polvo "Cloxout" y las películas correspondientes identificadas en la tabla 4 se refieren a películas de polímero cargadas con gel de sílice acidificado según un aspecto opcional de la invención. Se proporciona una única entrada para polvo Aseptrol y la película correspondiente como referencia.

40

Tabla 4 - Concentración de ClO<sub>2</sub> pico de películas

Condición	23°C Aditivo	4°C Producción	23°C Producción
Formato	Polvo	Película	Película
Unidad	ppm/g	ppm/g	ppm/g
Aseptrol*	2406,0	-	1213,8
VB1	1774,0	-	980,7
VB2	2369,4	-	1119,7
VB3	2406,0	-	1203,0
QB6	1305,3	527,2	661,5
QB7	3369,0	821,1	1313,5
QB8	2622,0	736,9	1622,5
QB9	3840,7	968,3	1267,5
QB10	3241,3	773,9	1035,0
QB11	2416,7	732,9	934,8
QB12	2114,7	339,0	-
QB13	1643,7	861,0	-
QB14	2007,7	758,3	-
QB15	1663,7	789,3	-
*Película de Aseptrol formulada al 12% de agente de canalización			
Películas Cloxout formuladas al 7% de agente de canalización			
*Película de Aseptrol que contiene un 50% de Aseptrol, un 12% de Carbowax 4000P y un 38% de EVA.			

**Ejemplo 3 - Polímero cargado en comparación con una referencia**

5 Usando la película 1 de la tabla 3 como ejemplo, se compara el perfil de liberación de ClO<sub>2</sub> del polímero cargado de la presente invención con una película de referencia tal como se notifica en el documento WO 2005/041660. La formulación de película de referencia y los métodos de preparación se exponen en la tabla 5, inmediatamente a continuación.

10

Tabla 5 - Películas de referencia con Aseptrol y sin agente de canalización

Muestra	Formulación	Método de preparación de película
Referencia 1	Ejemplo A del documento WO 2005/041660: Aseptrol 7.05 – el 50% en peso Elvaloy 742 – el 50% en peso	Ejemplo 1 del documento WO 2005/041660
Referencia 2	Ejemplo B del documento WO 2005/041660: Aseptrol 7.05 – el 50% en peso Elvaloy HP661 – el 50% en peso	Ejemplo 2 del documento WO 2005/041660

Las propiedades de liberación de ClO<sub>2</sub> de las referencias 1 y 2 se evaluaron usando el método de medición descrito anteriormente en los ejemplos 1 y 2. La concentración en el espacio vacío de ClO<sub>2</sub> liberado se muestra en la tabla 6 a continuación (normalizada a ppm por gramo de película) y se representa gráficamente en la FIG. 9 junto con la de la película 1.

15

Tabla 6. Comparación de la concentración en el espacio vacío de ClO<sub>2</sub> (ppm/g de película)

Tiempo (h)	1,00	2,00	3,00	4,00	5,00	6,00	7,00
Referencia 1 <sup>1</sup>	0	0	0	9	32	57	68
Referencia 2 <sup>1</sup>	0	0	44	78	144	162	169
Película 1	0	20	337	623	849	825	755
<sup>1</sup> La película se formó del material colado no tras la eliminación del polímero de base de PET.							

En una base por gramo, la película 1 (que es una realización de la invención) libera más de 4 veces de ClO<sub>2</sub> a la concentración pico, y mantiene la concentración de ClO<sub>2</sub> durante un periodo de tiempo sostenido.

- 5 En un esfuerzo por comparar el perfil de liberación de ClO<sub>2</sub> del polímero cargado de la invención frente a la película colada en disolución del documento WO 2005/041660, el solicitante intentó preparar la película colada en disolución tal como se notifica en el documento WO 2005/041660 incorporando el agente de liberación de ClO<sub>2</sub> de gel de sílice acidificado de la invención. Sin embargo, los polímeros Elvaloy se degradaban significativamente en presencia del agente de liberación de ClO<sub>2</sub> de gel de sílice acidificado, haciendo así que la comparación no fuera práctica.

10

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Un agente de liberación antimicrobiano que comprende:
- 5           i. un material portador que comprende un gel de sílice acidificado, teniendo el material portador un pH de desde 1,4 hasta 3,1 y siendo del 50 al 90% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano;
- ii. un compuesto activo que comprende un clorito de metal, siendo el compuesto activo del 5 al 30% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano; y
- 10          iii. un desencadenador que comprende un compuesto higroscópico, siendo el desencadenador del 2 al 20% en peso con respecto al peso total del agente de liberación antimicrobiano.
- 2.- El agente de liberación antimicrobiano según la reivindicación 1, en el que el material portador se ha tratado con uno o más ácidos y es un sólido seco cuando forma parte del agente de liberación antimicrobiano.
- 15          3.- El agente de liberación antimicrobiano según la reivindicación 1 o 2, en el que el material portador es un material hidrófilo.
- 20          4.- El agente de liberación antimicrobiano según cualquier reivindicación anterior, en el que el clorito de metal es un clorito de metal alcalino, un clorito de metal alcalinotérreo o un clorito de metal de transición.
- 25          5.- El agente de liberación antimicrobiano según la reivindicación 4, en el que el clorito de metal es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en: clorito de sodio, clorito de potasio, clorito de bario, clorito de calcio y clorito de magnesio.
- 30          6.- El agente de liberación antimicrobiano según cualquier reivindicación anterior, en el que el desencadenador es uno o más miembros seleccionados del grupo que consiste en: cloruro de sodio, cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de litio, nitrato de magnesio, sulfato de cobre, sulfato de aluminio, sulfato de magnesio, carbonato de calcio, pentóxido de fósforo y bromuro de litio.
- 35          7.- El agente de liberación antimicrobiano según cualquier reivindicación anterior, en el que el clorito de metal es clorito de sodio y el desencadenador es cloruro de calcio.
- 40          8.- Un método de preparación de un agente de liberación antimicrobiano, comprendiendo el método las etapas de:
- i. proporcionar un material portador que comprende un gel de sílice acidificado; y
- ii. mezclar el material portador con un desencadenador y un compuesto activo,
- 45          en el que el desencadenador comprende un compuesto higroscópico y el compuesto activo comprende un clorito de metal, en el que el método genera el agente de liberación antimicrobiano.
- 50          9.- El método según la reivindicación 8, en el que el material portador se proporciona tratando el gel de sílice con un ácido mineral seguido de secado.
- 55          10.- El método según la reivindicación 9, en el que el ácido mineral es ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o ácido nítrico.
- 60          11.- Un polímero cargado que comprende:
- i. un polímero de base;
- ii. un agente de canalización presente en un intervalo de desde el 1% hasta el 20% en peso con respecto al peso total del polímero cargado; y
- iii. un agente de liberación antimicrobiano según cualquiera de las reivindicaciones 1-7 o hecho según el método según cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10;
- 65          en el que el polímero cargado es un material monolítico.
- 70          12.- El polímero cargado según la reivindicación 11, en forma de una película que tiene un grosor de desde 0,1 mm hasta 1,0 mm.
- 75          13.- Un envase para inhibir o impedir el crecimiento de microbios y/o para matar microbios en un recipiente cerrado que tiene un producto ubicado en el mismo, comprendiendo el envase:

un recipiente, que comprende:

una base;

5 una abertura superior;

una o más paredes laterales que se extienden en una dirección vertical desde la base hasta la abertura superior;

10 un espacio interior formado por la una o más paredes laterales; y

una cubierta para cerrar y/o sellar la abertura;

comprendiendo además el envase al menos un artículo hecho a partir del polímero cargado según la reivindicación 11 o 12 dispuesto dentro del recipiente.

15 14.- El envase según la reivindicación 13, en el que

20 i. el artículo es una película de polímero cargado que está sujeta a al menos una pared lateral, teniendo la al menos una pared lateral una línea media de pared central que es equidistante desde la base y la abertura, teniendo la película una línea media de película que es equidistante desde un borde superior y un borde inferior de la película, en el que la línea media de película está ubicada al menos tan alta como la línea media de pared lateral; o

25 ii. el artículo está dispuesto sobre o de manera integral con un lado inferior de la cubierta.

15.- El envase según la reivindicación 13, en el que el artículo es una película y la cubierta es una película de tapa, estando encastrada térmicamente la película al lado inferior de la película de tapa.

30 16.- Uso del envase según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 15 para almacenar carne fresca, marisco fresco, carne de ave fresca o productos agrícolas frescos.

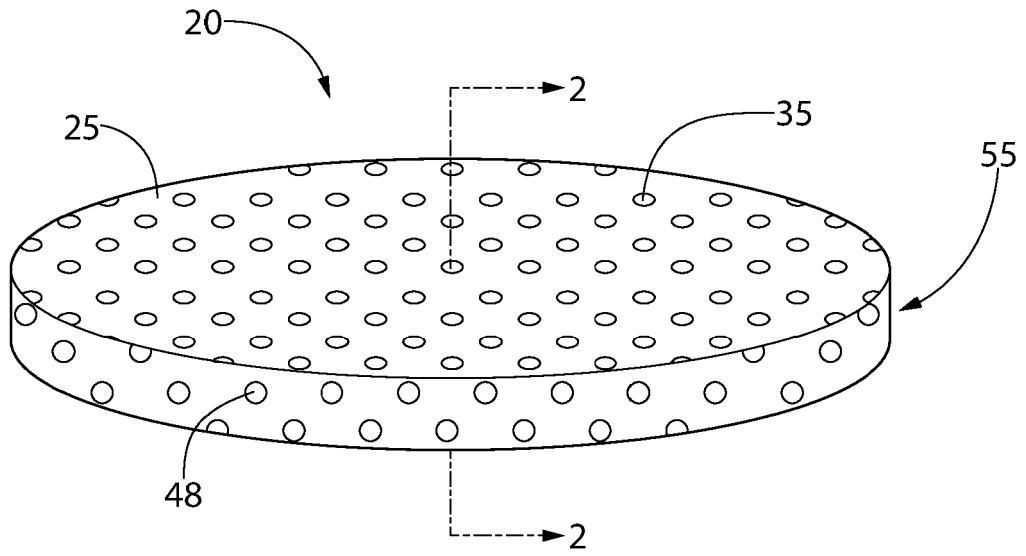


FIG. 1

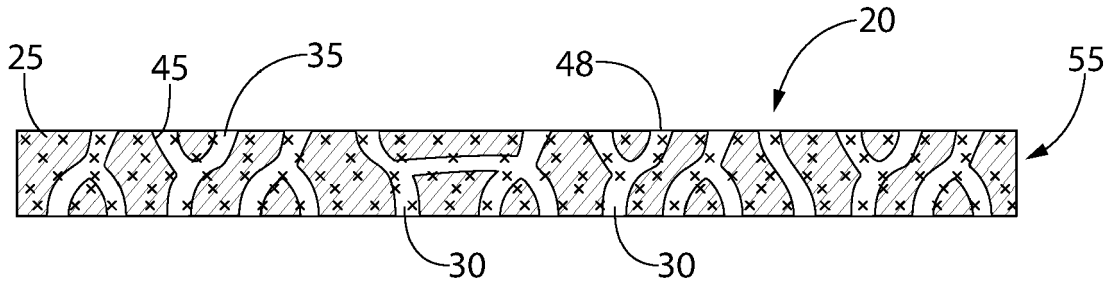


FIG. 2

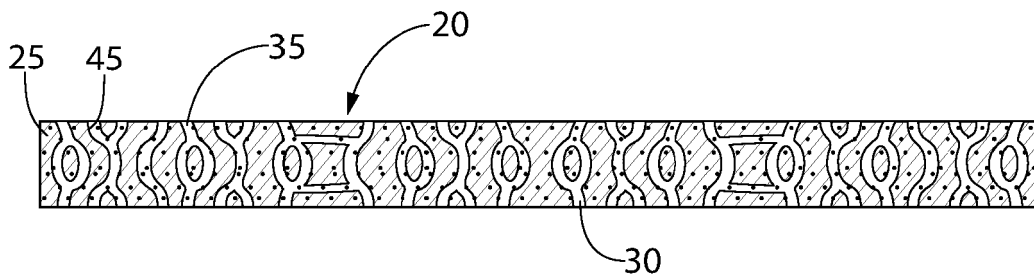


FIG. 3

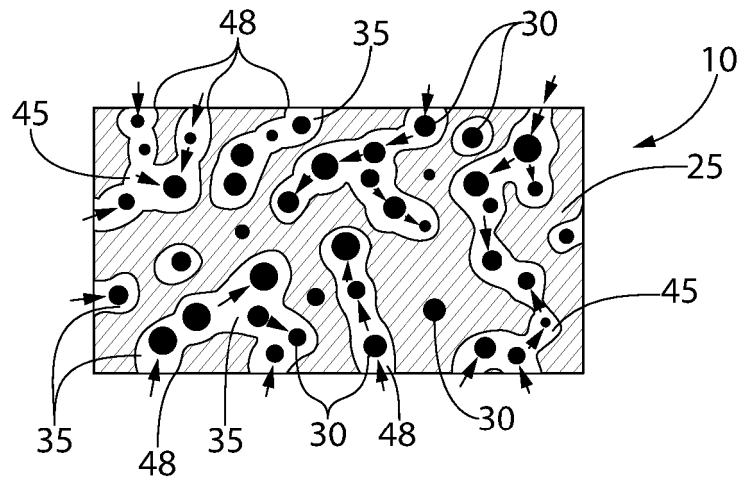


FIG. 4

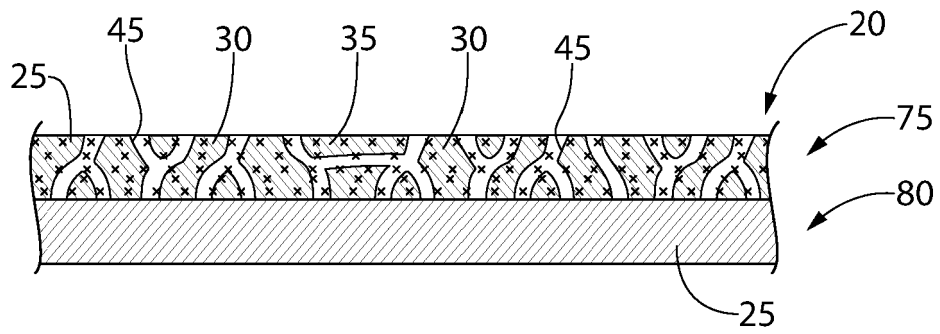


FIG. 5

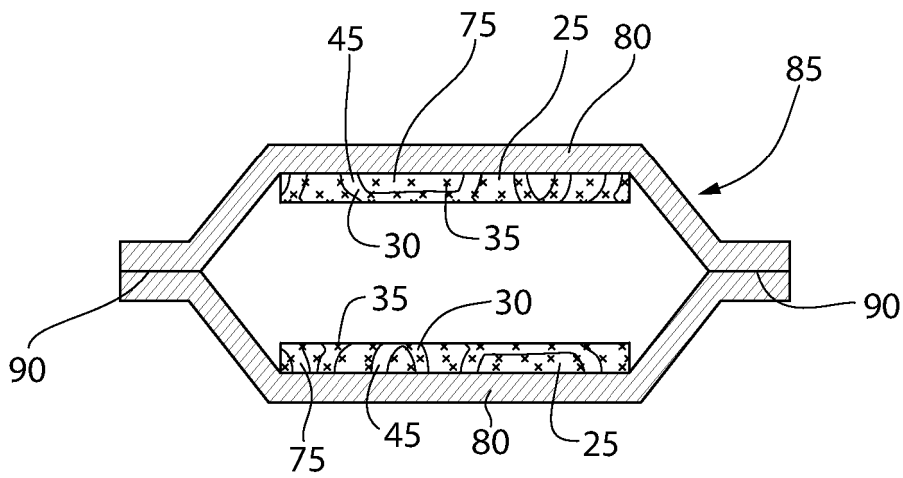


FIG. 6

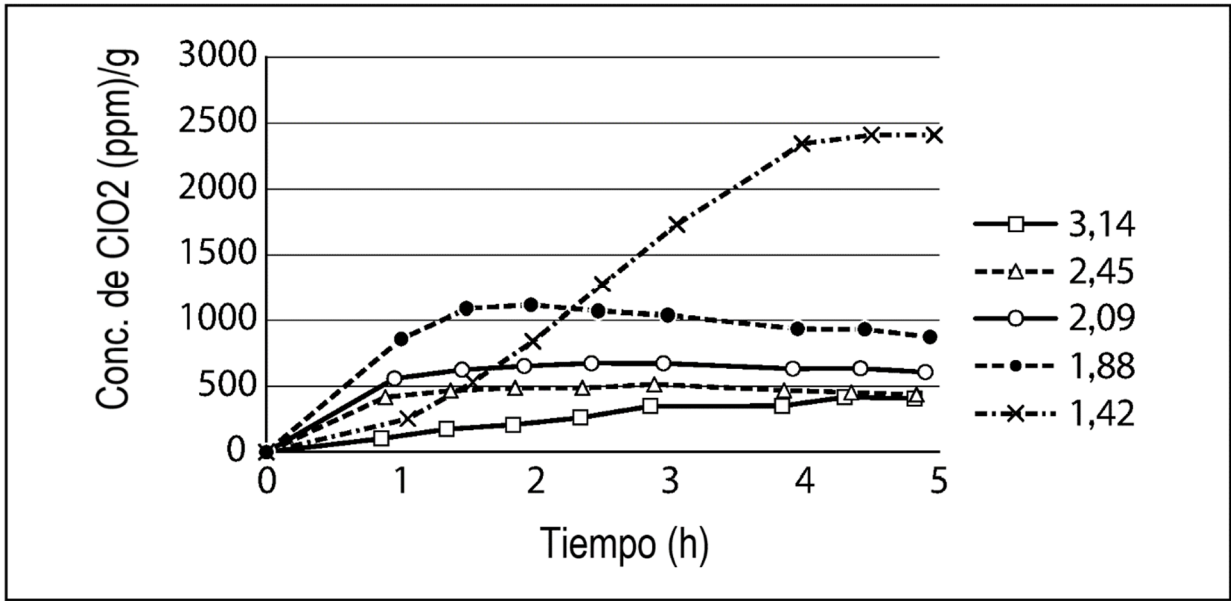


FIG. 7

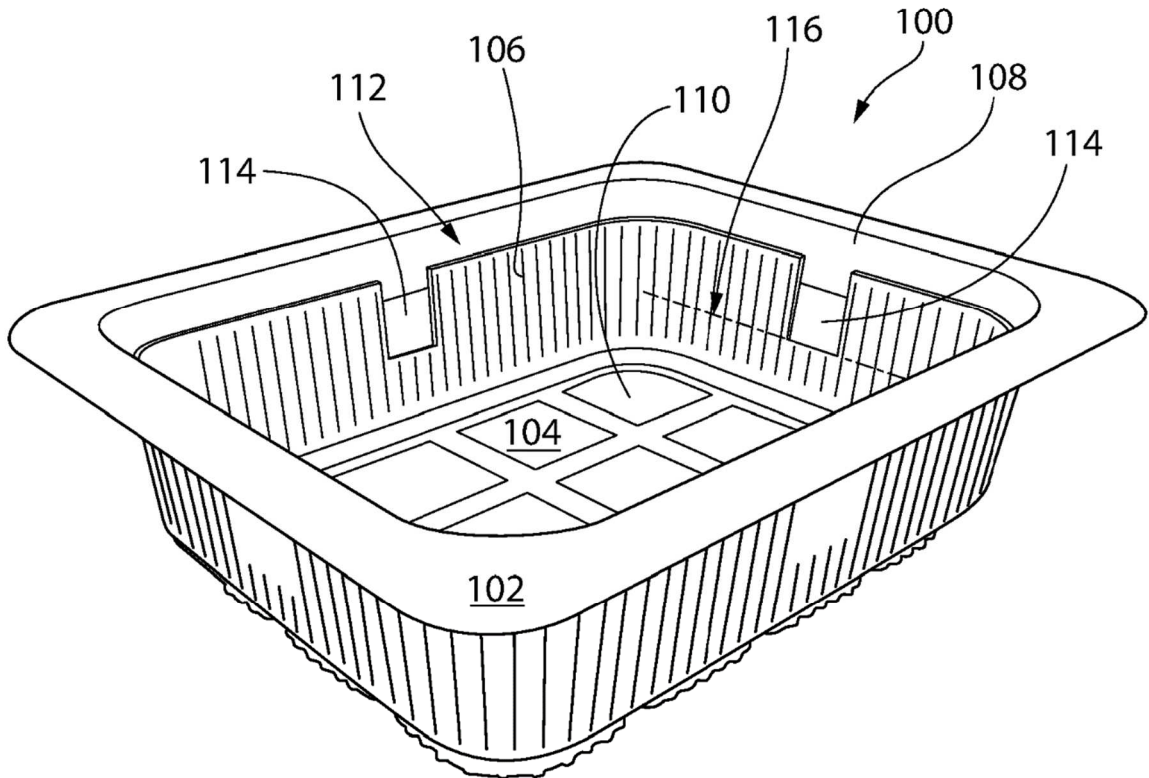


FIG. 8

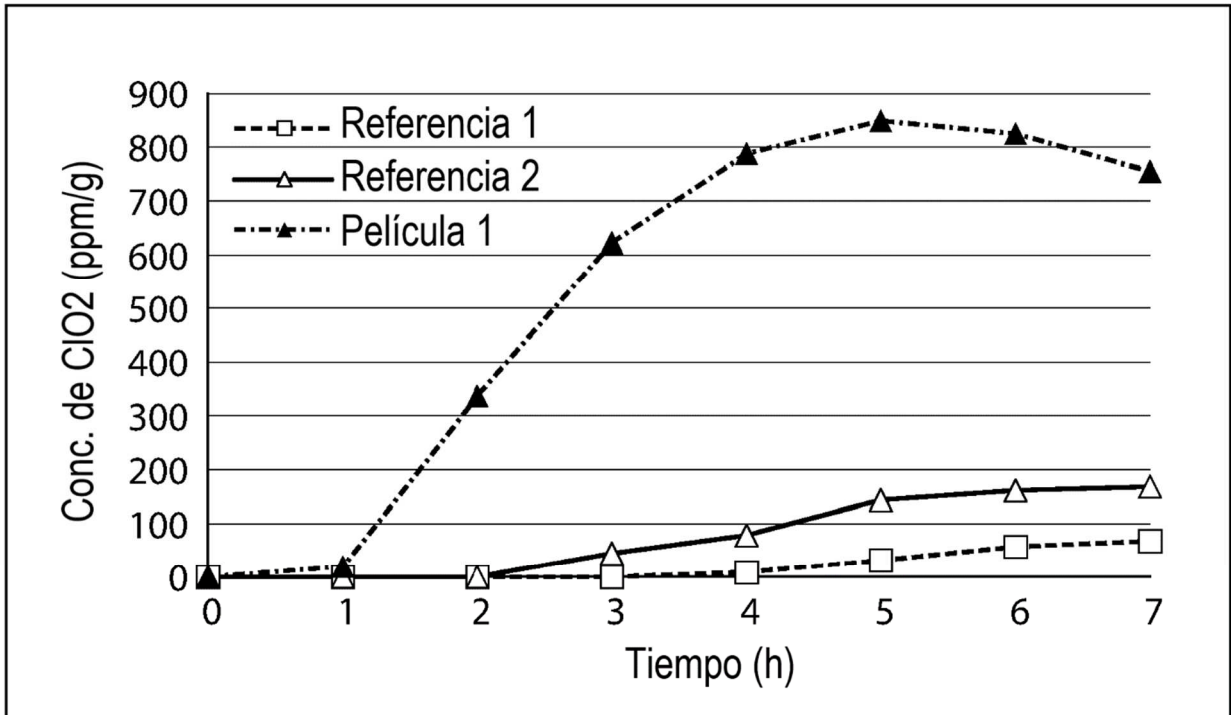


FIG. 9