

437632

14 JUN. 1975

P.- 60.418

BMS 41/42 ES

INVENTOR	GOIK

MEMORIA DESCRIPTIVA

para solicitar PATENTE DE INVENCION por VEINTE años

A nombre de BIO-MEDICAL SCIENSES, INC.

entidad norteamericana

establecida en 140 New Dutch Lane, Fairfield, Nueva Jersey
07006, Estados Unidos de América

por: "UN INDICADOR INTEGRADOR DE TEMPERATURA-TIEMPO"

7.6.75

La presente invención se refiere a un sistema indicador que pone de manifiesto visualmente la integral de tiempo-temperatura a que ha sido expuesto un producto.

5 El deseo de detectar si se ha dejado o no descongelar un producto congelado ha sido reconocido desde hace mucho tiempo, y en la bibliografía están descritos numerosos dispositivos indicadores. Una clase de éstos se basa en un material que está congelado pero que funde a alguna temperatura seleccionada previamente, activando
10 irreversiblemente de este modo un indicador, química o físicamente. Son típicos de estos dispositivos los descritos en las siguientes Patentes de EE.UU. :

	Nos. 1.917.048	Nos. 2.753.270	Nos. 2.955.942
	2.216.127	2.762.711	3.047.405
15	2.277.278	2.788.282	3.055.759
	2.340.337	2.823.131	3.065.083
	2.553.369	2.850.393	3.194.669
	2.617.734	2.852.394	3.362.834
	2.662.018	2.951.405	3.437.010

20 Todos estos dispositivos señalan, simplemente, "descongelación" sin intentar medir el periodo durante el que el producto está descongelado o la temperatura que el producto adquiere mientras está descongelado.

25 Una segunda clase de indicadores conocidos utiliza difusión o acción capilar de un líquido en una mecha

o un miembro permeable semejante. Estos dispositivos si bien frecuentemente engorrosos, proporcionan alguna indicación de gradación y están representados por los dispositivos de las siguientes Patentes de EE.UU. :

5	Nos. 2.560.537	Nos. 3.243.303
	2.716.065	3.414.415
	2.951.764	3.479.877
	3.118.774	

10 La mayoría de los dispositivos de la técnica anterior, sin embargo, están encaminados principalmente al fenómeno de la descongelación y el daño inherente que tiene lugar. En la actualidad está reconocido que diversos materiales naturales y sintéticos se deterioran con el paso del tiempo, aun cuando se tomen precauciones para guardarles bajo una refrigeración adecuada. Esto es cierto incluso con 15 precauciones adicionales o alternativas tales como envasado en una atmósfera inerte, esterilización o adición de retardadores de deterioro. Así pues, por ejemplo, alimentos, películas, productos farmacéuticos, preparados biológicos y semejantes, pueden poner de manifiesto descomposición con el paso del tiempo, incluso estando esterilizados o mantenidos a temperaturas lo suficientemente bajas para impedir la degradación microbiológica. Tal descomposición tiene lugar por diversas razones, incluyendo reacciones estrictamente químicas, tales como oxidación y pro 25

cesos enzimáticos. Los alimentos y helados congelados muestran deterioro aun cuando se mantengan en estado congelado. Un sistema que pudiera determinar tal descomposición o deterioro sería sumamente valioso.

5 La cinética del deterioro implicada en tales procesos, sin embargo, es compleja en extremo. Por ejemplo, si bien está claro que el deterioro es función de la temperatura, el grado de este deterioro de tales productos puede variar asimismo con la temperatura. Existirá
10 un grado de deterioro a una primera temperatura, mientras que se obtendrá un grado diferente a una segunda temperatura. La cantidad total de deterioro dependerá del tiempo en que el producto sea mantenido en cada temperatura, es decir, la integral del tiempo y la temperatura.

15 El cociente de (a) el grado de cambio a una temperatura de una propiedad del artículo cuyo deterioro está siendo determinado, por (b) el grado de cambio a una temperatura más baja, se expresa frecuentemente para incrementos de diez grados y está representado por el símbolo
20 "Q₁₀" para la escala centígrada y "q₁₀" para la escala Fahrenheit. Este cociente es sustancialmente constante dentro de intervalos limitados de temperatura.

El efecto práctico de lo que antecede puede verse, por ejemplo, partiendo de dos muestras semejantes de
25 un alimento congelado que son tratadas y envasadas al mis

mo tiempo. Si durante el transcurso de la distribución o almacenamiento se deja que uno de los envases experimente un aumento de temperatura de 10 ó 20°C, incluso sin descongelación, su "vida" se reducirá en comparación con la del otro envase que se ha mantenido a una temperatura más baja durante toda su "vida" de almacenamiento, ya que el grado de descomposición del contenido del primer envase se acelera durante el almacenamiento a la temperatura superior. Un consumidor que haya de comprar estos envases, ambos de los cuales están ahora almacenados a la temperatura normal del congelador, no tiene modo de averiguar esta diferencia en las historias de la temperatura.

Han sido sugeridos sistemas para determinar la historia de temperatura de un producto. Así, la Patente de EE.UU. Nº. 2.671.028 utiliza una enzima tal como la pepsina en sistemas indicadores, mientras que la Patente de EE.UU. Nº 3.751.382 describe un indicador enzimático en el que la ureasa descompone urea con los productos de reacción, ocasionando un cambio en el pH del sistema. La actividad de la enzima, y por tanto el grado de descomposición, depende de la temperatura, de modo que el cambio de pH que resulta de esta descomposición puede ser determinado mediante indicadores ácido-base convencionales. Este tipo de sistema, que parece estar encaminado al problema específico de la putrefacción microbiológica en vez de

al problema más amplio de determinar las historias de temperatura, adolece de la limitación inherente a cualquier reacción enzimática. Así pues, si bien la actividad enzimática es función de la temperatura, también es sensible al paso del tiempo que se está midiendo, disminuyendo, en general, dicha actividad enzimática con el tiempo. La actividad enzimática es sensible también al cambio de pH y tal cambio es el factor operante por ejemplo en el sistema de la Patente de EE.UU. Nº 3.751.382. Un sistema más sofisticado es el descrito en la Patente de EE.UU. Nº 3.768.976, en el que se consigue la integración de tiempo temperatura determinando la penetración de oxígeno desde la atmósfera a través de una película, utilizando un colorante redox que proporciona una lectura visual. No obstante, este dispositivo depende de la presencia de oxígeno atmosférico y es algo engorroso en configuración y dimensiones.

Otro problema es que el cambio en el grado de pérdida de calidad por unidad de cambio de temperatura es diferente para productos diferentes. Así, el cambio en el grado de deterioro por unidad de cambio de temperatura para ciertas frutas y granos es muy diferente del cambio en el grado para carnes magras. Los valores para productos lácteos son diferentes de ambos. Por ejemplo, dentro del intervalo de 0 a -20°C, la carne grasa cruda y la carne

grasa precocinada tienen Q_{10} de 3 aproximadamente, mientras que la carne magra cruda y la carne magra precocinada tienen Q_{10} comprendidos entre 5 y 6. Los vegetales, en general, tienen una Q_{10} comprendida entre 7 y 8, mientras que las frutas y granos tienen una Q_{10} de 13 aproximadamente. Por consiguiente, un sistema que depende de una sola reacción enzimática o de la permeabilidad de una película dada sólo será adecuado como indicador para aquellos materiales que tengan una pendiente similar para sus relaciones de cambio de grado de descomposición con respecto a la temperatura. Aun cuando la Patente de EE.UU. No. 3.751.382 describe un método para modificar el tiempo en que tiene lugar el cambio de indicador, la energía de activación del sistema enzimático sólo se modifica ligeramente y la proporción de cambio en la velocidad de reacción por unidad de temperatura, permanece sustancialmente el mismo. Esto mismo es cierto para el dispositivo descrito en la Patente de EE.UU. No. 3.768.976 que depende solamente de la permeabilidad gaseosa.

La presente invención se refiere a un sistema indicador que supera los problemas anteriores a pesar de ser sumamente sencillo y digno de confianza en estructura y funcionamiento. Además, el dispositivo se adapta muy bien a la detección remota, es decir, la determinación de las integrales de tiempo-temperatura en el interior de un

envase, a la vez que proporciona una lectura inmediata de tal integral en el exterior del envase.

5 El presente sistema no está limitado en su aplicación a la determinación de largos periodos de almacenamiento a temperaturas bajas. Las mismas consideraciones se aplican a periodos cortos y a altas temperaturas. El presente sistema puede ser usado también para asegurar, por ejemplo, que los productos han sido adecuadamente esterilizados por calor. Por tanto, el indicador es admirablemente adecuado para asegurar el que alimentos enlatados que han sido calentados en autoclave, han sido sometidos a la integral de tiempo-temperatura apropiada, requerida para obtener el grado necesario de destrucción de los microorganismos. En este caso, el indicador proporciona información visual acerca de si han sido alcanzados o excedidos los necesarios parámetros de temperatura y tiempo. De semejante modo, el indicador presente puede ser usado para asegurar que los instrumentos quirúrgicos han sido sometidos a las condiciones apropiadas de esterilización, que los productos farmacéuticos no han sido almacenados durante periodos de tiempo superiores a los permisibles, que los productos lácteos han sido pasteurizados apropiadamente, y semejantes. Otras diversas aplicaciones en que es deseable conocer la historia de temperatura de un producto, son inmediatamente evidentes.

10

15

20

25

La presente invención será descrita en asociación con los dibujos que se acompañan en los que:

5 La FIGURA 1 es una vista en planta de un dispositivo indicador de integración de temperatura-tiempo, construido conforme a los principios de la presente invención, estando seccionadas porciones de la pared superior y de la tira que coloca en su sitio la ampolla, con el propósito de claridad en la descripción de detalles de construcción.

10 La FIGURA 2 es una vista en corte vertical longitudinal, tomada a lo largo de la línea II-II en la FIGURA 1.

15 La FIGURA 3 es una vista en corte transversal a escala ampliada, tomada a lo largo de la línea III-III en la FIGURA 2.

La FIGURA 4 es una vista en planta fragmentaria del dispositivo, que muestra un modo adicional en el que puede efectuarse el cierre hermético conjunto de las paredes de la envoltura.

20 La FIGURA 5 es una vista lateral de la ampolla en que está confinado el material que genera gas, estando encerrada la ampolla en una vaina elástica.

DESCRIPCION DE LA REALIZACION PREFERIDA

25 Esta invención se refiere a un dispositivo para determinar la calidad de un producto. Más específicamente,

se refiere a un dispositivo de detección que es capaz de proporcionar una indicación visual de la integral de tiempo y temperatura a que el producto ha estado expuesto.

Continuando haciendo referencia a las FIGURAS 1-3, se describe un indicador de temperatura-tiempo que incluye una envoltura 10, constituida por paredes superior e inferior alargadas generalmente de la misma extensión, 12 y 14, de un material impermeable a los gases. Las paredes 12 y 14, aún cuando están descritas como componentes de un pliegue único de material transparente, podrían tener varios pliegues y estar estratificadas, incluyendo una capa de una lámina metálica, así como también ser en parte opaca. La consideración importante es que dichas paredes sean impermeables a los gases. Las paredes 12 y 14 están unidas formando la estructura de envoltura cerrándola herméticamente en un curso continuo que se extiende en torno a la periferia de cada una, por ejemplo, mediante cierre hermético por calor, siendo, como es lógico, el material de las paredes compatible con tal fin, y mostrándose tal cierre hermético, en general, en 16 de la FIGURA 2. El dispositivo incorpora también una mecha 18, cuya mecha está dispuesta a lo largo de la envoltura 10, en una porción longitudinal de la misma que constituye una sección indicadora 26, y que está tratada con una composición indicadora.

El dispositivo incluye también una ampolla 22, dispuesta en otra porción longitudinal de la envoltura, que constituye una sección de generación de gas 28, en la que está encerrado un material que genera gas, estando
5 dispuesta la ampolla entre las paredes superior e inferior 12 y 14, y situada fijamente en tal posición, por ejemplo mediante conexión de una lámina superpuesta permeable a los gases, 24, en una de dichas paredes, teniendo la mecha 18 un extremo puntiagudo 19 en la sección de
10 generación de gas, 28, y su otro extremo puntiagudo 21, apartado de dicha sección de generación de gas.

Según la presente invención se proporciona una barrera para el gas, 40, en cada lado longitudinal de la mecha 18, extendiéndose la barrera para el gas entre las
15 paredes 12 y 14 y, en el caso en que las paredes 12 y 14 sean capaces de cierre hermético por calor, se proporciona efectuando una unión cerrada herméticamente por calor, de las paredes, en el esquema descrito del mejor modo en la FIGURA 1. El cierre hermético por calor está situado
20 inmediatamente adyacente a dichos márgenes laterales longitudinales de la mecha. "Inmediatamente adyacente" tal y como se usa en esta Memoria, se entiende significa efectuar el cierre hermético por calor tan estrechamente unido a la mecha como pueda permitir la fabricación práctica,
25 sin ocasionar adherencia del material de la pared,

fundido, al material que forma la mecha. Así pues, cualquier separación 51 que pueda existir entre los lados de la mecha, y la barrera, es de consecuencias insignificantes en lo que respecta a la posibilidad de que ocurra
5 transporte de gas a lo largo de dicho espacio, sin hacer contacto con la mecha 18 en el extremo puntiagudo 19, o muy próximo al mismo. De este modo, se inhibe la posibilidad de transporte al azar de moléculas de gas a través de dicho espacio y al primer contacto con la mecha en la posición apartada del extremo puntiagudo 19.
10

El requisito importante en la construcción del dispositivo, es que la barrera longitudinal para el gas se extienda inmediatamente adyacente a las márgenes laterales de la mecha, sustancialmente a lo largo de toda la longitud de la mecha. No obstante, si se desea, la unión
15 cerrada herméticamente de las paredes de envoltura, puede extenderse lateralmente hacia fuera desde los lados de la mecha, en el esquema 55 descrito en la FIGURA 4.

Además, conforme a la presente invención, el
20 componente que genera gas está encerrado en el interior de la ampolla 22, y la ampolla 22 está fijamente asegurada a la superficie interior de una de las paredes superior e inferior de la envoltura, estando situada fijamente la ampolla 22 en la realización descrita, asegurándola
25 a la superficie interna de la pared inferior 14, con la

lámina permeable al gas 24, estando la última cerrada her-
méticamente por calor a la pared inferior en el esquema
de cierre hermético generalmente ovalado 57, descrito en
la FIGURA 1. La ampolla 22 en la que está encerrado el ma-
5 terial que genera gas, es, deseablemente, un componente
alargado, cerrado en sus extremos y fabricado con un mate-
rial frágil, preferiblemente de vidrio.

Así pues, cuando se desea activar el dispositi-
vo, el usuario sólo necesita aplicar una fuerza de flexión
10 a la envoltura, en la región de la posición de la ampolla
y aplicada, en general, intermedia entre los extremos de
la ampolla, para romperla y permitir que el gas escape en
la segunda sección 28 de la envoltura desde donde puede
fluir hacia la mecha situada en la primera sección 26. Pa-
15 ra procurar que cuando la ampolla 22 se rompe, resultando
partículas punzantes de la misma, no se perforo o dañe na-
da de la estructura de la envoltura, la ampolla puede es-
tar encerrada en una funda elástica 60 como se indica en
la FIGURA 5, siendo la funda elástica, por ejemplo, un
20 miembro de fibra de vidrio entrelazada.

Será evidente para los expertos en la técnica,
que el material que genera gas no es necesario, obligato-
riamente, que esté encerrado herméticamente en una ampo-
lla, el único requisito necesario es que esté contenido y
25 aislado de la mecha antes de la activación. Además, la an

polla u otros medios para aislar el material que genera gas, pueden estar completamente encerrados en una bolsita de la lámina permeable a los gases, 24. En tal caso la bolsita debe tener un cierre hermético en torno a su periferia. La bolsita no es necesario que este fijada por calor a las paredes de la barrera para el gas.

Por rotura de la ampolla 22 y después de un periodo de inducción inicial durante el cual la presión parcial del gas asciende en la cámara formada por la lámina permeable a los gases 24, el gas penetra a través de la película 24, hasta la mecha 18. El gas es absorbido entonces en la mecha 18. El grado de generación de gas por el material que genera gas es función de la temperatura, y la cantidad de gas que pasa, así, a través de la película permeable 24, es a su vez, función de la temperatura. Si la mecha 18 está construida con una sección transversal sustancialmente constante, la distancia que el gas avanza a lo largo de los medios de mecha 18, será, por tanto, función directa de la integral de tiempo-temperatura a la que el dispositivo ha sido sometido.

Sobre la mecha 18 está depositada una composición indicadora que produce un cambio de color en presencia del gas generado por el material que genera gas. Esta composición indicadora puede variar ampliamente pero se selecciona de modo que responda al gas particular genera-

do por el material que genera gas. Dado que esta composición indicadora produce un cambio de color en presencia del gas, se apreciará un frente de avance sobre los medios de mecha 18, en la sección de indicación 26. La longitud de avance corresponde a la integral de tiempo-temperatura a la que ha sido expuesto el dispositivo y puede ser leída mediante la incorporación de una escala graduada e indicaciones apropiadas asociadas a los medios de mecha.

La composición indicadora puede ser un colorante sensible al pH. Alternativamente, puede ser una composición que forme complejos con el gas generado, produciendo un cambio de color.

Ejemplos ilustrativos, no limitativos, de colorantes sensibles al pH, útiles como composiciones indicadoras en la práctica de esta invención son la fenolftaleína, azul de xilenol, azul Nilo A, púrpura de m-cresol, verde de bromocresol, rojo de o-cresol, cloruro de cianidina, púrpura de bromocresol, alizarina, azul de timol, rojo de bromofenol, rojo de metilo, fucsina ácida, amarillo brillante, extracto de palo Campeche, azul de bromotimol, rojo de fenol, fenolftalexona, etc.

Pueden ser usados como indicadores diversos compuestos tales como haluros de cobre o cobalto que pueden formar complejos (por ejemplo con amoníaco) que exhiben

un cambio de color al formar el complejo.

Un compuesto adicional incluido preferiblemente en la mecha, es un material cuantificador cuya función es fijar el intervalo de tiempo durante el cual actúa el indicador de tiempo-temperatura.

Aún cuando la temperatura, y por tanto la sensibilidad Q_{10} del indicador de tiempo-temperatura, está determinada por los coeficientes de temperatura tanto de la presión de vapor del gas generado como de la permeabilidad de la película que controla el grado, 24, (PCG); la respuesta al tiempo del indicador, por otra parte, viene determinada por la cantidad de cuantificador impregnado en la mecha, así como también por el espesor y el área eficaz de la PCG.

Las variaciones en la cantidad de cuantificador se efectúan del modo mejor controlando su concentración en una solución de impregnación. Por ejemplo, cuando el material cuantificador es ácido tartárico, se prepara una solución 0,2 N de ácido tartárico en etanol y glicerina, constituyendo la glicerina el 20% en volumen de la solución, y 0,2% de rojo de fenol, basado en la solución total. La mecha se sumerge en la solución y el producto en exceso se escurre haciendo pasar la mecha saturada a través de un rodillo de presión y dejando que la mecha se seque al aire.

Si la PCG es polipropileno de un área de unos 525 mm² y el material que genera gas es (NH₄)₂CO₃, el indicador con base en una mecha preparada del modo anterior, el (NH₄)₂CO₃ tiene una escala de tiempo de unos 600 días a -18°C para una mecha de 6,35 mm x 10 cm, de papel de filtro Whatman nº 114 de 0,15 mm. Esta escala de tiempo puede ser acortada reduciendo la concentración de material cuantificador en la solución de impregnación.

El material cuantificador puede ser cualquier material no volátil que reaccione neutralizando el gas generado. Por tanto, los materiales cuantificadores de elección son compuestos ácidos o básicos que pueden ser solvados para su deposición sobre la mecha. Son ejemplos ilustrativos de tal cuantificador el ácido tartárico, fosfato ácido de potasio, ácido cinámico, quinina, guanidina, hidróxido de sodio, carbonato de sodio, etc. Ciertos cuantificadores se usan preferiblemente, con colorantes particulares sensibles al pH, mostrados en la tabla siguiente:

	<u>Gas generado</u>	<u>Cuantificador</u>	<u>Colorantes sensibles al pH</u>
20	NH ₃	Acido tartárico	Rojo de fenol
	"	Fosfato ácido de potasio	Rojo de cresol
	"	Acido cinámico	Rojo de etilo
	Acido acético	Hidróxido sódico	Rojo de metilo
	"	Quinina	Naranja de metilo
25	"	Carbonato de Sodio	Rojo de cresol

En lugar de una barrera mecánica, tal como una ampolla, el material que genera gas puede ser aislado de la mecha 18 antes de usar, mediante encapsulación, los detalles de lo cual son bien conocidos en la técnica y no necesitan ser elaborados en esta Memoria. Al romper el recubrimiento protector en torno a las partículas individuales del material encapsulado, cuya rotura puede ser hecha mecánicamente o en el curso del sometimiento de las partículas a temperaturas bajas, comienza la generación de gas. El gas pasa a través de la película permeable 24, y después a los medios de mecha 18.

Una alternativa para los cierres herméticos longitudinales anteriormente descritos es un cierre hermético transverso y perpendicular a la mecha 18, en el extremo de la mecha, 19, o cerca de él, próximo a la sección de generación de gas, 28. Este cierre transverso divide el dispositivo en sus dos secciones 26 y 28. La función de los cierres transversos o los cierres longitudinales descritos hasta ahora, es la de evitar el acceso a la mecha, 18, del gas generado, excepto por acción capilar a lo largo de la mecha 18, empezando en el extremo, 19, que sobresale hacia la sección de generación de gas, 28. En ausencia de estos cierres el gas sería libre de difundirse hacia el extremo lejano de la mecha, 21, dando con ello lecturas erróneas.

La sección de generación de gas, 28, puede utilizar una variedad de procedimientos físicos o químicos. En su realización más sencilla, la generación de gas puede llevar consigo simplemente sublimación o vaporización y por tanto puede utilizarse cualquier sustancia que tenga una tensión de vapor elevada, como por ejemplo, agua (o hielo); yodo; alcoholes alifáticos y aromáticos, tales como el timol; peróxido de hidrógeno; ácidos alcanóicos inferiores y ácidos aromáticos, tales como el ácido acético; anhídridos de ácido tales como el anhídrido maléico; haluros de ácido; cetonas, aldehídos y semejantes. Alternativamente, el material que genera gas puede ser una sal que se descomponga generando gas, por ejemplo el carbonato amónico, bicarbonato de sodio, acetato amónico, oxalato amónico, formiato amónico y semejantes.

En aquellos casos en que el grado de generación de gas corresponde a los grados que están siendo determinados, es innecesario incluir la película de barrera, y la sección de generación de gas de la envoltura 28, puede tener una cámara sola. Sin embargo, incluso en tales realizaciones es frecuentemente deseable interponer una barrera física permeable en alto grado, que separe de la mecha el material que genera gas. La permeabilidad de tales barreras debe ser sustancialmente independiente de la temperatura ya que la etapa que determina el grado es la ge-

neración de gas. Son típicos de éstos, materiales tales como polipropileno microporoso (Celgard y poli(cloruro de vinilo) acrílico microporoso, sobre tela de nilón tejida (Acropor). Cuando no se emplea película, o la película es muy permeable, el grado de sublimación depende en parte del área superficial disponible del material que genera gas. En tales casos es deseable, con frecuencia, impregnar el material sobre un soporte, para proporcionar una superficie uniforme.

Alternativamente, la película 24, puede dividir la sección de generación de gas 28, en una primera y una segunda cámaras, como se indica en la Figura II. La película puede tener una permeabilidad para el gas más limitada y que sea dependiente de la temperatura. Son típicas de estas películas que controlan el grado de generación de gas, con dependencia de la temperatura (PCG), polietileno, polipropileno, nilón, películas de celulosa y semejantes. Puede demostrarse matemáticamente que la contribución de la generación de gas y la contribución del transporte de gas al Q_{10} del sistema, son acumulativas, de modo que mediante una selección juiciosa de los dos sistemas es posible conseguir un efecto general en el que el cambio en el grado de disponibilidad de gas en la mecha asociado con los cambios de temperatura, es paralelo al Q_{10} del producto que está siendo determinado. Además,

cuando se utiliza una película de permeabilidad limitada, se elimina el efecto del área superficial del material que genera gas, ya que el transporte de gas a lo largo de la película es la etapa que controla el grado.

5 El procedimiento de generación de gas y, facultativamente también, la permeabilidad a través de la película, son seleccionados, por tanto, para que el cambio en el grado de disponibilidad de gas en la mecha, por cambio unitario en la temperatura, se aproxime al Q_{10} del producto que está siendo determinado. Los valores de la energía de activación de los componentes operativos son útiles en esta selección, ya que la relación existente entre el Q_{10}

10 y la energía de activación es como sigue:

(Ecuación 1)
$$Q_{10} = e^{10E_a/T_1 \cdot T_2 \cdot R}$$

15 en la que E_a = la energía de activación

T_1 = una primera temperatura en grados (absoluta)

T_2 = una segunda temperatura diez grados más baja que T_1 , y

R = la constante de los gases

20 Dentro del intervalo comprendido, por ejemplo, entre -10 y -20°C , una región que es importante para los alimentos congelados, se obtienen los valores siguientes:

25

E_a	Q_{10}	q_{10}	E_a	Q_{10}	q_{10}
Kcal/mol			Kcal/mol		
0,0	1,00	1,00	20,0	4,54	2,31
5,0	1,46	1,23	22,0	5,28	2,52
8,0	1,83	1,40	25,0	6,63	2,86
10,0	2,13	1,52	27,0	7,71	3,11
12,0	2,48	1,60	30,0	9,61	3,52
15,0	3,11	1,88	33,0	12,0	4,00
			34,0	13,0	4,16

10 Por tanto, es posible seleccionar materiales que generan gas y películas, en que los grados de generación de gas y la permeabilidad sean paralelos a los grados de descomposición de diversos materiales, incluso en el curso de fluctuaciones de temperatura a lo largo de un

15 periodo de tiempo.

Los medios de mecha pueden ser seleccionados entre una extensa variedad de materiales conocidos. Estos pueden ser productos celulósicos sencillos, tales como papel o fibra, diversos materiales polímeros sintéticos, tales como polipropileno, poliésteres, o poliamidas, papel de fibras de vidrio, alúmina, gel de sílice y semejantes. La naturaleza de los medios de mecha carece relativamente de importancia, con tal que posea una afinidad suficiente para el gas y la composición indicadora, y sea sustancialmente inerte para cubos.

20

25

La composición indicadora que se deposita sobre los medios de mecha y que da como resultado un cambio de color en presencia del gas, puede ser un componente único o una mezcla de componentes que actúan conjuntamente. La composición indicadora particular debe ser seleccionada para el gas particular que ha de generarse. Por ejemplo, cuando el gas generado es amoníaco, la composición indicadora puede incluir simplemente un medio acuoso y un colorante sensible al pH, tal como el rojo de metilo o el azul de timol, y una sustancia ácida de volatilidad baja tal como ácido tricloroacético, benzoico, oxálico o ácidos semejantes. Antes de la absorción de amoníaco, el colorante mostrará su color primario cuyo color cambiará a medida que se absorba amoníaco. Sistemas análogos son empleados con gases ácidos.

La composición indicadora puede usar alternativamente un sistema redox para producir el cambio de color requerido. Por ejemplo, la mecha puede ser impregnada con una solución de permanganato potásico. En tal caso, el gas o vapor generado es uno susceptible de oxidación, por ejemplo, el timol u otro alcohol oxidable. A medida que el timol es absorbido en la mecha y avanza a lo largo de su longitud, es oxidado por el permanganato quien, a su vez, pierde su color rojo característico.

También es posible utilizar una composición in-

dicadora que, aun cuando no responda directamente al gas, le convierta en un producto que pueda ser determinado. Así pues, por ejemplo, en el caso del anhídrido maléico, la mecha puede impregnarse con una base acuosa o con un alcohol que sirva de agente de solvolisis. A medida que el anhídrido es absorbido en la mecha, se hidroliza por el agua o el alcohol, generando ácido maléico. Este ácido puede ser determinado entonces incorporando a la composición un colorante sensible al pH.

10 La composición indicadora puede formar también complejos con el gas, como, por ejemplo, yoduro potásico y almidón, para gas de yodo.

Los ejemplos siguientes servirán para simbolizar otros sistemas y configuraciones, pero no deben ser interpretados como limitaciones a la extensión de la presente invención, la cual está definida solamente por las reivindicaciones que se acompañan.

Ejemplo 1

Se prepara un indicador de integración de tiempo-temperatura, en una configuración similar a la indicada en las Figuras 1 y 2. La pared superior es un estratificado de 0,05 mm de polietileno y 0,025 mm de trifluorocloropolietileno, mientras que la pared de fondo es una hoja de aluminio de 0,025 mm, estratificada con 0,025 mm de polietileno. La película permeable al gas está consti-

5 tuida por 0,05 mm de polietileno que tiene una superficie disponible de 6,45 cm². El material que genera gas es carbonato amónico. La mecha está constituida por papel de filtro Whatman N^o 1 que tiene una anchura de 12,7 mm. La composición indicadora es una solución acuosa 0,05 molar de ácido tricloroacético, 20% en volumen de glicerina y 0,1% de rojo de metilo.

10 Por activación y equilibración, el amoniaco generado por el carbonato amónico emigra a través de la película de polietileno y produce un cambio de color en la mecha. A -18°C, el frente avanza a una velocidad de 0,017 mm/hora. Si el detector se mantiene en -12°C el frente avanza a la velocidad de 0,15 mm/hora. El cambio de velocidad con incrementos de 10°C corresponde a un Q₁₀ de 3,7.

15 Ejemplo 2

Se prepara un indicador como antes, utilizando, sin embargo, yodo como el material que genera gas. La composición indicadora está constituida por yoduro potásico al 10% y almidón al 0,1%. A -12°C el frente avanza a 0,033 mm/hr, mientras que a 22°C el frente avanza a 0,15 mm/hora, lo que corresponde a un Q₁₀ comprendido entre 2,5 y 3,0.

Ejemplo 3

25 Se prepara un indicador en una configuración similar a la mostrada en las Figuras 3 y 4, omitiendo sin

embargo, la película permeable al gas, 24. Se emplea para
formaldéhidó como el material que genera gas. La composi-
ción indicadora está constituida por clorhidrato de hidro-
xilamina 1,1 molar, acetato de sodio 0,8 molar y azul de
5 bromofenol y azul de timol al 1%. A -18°C el frente avan-
za a la velocidad de 0,065 mm/hora, mientras que a 10°C
el frente avanza a 0,12 mm/hora, lo que corresponde a un
 Q_{10} de 1,5.

Ejemplo 4

10 Se prepara un indicador en una configuración si-
milar a la indicada en las Figuras 3 y 4, omitiendo sin
embargo, la película permeable al gas, 24. Se utiliza ti-
mol como el material que genera gas. La mecha es de pa-
pel de fibra de vidrio impregnada con permanganato potási-
15 co 0,01 molar. Un frente de color amarillo pardusco avan-
za a lo largo de la tira inicialmente roja, a la veloci-
dad de 0,06 mm/hora, a 21°C , y de 0,0002 mm/hora a -1°C ,
lo que corresponde a un Q_{10} de 5 aproximadamente.

Ejemplo 5

20 Se prepara un indicador como en el Ejemplo 3.
Se emplea anhídrido maléico como el material que genera
gas, dando un Q_{10} de 4 aproximadamente. La composición in-
dicadora comprende octadecanol 0,1 M, que hidroliza el an-
hidrido, y un indicador de amplia zona de pH tal como el
25 lacmoide.

Ejemplo 6

Se prepara un indicador como en el Ejemplo 1, utilizando ácido acético glacial como el material que genera gas. Este se cierra herméticamente entre una película de 0,05 mm de polietileno, como la película permeable al gas, 24. La composición indicadora comprende hidróxido sódico 0,1 molar junto con azul de timol al 0,1%. La tira, inicialmente azul, muestra un frente amarillo, acusado, que avanza a la velocidad de 0,02 mm/hora a -18°C , y de 0,25 mm/hora a $4,5^{\circ}\text{C}$, lo que corresponde a un Q_{10} de 3,1.

La presente solicitud que corresponde a las presentadas en Estados Unidos de América, el 14 de Mayo de 1.974, bajo el Nº 469.851 y el 16 de Octubre de 1.974, bajo el Nº 515.165, se acoge a los beneficios del Artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

20

REIVINDICACIONES

25

Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Paten

te de Invención en España, por VEINTE años, son los que se recogen en las reivindicaciones siguientes:

5 1ª.- Un indicador integrador de temperatura-tiempo que comprende: una envoltura cerrada herméticamente que tiene paredes superior e inferior, cada una de ellas de un material impermeable a los gases, estando cerradas herméticamente ambas paredes en torno a su periferia; medios de cierre hermético que dividen dicha envoltura en una primera sección indicadora y una segunda zona de generación de gas; un material que genera gas, en la segunda sección; 10 medios de mecha que se extienden desde la primera sección hasta la segunda sección, cuyos medios de mecha son los únicos medios de comunicación del gas entre dichas secciones, y estando depositada sobre dicha mecha una composición indicadora que produce un cambio de color en presencia del gas generado por dicho material que genera gas. 15

2ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que la segunda sección de la envoltura está dividida en primero y segundo compartimientos mediante una película permeable al gas interpuesta entre las paredes superior e inferior, estando dicho material que genera gas en el primer compartimiento de la segunda sección, y extendiéndose dichos medios de mecha desde el segundo compartimiento de la segunda sección hasta la primera sección. 20

25 3ª.- Un indicador según la reivindicación 2ª, en

el que la permeabilidad al gas de dicha película es, sustancialmente, independiente de la temperatura.

5 4ª.- Un indicador según la reivindicación 2ª, en el que la permeabilidad al gas de dicha película, es dependiente de la temperatura.

5ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, que incluye medios de protección que pueden romperse, operables para aislar dicho material que genera gas de dicha mecha, antes del uso.

10 6ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que dicho material que genera gas, genera un gas ácido o básico.

7ª.- Un indicador según la reivindicación 6ª, en el que el gas generado es amoníaco.

15 8ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que la composición indicadora forma complejos con el gas generado.

20 9ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que dicho gas es susceptible de reducción u oxidación química, y dicha composición indicadora incluye un sistema redox operable para reducir u oxidar, respectivamente, dicho gas.

25 10ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que dicho gas es susceptible de solvolisis, generando una sustancia ácida o básica, y dicha composición indi

cadora incluye un agente de solvolisis operable para efectuar la solvolisis de dicho gas.

5 11ª.- Un indicador según la reivindicación 10ª, en el que dicho gas es un anhídrido de ácido sublimable, y dicho agente de solvolisis es agua o un alcohol.

12ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que la envoltura está dividida en una primera y una segunda sección por medio de un cierre hermético transversal.

10 13ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que la envoltura está dividida en una primera y una segunda sección por medio de un cierre longitudinal en torno a la mecha.

15 14ª.- Un indicador según la reivindicación 1ª, en el que está depositada sobre la mecha una composición cuantificadora.

20 15ª.- Un indicador según la reivindicación 14ª, en el que el material que genera gas, genera un gas básico y el cuantificador es ácido tartárico, fosfato ácido de potasio o ácido cinámico.

16ª.- Un indicador según la reivindicación 14ª, en el que el material que genera gas, genera un gas ácido y el cuantificador es hidróxido sódico, quinina o carbonato sódico.

25 17ª.- Un indicador según la reivindicación 15ª,

en el que el gas básico es amoniaco.

18ª.- Un indicador según la reivindicación 16ª,
en el que el gas ácido es ácido acético.

5 19ª.- UN INDICADOR INTEGRADOR DE TEMPERATURA-
TIEMPO.

Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede, representado en los dibujos que se acompañan, y para los fines que se han especificado.

10 Esta Memoria consta de treinta y una hojas escritas a máquina por una sola cara.

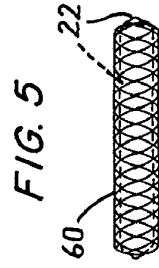
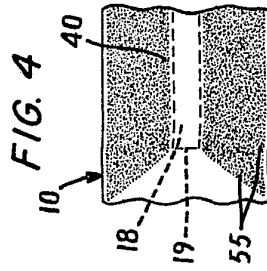
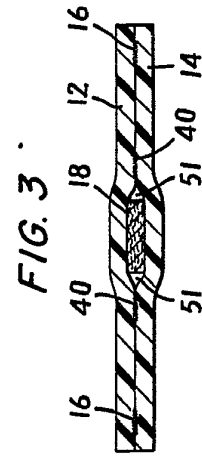
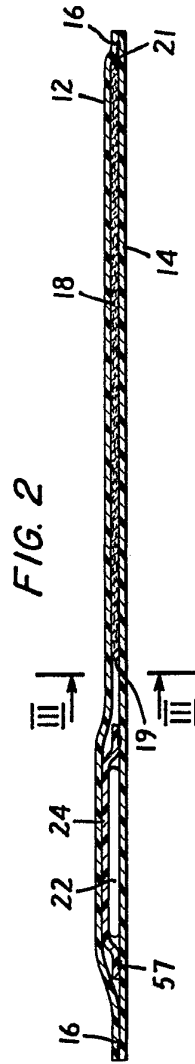
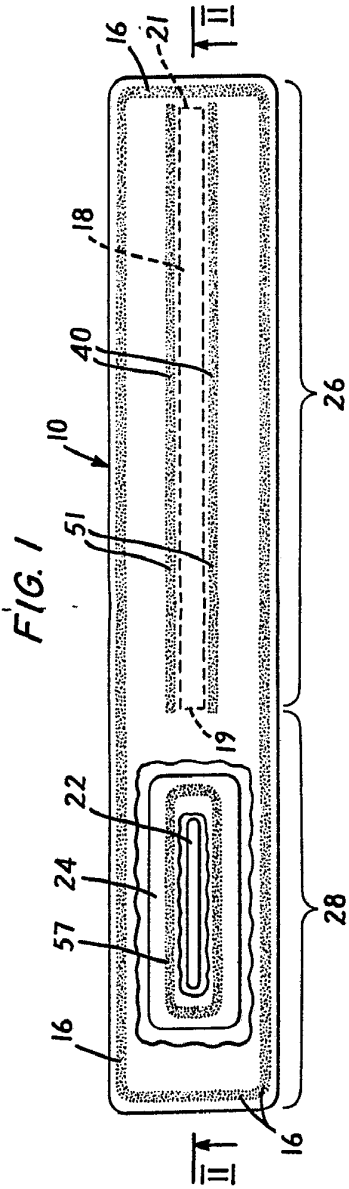
Madrid, **14 JUN. 1975**

P.A.

Alberto de Hincaluru
Por Poder
Alta

15

7.6.75
M.A.R



Walt

FIG. 1

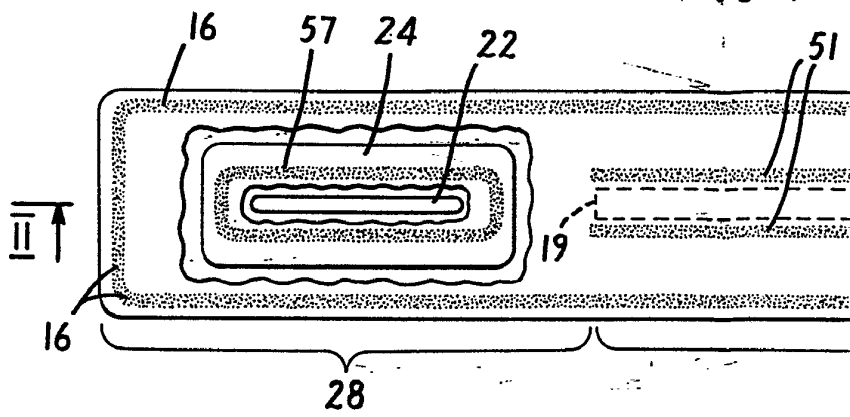


FIG. 2

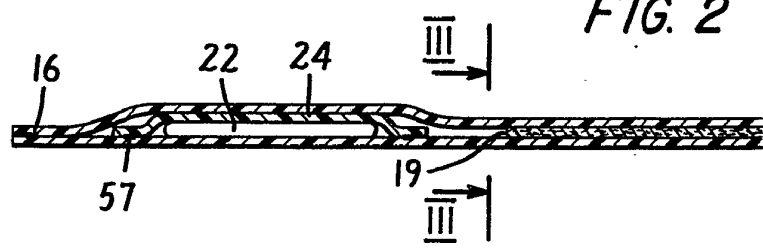


FIG. 3

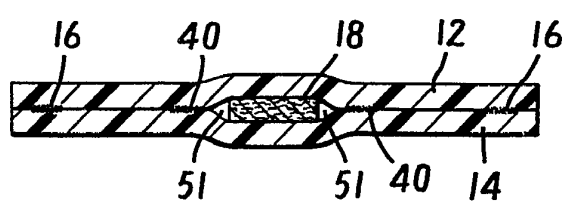


FIG. 4

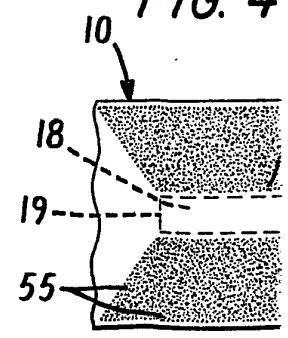


FIG. 1

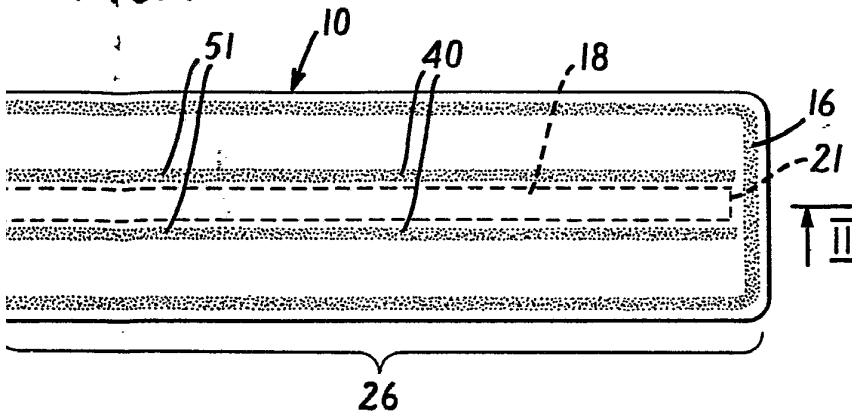


FIG. 2

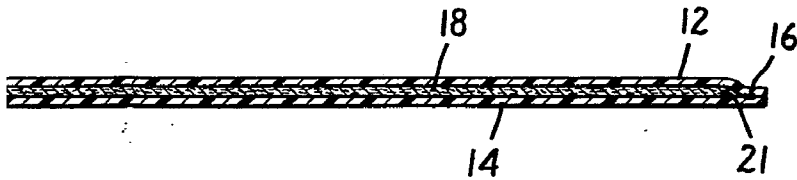


FIG. 4

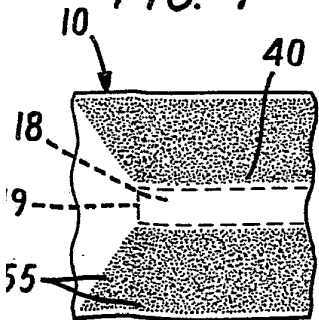
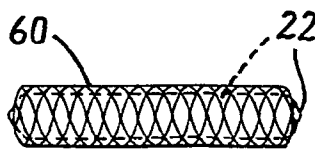


FIG. 5



Alberto de Siquiera
Inventor