

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 383 226**

51 Int. Cl.:

C08F 8/00 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06819281 .4**

96 Fecha de presentación: **06.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1945678**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2008**

54 Título: **Barnices con eliminador de oxígeno y eventualmente función indicadora de oxígeno para el recubrimiento o la adhesión así como productos producidos con los mismos**

30 Prioridad:
07.11.2005 DE 102005052891
07.11.2005 DE 202005017608 U
19.07.2006 DE 102006033489

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

73 Titular/es:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V.
Hansastraße 27c
80686 München, DE**

72 Inventor/es:
**AMBERG-SCHWAB, Sabine;
BURGER, Annette;
WEBER, Ulrike;
XALTER, Rainer y
NIQUE, Somchith**

74 Agente/Representante:
Ungría López, Javier

ES 2 383 226 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

Barnices con eliminador de oxígeno y eventualmente función indicadora de oxígeno para el recubrimiento o la adhesión así como productos producidos con los mismos

5 De forma prácticamente inapreciable para la mayoría de los consumidores, últimamente se han instalado cada vez más productos en las estanterías de los supermercados, cuyos envases se proveen en el ámbito técnico del eslogan "envase activo" (active packaging). Con esta expresión se resumen de esta manera diferentes sistemas, tales como eliminadores de oxígeno ("oxygen scavenger"), reguladores de la humedad, emisores de CO₂, absorbedores de CO₂, absorbedores de etileno y muchos otros. El respectivo efecto y la ventaja resultante a partir del mismo con respecto a la calidad del producto y/o prolongación de la durabilidad no son reconocibles por norma general por el cliente. Los sistemas integrados en el envase, invisibles para el cliente, a pesar de esto se generalizan cada vez más. En este punto debe ser suficiente un ejemplo: siempre que se ofrece cerveza en botellas de PET se puede partir con seguridad de que en el material de la botella o en el cierre de la botella está contenido un eliminador de oxígeno. Solamente de este modo se puede garantizar para este producto altamente sensible a la oxidación, a pesar de la permeabilidad al oxígeno mucho mayor de PET en comparación con el vidrio, una vida en almacenamiento apropiada.

20 El oxígeno puede contribuir de diversa forma a estropear alimentos o a alteraciones funcionales de otros productos. No actúa solamente de forma directamente oxidativa sobre determinados constituyentes del producto, sino que posibilita en muchos casos también el desarrollo de microorganismos aerobios, de tal manera que como consecuencia se perjudican el color, sabor, consistencia o similares, eventualmente disminuye el valor nutritivo y además existe el peligro de contaminación microbiana. La función de los eliminadores de oxígeno puede consistir, por un lado, en que el contenido de oxígeno residual del 0,5-2%, que permanece en el espacio de cabeza al envasar con gas protector (denominado "MAP", envasado en atmósfera modificada, "modified atmosphere packaging") así como el oxígeno disuelto en el producto se eliminen en el tiempo más breve posible. Por otro lado, deben absorber a lo largo del mayor periodo de tiempo posible el oxígeno que permea a través del envase de barrera y, de este modo, prolongar considerablemente en su totalidad la durabilidad de productos sensibles a oxidación.

30 Para obtener informaciones acerca del grado de agotamiento del eliminador o acerca de la concentración real de oxígeno en el envase puede ser deseable que adicionalmente esté integrado un indicador con función correspondiente en el envase.

35 Los compuestos que absorben oxígeno y que unen el mismo químicamente de forma permanente se denominan eliminadores de oxígeno. La función de estos eliminadores es diversa. En envases, por ejemplo, puede consistir en establecer y mantener una atmósfera prácticamente sin oxígeno para garantizar una durabilidad prolongada del artículo envasado. Para esto tienen que retirar lo más rápidamente posible por un lado el oxígeno restante que se encuentra en el espacio de cabeza del envase. Por otro lado representan, siempre que estén integrados en el material externo del envase, una barrera activa contra el oxígeno que migra desde el exterior al interior del envase. 40 Los eliminadores también son interesantes para otros ámbitos, por ejemplo, para envases técnicos o para piezas compactas.

45 En principio se puede diferenciar entre dos formas de realización: la habitual sobre todo en la zona asiática es la adición de bolsitas (sachets) que contienen eliminador al envase. Esta variante, sin embargo, apenas encuentra aceptación en los mercados occidentales. La realización más avanzada, sin embargo, técnicamente más difícil de realizar, es la incorporación de eliminadores en sistemas de envasado, tales como tapones corona, láminas poliméricas o botellas de plástico.

50 En los eliminadores desarrollados hasta ahora puede diferenciarse por sistemas basados en hierro, basados en sulfito, basados en ascorbato y basados en enzimas así como poliamidas oxidables e hidrocarburos etilénicamente insaturados.

55 Los eliminadores basados en hierro se basan en la oxidación de hierro metálico hasta hidróxido de hierro (II) y hierro (III). La reacción necesita, además de determinados promotores que actúan de forma aceleradora, humedad para comenzar el proceso de eliminación. De esta manera se da un mecanismo de desencadenamiento que posibilita la activación dirigida. Sin embargo, tales eliminadores solamente son adecuados para productos con un alto contenido de humedad. Son ejemplos y polímeros con una composición introducida de eliminador Oxyguard de Toyo Seikan Kaisha ShelfPlus 02 de Ciba Specialty Chemicals. Este último puede procesarse dependiendo de la realización tanto hasta dar láminas como hasta dar bandejas. Sin embargo, son desventajas generales al introducir eliminadores en forma de polvo en láminas poliméricas la transparencia disminuida y el empeoramiento de las propiedades mecánicas de estas láminas. 60

65 En eliminadores basados en sulfito, la absorción de oxígeno se realiza con oxidación de sulfito de potasio hasta sulfato. También en este caso se realiza la activación mediante humedad. La mezcla de eliminador se introduce en polímeros que presentan solamente a temperaturas elevadas, por ejemplo, durante la pasteurización o esterilización, una permeabilidad a vapor de agua suficientemente alta. Como consecuencia de patentes de la American Can

Company, para botellas de cerveza los tapones corona son el ámbito de uso preferente.

Sin embargo, los eliminadores basados en ascorbato o mezclas de ascorbato y sulfito se ha observado que son más eficaces que los sistemas basados meramente en sulfito. En los mismos se realiza una oxidación de ácido ascórbico hasta ácido deshidroascórbico. Principalmente se utiliza L-ascorbato de sodio, sin embargo, se pueden usar también derivados del ácido ascórbico. La reacción de oxidación se acelera mediante catalizadores, preferentemente complejos de quelato de hierro y cobre. A su vez, el desencadenante es la humedad, de tal manera también en este caso la utilización está limitada a productos con un alto contenido de agua. Los eliminadores basados en ascorbato se ofrecen como bolsitas y se introducen en tapones corona y cierres de botella.

De eliminadores basados en enzimas solamente hay un producto en el mercado, concretamente el absorbedor de oxígeno Bioka de Bioka, que se comercializa en forma de bolsita. Se basa en la oxidación catalizada por glucosa oxidasa de glucosa hasta ácido glucurónico y peróxido de hidrógeno, que se hace inocuo mediante una enzima adicional, catalasa, descomponiéndose hasta agua y oxígeno. Las ventajas de este sistema radican en la inocuidad en cuanto al derecho alimentario de los componentes naturales.

A los polímeros oxidables pertenecen, además de los polímeros etilénicamente insaturados tratados en el siguiente apartado, también las poliamidas oxidables. En principio se usa el nylon poli-(m-xileno adipamida). La activación del proceso de eliminación se realiza a través de fotoiniciación mediante radiación UV, como catalizador de oxidación se añade cobalto. Los productos disponibles en el mercado que se basan en este principio se usan preferentemente en combinados para botellas de PET. Sin embargo, las poliamidas tienen la desventaja de que son incompatibles con polímeros termoplásticos y que en ocasiones el sellado térmico causa dificultades.

Los hidrocarburos etilénicamente insaturados forman el grupo más diverso de los sustratos oxidables. Por un lado están descritas bolsitas en el estado de la técnica, que contienen ácidos grasos insaturados como componente activo. Sin embargo, sobre todo en este grupo está contenida una pluralidad de polímeros oxidables: polibutadieno, poliisopreno y copolímeros de los mismos (documentos US 5.211.875; US 5.346.644), sin embargo, también acrilatos con cicloolefinas como cadenas laterales (documentos WO 99/48963; US 6254804). Solamente los últimos han conseguido hasta ahora estar listos para la comercialización, ya que ofrecen dos ventajas decisivas con respecto a otros polímeros etilénicamente insaturados oxidables: por un lado, la estructura cíclica de la olefina impide la generación de productos de oxidación de bajo peso molecular que pueden manifestarse de forma perjudicial sobre la calidad del artículo envasado y que son problemáticos en cuanto al derecho alimentario. Por otro lado no se destruye la estructura del polímero mediante el proceso de oxidación, tal como es el caso en los polímeros que se han mencionado anteriormente, cuyas propiedades de material empeoran con grado de oxidación creciente (documento WO 99/48963). Estas resinas, en su totalidad terpolímeros del tipo poli-(etileno-metilacrilato-ciclohexilmetilacrilato) (EMCM), se producen mediante transesterificación parcial del metilacrilato con el correspondiente alcohol. Se pueden utilizar para envases rígidos y flexibles y se caracterizan por una alta transparencia, alta capacidad y cinética rápida. Según las indicaciones del fabricante, la capacidad de oxígeno de las láminas asciende, por ejemplo, a 45-78 cm³ por gramo de lámina; este valor puede conseguirse en el intervalo de pocos días después de la activación de la función de eliminador. Debido al mecanismo de desencadenante de UV, estos acrilatos son adecuados para productos tanto secos como húmedos. El proceso de oxidación está catalizado con cobalto al igual que en las poliamidas oxidables.

La función de los indicadores de calidad en envases de alimentos consiste generalmente en indicar al productor, vendedor o incluso consumidor informaciones acerca del estado de calidad de un producto. Las soluciones disponibles en el mercado comprenden por un lado los indicadores de temperatura-tiempo (TTI), que indican cuando se ha sobrepasado una determinada temperatura o registran el historial de temperatura-tiempo de un producto. Además se pueden agrupar una serie de diferentes indicadores de calidad en el grupo de los indicadores de frescura, que proporcionan una indicación directa acerca del grado de frescura del artículo envasado. Detectan productos de descomposición que se liberan al estropearse los productos o microorganismos o sus productos metabólicos. Ya se usa comercialmente un indicador de frescura que indica aminas volátiles mediante un cambio de color.

A los indicadores de la calidad pueden pertenecer también los indicadores de oxígeno, que indican el contenido de oxígeno en envases de barrera de MAP, que están combinados de forma ventajosa con un eliminador de oxígeno. Al igual que los indicadores de temperatura-tiempo proporcionan solamente una información indirecta acerca de la calidad del producto, ya que no existe ninguna correlación clara entre la concentración de oxígeno en el envase y la calidad. A pesar de que están descritos algunos enfoques de solución con respecto al tema indicación de oxígeno en envases de alimentos, hasta ahora están disponibles en el mercado solamente pocos productos comerciales. Se comercializa en forma de comprimido un sistema reversible compuesto de un colorante del grupo de las oxazinas o tiazinas, sacáridos reductores y un componente alcalino (documento US 4.169.811). En ausencia de oxígeno se reduce completamente el colorante, con contacto con oxígeno se reestablece rápidamente el color original. Las tintas que contienen leucocolorante sensibles a oxígeno para imprimir envases (documento US 6.254.9696) o celulosa impregnada con solución de leucocolorante (documento US 4.526.752) representan perfeccionamientos similares. Ya que en esos indicadores se retira el reductor restante antes de la aplicación de la tinta o la solución se obtiene un cambio de color irreversible en presencia de oxígeno, de tal manera que al sobrepasar una vez una

concentración crítica de oxígeno se produce una señal permanente. Sin embargo, esto conlleva la desventaja de que la aplicación sobre o la inclusión en el envase se tiene que realizar con exclusión estricta de oxígeno. Una alternativa a esto lo representan los enfoques de perfeccionamiento de pasar el colorante después del envasado mediante fotorreducción a un estado reducido sensible a oxígeno. Esto puede tener lugar, por ejemplo, mediante una fotorreducción mediada por riboflavina de oxazinas o tiazinas (documento WO 95/29394) o la fotorreducción directa de colorantes de quinona y antraquinona (documento US 5.958.254). Los componentes pueden inmovilizarse sin pérdida de función en polímeros. Un concepto diferente para la detección de oxígeno se basa en la oxidación de Fe(II) a Fe(III). Este último forma con determinadas moléculas orgánicas, tales como, por ejemplo, ácido gálico, complejos muy coloreados. Este tipo de indicador, sin embargo, necesita, tal como los sistemas de eliminador basados en hierro, humedad para garantizar la funcionalidad. Ya que se trata de un proceso en principio reversible, la oxidación que ha aparecido durante el procesamiento y el envasado puede retrocederse mediante fotorreducción y el sistema puede devolverse al estado de partida (documentos WO 98/03866; WO 99/36330).

En el anterior estado de la técnica es desventajoso:

- los eliminadores están introducidos de forma homogénea en el material de lámina, por ello puede influirse negativamente en las propiedades del polímero
- no existe ningún recubrimiento de eliminador con el que se puedan funcionalizar/activar las más diversas superficies
- los mecanismos de desencadenamiento no son transferibles a todas las variedades de productos (desencadenado mediante humedad)
- las reacciones de color en sistemas combinados de eliminador/indicador son desfavorables: gris después de coloración parduzca
- los sistemas del estado de la técnica en gran parte no son adecuados para un contacto con alimentos

El objetivo de la presente invención es proporcionar materiales de partida para sistemas de envasado y otros que, equipados con estos materiales de partida, presenten propiedades eliminadoras de oxígeno y eventualmente de indicador de oxígeno sin las sustancias necesarias para esto mediante inclusión homogénea en los materiales a granel correspondientes de los sistemas de envasado u otros influyan negativamente en sus propiedades principales.

Este objetivo se resuelve proporcionando sistemas de matriz (barnices) novedosos que se pueden desencadenar, con capacidad de recubrimiento y/o que se pueden adherir de acuerdo con la reivindicación 1 con reactividad frente al oxígeno (como eliminador de oxígeno y eventualmente indicador de oxígeno) que en principio son adecuados como material de revestimiento o adhesivo (de laminado) para cualquier sustrato, independientemente de su composición química o geometría, de tal manera que están presentes como capa endurecida o secada a continuación sobre este sustrato y/o pueden unir entre sí, por ejemplo, pueden laminar sustratos, tales como láminas o capas rígidas.

Esto significa para los sistemas de eliminador una capacidad de preferentemente al menos 20 cm³ de oxígeno por gramo de polímero eliminador de oxígeno, unido a una cinética lo más rápida posible, por ejemplo, para eliminar rápidamente el oxígeno residual en envases de MAP e impedir de esta manera una oxidación que disminuya la calidad del artículo envasado. Además, el efecto de eliminación debe mantenerse el mayor tiempo posible para absorber continuamente el oxígeno que migra a través del envase. Desde el punto de vista de la técnica de envasado además es deseable una transparencia alta de láminas adheridas/laminadas o recubiertas con función de eliminador, ya que el cliente prefiere productos con contenido visible. Estos objetivos se pueden realizar mediante barnices transparentes que se pueden aplicar mediante procesos de aplicación de barniz habituales como capas de eliminador sobre cualquier sustrato, por ejemplo, sobre láminas, o como materiales de laminado u otros de adhesión se pueden usar para adherir tales sustratos. La ventaja de tales capas y adhesivos consiste en que se pueden usar en combinación con cualquier material de lámina y otros de sustrato y, por tanto, también en tales materiales que no son por sí mismos adecuados como sistemas de matriz para materiales de eliminador, por ejemplo, como barrera contra migración o capa de contacto con alimentos. Las ventajas de los barnices de acuerdo con la invención además son una estabilidad química con frecuencia mejor y resistencia a temperatura de las capas resultantes o combinados de capas adheridos/laminados así como, en el caso de recubrimientos, una mayor resistencia a abrasión.

En sistemas con función indicadora adicional pertenece sobre todo la capacidad de recubrimiento a los requisitos planteados. Se deben poder producir capas sin adhesivo sobre cualquier sustrato. La ventaja de tales capas consiste en que se pueden usar en combinación con el material de sustrato y, por tanto, también con los materiales que por sí mismos no son adecuados como sistemas de matriz para sistemas indicadores. El planteamiento de objetivos básico para el desarrollo de los indicadores es proporcionar mediante una señal que se puede percibir ópticamente informaciones acerca del estado de calidad del producto envasado. Para esto es una posibilidad que se indique el agotamiento de la capacidad de eliminador. Cuando la capacidad está diseñada de tal manera que la cantidad de oxígeno residual en el espacio de cabeza del envase no conduce al agotamiento completo del eliminador, un cambio del indicador en este caso puede indicar una pérdida en el envase a través de la cual penetra masivamente oxígeno, o que a partir del momento del cambio ya no se puede captar el oxígeno que permea. En

ambos casos, por tanto, tiene que contarse con un aumento de la concentración de oxígeno en el envase y se pone en riesgo la calidad del producto. La segunda posibilidad es la indicación directa de la concentración de oxígeno realmente presente. En esta variante, el indicador, al alcanzar una concentración crítica de, por ejemplo, aproximadamente oxígeno al 2% en el espacio de cabeza (dependiendo del respectivo artículo envasado), debe avisar acerca de posibles defectos de calidad.

Un requisito asimismo importante desde el punto de vista de la técnica de envasado y del procedimiento es que se tiene que garantizar la posibilidad de la activación ("desencadenamiento") dirigido de la función de eliminador al igual que eventualmente de indicador para evitar una reacción prematura con oxígeno durante la producción, almacenamiento y en el proceso de envasado.

Un punto importante de esta invención es el desarrollo de matrices adecuadas para los respectivos compuestos activos. Esto significa de acuerdo con la invención la inclusión en una matriz híbrida inorgánica-orgánica que ofrece una inclusión covalente del compuesto o de los compuestos eliminadores de oxígeno y que hace que el proceso de eliminación se desarrolle lo más eficazmente posible. En sistemas con función indicadora adicional, las matrices de indicador deben permitir asimismo la inclusión –química o física– del componente o los componentes activos y admitir una señal óptica que se pueda percibir lo más claramente posible.

La presente invención proporciona, como solución del anterior objetivo, un material de barniz que contiene una matriz de un polímero al menos parcialmente orgánico así como al menos un componente seleccionado entre componentes que son reactivos frente a oxígeno después de un desencadenamiento adecuado. Los componentes que son reactivos frente a oxígeno después de un desencadenamiento son componentes eliminadores de oxígeno. Pueden estar presentes adicionalmente componentes que pueden indicar la presencia de oxígeno. Básicamente se pueden combinar entre sí componentes tanto eliminadores de oxígeno como indicadores de oxígeno en el mismo barniz o en distintas capas de barniz del producto final.

El material de barniz de la presente invención se puede utilizar preferentemente como barniz de recubrimiento. Como alternativa y asimismo de forma preferente se puede utilizar el material de barniz como adhesivo para la adhesión de materiales preferentemente con forma de capa, por ejemplo, como adhesivo de laminado. A este respecto son adecuados los materiales de recubrimiento básicamente para la absorción de oxígeno indeseado y como material con cuya ayuda debe indicarse la presencia de oxígeno. Cuando deba utilizarse el material de barniz como adhesivo puede usarse, además de la utilización como eliminador de oxígeno, una función indicadora de oxígeno adicional en los casos en los que la capa que separa el adhesivo de la esfera posiblemente contenedora de oxígeno es relativamente permeable a oxígeno. Se tiene que señalar que para ambos usos puede utilizarse parcialmente, sin embargo, no en todos los casos, el mismo material. De esta forma, algunos barnices de recubrimiento pueden endurecerse al aire, eventualmente térmicamente o con ayuda de irradiación, hasta dar un recubrimiento resistente a rayado, duro, sin embargo, con el ajuste de viscosidades adecuadas son adecuados del mismo modo como adhesivos, por ejemplo, adhesivos de laminado.

Para la matriz del material de barniz pueden utilizarse diferentes materiales. En todos los casos son adecuados polímeros híbridos inorgánicos-orgánicos, por ejemplo, ORMOCERE[®], que se producen según el procedimiento sol-gel a partir de silanos hidrolizables y condensables, eventualmente reticulables orgánicamente, pudiendo estar incluidos en caso necesario otros cationes de metal covalentemente en la matriz de Si-O-Si. A este respecto puede hacerse referencia a la bibliografía de patentes y otra muy amplia existente. De esta forma, la matriz, por ejemplo, puede estar producida mediante el uso de un di- o trialcóxido de silano, eventualmente de modo adicional con el uso de un alcóxido de metal, que está seleccionado particularmente entre alcóxidos del aluminio, zirconio, titanio o estaño.

En sistemas con función indicadora de oxígeno adicional, sobre todo durante la producción de capas de barniz adicionales con función indicadora de oxígeno, su matriz en lugar de esto también puede estar compuesta de un material polimérico puramente orgánico. Si se debe producir un material de recubrimiento, a este respecto es una condición que el material esté libre de adhesivo después del secado. Para esto son materiales adecuados, por ejemplo, alcohol polivinílico y/o un polímero que contiene ácido metacrílico o un polímero basado en poliuretano (PUR) que en solitario o en partes esenciales o en combinación con otros materiales forman la matriz.

Particularmente cuando en el caso del componente que después de un desencadenamiento adecuado es reactivo frente a oxígeno se trata de un componente eliminador de oxígeno, el mismo puede estar incluido covalentemente en la matriz. A esto respecto es particularmente ventajoso utilizar en este caso como componente eliminador de oxígeno un resto unido al silano. De forma alternativa o adicional puede tratarse en el caso del componente eliminador de oxígeno de un compuesto que contiene una olefina cíclica, por ejemplo, un resto ciclohexeno. Este puede estar unido mediante un grupo espaciador orgánico más corto o más largo, por ejemplo, un grupo alquileo C₂-C₆, a la cadena principal del compuesto o a un átomo de silicio.

En sistemas con función indicadora de oxígeno adicional, el componente que puede indicar después del desencadenamiento la presencia de oxígeno puede estar incluido mediante fuerzas iónicas o de van-der-Waals o enlaces de puente de hidrógeno en la matriz. Las matrices para componentes con función indicadora pueden ser inorgánicas-orgánicas (por ejemplo, un ORMOCER[®]) o puramente orgánicas.

5 Como componente que puede indicar después del desencadenamiento la presencia de oxígeno es adecuado uno en el que se indique el oxígeno mediante un cambio de color, por ejemplo, un colorante redox, tal como un leucocolorante. Son ejemplos de leucocolorantes adecuados el verde leucomalaquita y azul de metileno. Si se usa verde leucomalaquita, el material de barniz contiene preferentemente de forma adicional ácido (protones), un reductor y un fotosensibilizador. Como reductor es adecuado, por ejemplo, ácido ascórbico. Como fotosensibilizador puede utilizarse hematoporfirina IX. Si se utiliza azul de metileno, el material de barniz contiene de forma preferente adicionalmente un sistema redox, por ejemplo, ácido etilenodiaminotetraacético y/o riboflavina.

10 Independientemente de si el material de barniz de acuerdo con la invención se deba utilizar solamente para la captación de oxígeno o en el sistema deba indicarse eventualmente de forma adicional la presencia de oxígeno, el desencadenamiento del componente o de los componentes se realiza de forma cómoda con ayuda de radiación actínica, preferentemente en presencia de un fotosensibilizador.

15 Si los materiales de barniz de la presente invención están previstos para el ámbito de los alimentos se utilizan matrices correspondientes admisibles en cuanto al derecho alimentario. Estos se conocen por el experto. Como componente eliminador de oxígeno son adecuados para este ámbito de aplicación, por ejemplo, olefinas cíclicas, como indicador de oxígeno, por ejemplo, azul de metileno.

20 Los materiales de barniz de la presente invención no solamente son adecuados para aplicaciones en el ámbito de los alimentos, sino también para otros fines técnicos. Por ejemplo, se pueden producir con ello láminas de encapsulado u otros materiales de envasado para OLED, celdas solares y otros.

25 Los materiales de barniz de la presente invención se producen por norma general en presencia de agua o disolventes acuosos, a los que se han añadido dependiendo de la necesidad otros componentes. Para la producción se pueden utilizar procedimientos de sol-gel, por ejemplo, para la producción de matrices a partir de o con silanos hidrolizables y condensables; para esto pueden añadirse, por ejemplo, catalizadores de condensación que, sin embargo, en circunstancias pueden ejercer al mismo tiempo también una función en la matriz, tal como los aminosilanos. Tanto los catalizadores puros como catalizadores que poseen otras funciones se conocen bastante en el estado de la técnica.

35 Para que los respectivos barnices obtengan la consistencia y viscosidad adecuadas se puede añadir o retirar de los mismos dependiendo de la necesidad disolvente como diluyente. Mediante la viscosidad puede ajustarse también parcialmente la adherencia, en la que se puede influir además también mediante otros parámetros, por ejemplo, los tamaños moleculares. Además, la matriz del material de barniz de acuerdo con la invención se puede seleccionar de tal manera que el barniz, después de la retirada que se realiza esencialmente de forma completa o parcial del disolvente contenido en el mismo, bajo presión todavía se puede adherir.

40 Con el material de barniz de la presente invención se puede recubrir cualquier sustrato. Después del secado y/o endurecimiento se produce un sustrato provisto de un recubrimiento estable que es adecuado para aplicaciones correspondientes. De esta manera pueden recubrirse materiales de envasado rígidos o flexibles, mono- o multicapa, con el material de barniz, por ejemplo, láminas. En los envases producidos a partir de esto, este recubrimiento está dirigido preferentemente hacia el interior del envase para absorber en ese lugar oxígeno residual u oxígeno que permea a lo largo del tiempo a través del material del envase e indicar eventualmente el mismo o una pérdida producida. Como alternativa se puede utilizar el material de barniz como adhesivo, con cuya ayuda se proporciona, por ejemplo, un material combinado de al menos dos sustancias de capas. Preferentemente se trata de un adhesivo que es adecuado como adhesivo de laminado para la producción de láminas de laminado o similares. Naturalmente, los materiales de barniz de la presente invención también pueden utilizarse como recubrimiento y como adhesivo (de laminado) en el mismo material. Además, naturalmente es posible proporcionar un material (de envasado) que presente tanto un recubrimiento que posee funciones eliminadoras de oxígeno como uno que posee funciones indicadoras de oxígeno. Este puede estar provisto, por ejemplo, en uno de sus lados, eventualmente el lado interno, de un recubrimiento que puede indicar la presencia de oxígeno, estando recubierta esta capa hacia el lado interior con una capa que se ha preparado con un material de barniz de acuerdo con la invención, que contiene un componente eliminador de oxígeno. Naturalmente, las dos capas también pueden estar aplicadas en secuencia inversa.

60 En una forma de realización particularmente preferente de la presente invención, el sustrato recubierto o adherido con el material de barniz de acuerdo con la invención o el material compuesto contiene adicionalmente al menos una capa o lámina que obstaculiza o impide el paso de oxígeno (una denominada barrera pasiva; a diferencia de esto, los eliminadores de oxígeno funcionan como barreras activas). Tales capas y láminas se conocen en el estado de la técnica. Un material bastante adecuado para tales capas es un polímero híbrido inorgánico-orgánico. Esta capa se forma preferentemente como capa más externa del material de capa o compuesto formado finalmente.

65 Las figuras adjuntas ilustran adicionalmente la invención,

mostrando la Figura 1 el mecanismo de la oxidación catalizada por metal de transición de olefinas cíclicas,

mostrando la Figura 2 el procesamiento y la coloración de una solución de indicador de azul de metileno, mostrando la Figura 3 la base química para la oxidación de verde leucomalaquita con oxígeno singlete y deshidratación posterior, ilustrando la Figura 4 la generación de oxígeno singlete mediante fotosensibilización, mostrando la Figura 5 el seguimiento espectroscópico de un UV/vis de la reacción de la capa de LMG/HP dependiendo de la concentración de oxígeno antes y después de la iluminación, mostrando la Figura 6 la capacidad de oxígeno de una capa de eliminador de oxígeno antes y después del desencadenamiento con UV, mostrando la Figura 7 el seguimiento espectroscópico de UV/vis de la función indicadora de oxígeno de una capa de indicador basada en azul de metileno, mostrando la Figura 8 la capacidad de oxígeno de una capa de adhesivo que contiene un eliminador en un laminado de lámina de acuerdo con el ejemplo 3, y mostrando la Figura 9 la capacidad de oxígeno de una capa de adhesivo que contiene un eliminador en un laminado de lámina de acuerdo con el ejemplo 4.

A continuación se explicará con más detalle la invención en particular.

En una forma de realización especial de la invención se ha conseguido desarrollar un sistema eliminador de oxígeno (un barniz) que se basa, por ejemplo, en la oxidación de una olefina cíclica con catálisis por cobalto. Ese sistema consigue una capacidad de oxígeno de, por ejemplo, 160 cm³ por gramo de capa después de una duración de medición de 8 días (véase la Figura 6). En esta variante, el barniz está configurado como barniz de recubrimiento y se puede aplicar mediante recubrimientos sencillo sobre diferentes sustratos, por ejemplo, materiales de envasado. Como alternativa, el barniz puede estar configurado como material de laminado o como otro material de adhesión. De esta manera se pueden adherir entre sí, por ejemplo, laminar entre sí cualquier sustrato, tal como materiales de capa (individuales) y/o láminas. La capacidad, reactividad y cinética dependen respectivamente del sistema utilizado. La diferencia decisiva en comparación con los eliminadores de los documentos WO 99/48963 y US 6.254.804 radica en los barnices de acuerdo con la invención en las configuraciones preferentes en el uso de una cadena principal polimérica para el sistema eliminador de oxígeno así como en el diseño de los barnices como adhesivos de recubrimiento o de laminado. La cadena principal polimérica está compuesta en este caso de forma particularmente preferente de una matriz de polímero híbrido modificada con alquilo, que se representa mediante un procedimiento de sol-gel. El principio se basa en la hidrólisis, por ejemplo, catalizada por metal de di- o trialcóxidos funcionalizados u otros silanos hidrolizables. El procedimiento se caracteriza por una realización sencilla (solamente un etapa de reacción) en condiciones de reacción moderadas (temperatura ambiente). Esto representa una ventaja decisiva frente al procedimiento de polímero EMCM que se ha mencionado anteriormente.

Desde el punto de vista de la unidad de olefina oxidable se realiza la selección preferente de una olefina cíclica con un grupo funcional que posibilita una unión a una cadena principal polimérica. De esta manera se garantiza que los productos de oxidación producidos permanezcan unidos a la red polimérica y no, como se ha observado en polímeros oxidables acíclicos, como consecuencia de alta volatilidad y tendencia a migración requieran la adición de absorbentes para impedir una contaminación del artículo envasado. Los probables productos finales del proceso de eliminación con olefinas cíclicas son aldehídos y cetonas α,β -insaturados que se forman mediante oxidación radicalica en la posición alilo reactiva, estabilizada mesoméricamente, tal como se muestra de forma ilustrativa en la Figura 1 para el grupo ciclohexenilo.

Si se usa como indicador de oxígeno adicional azul de metileno, la capa después de la aplicación y el endurecimiento está coloreada en azul. Pierde su color después del desencadenamiento con UV. Entonces, la capa es activa; con contacto con oxígeno se colorea de nuevo azul (véase la Figura 2).

Como ejemplo adicional de sistemas con función indicadora adicional se describe a continuación el sistema de verde leucomalaquita/fotosensibilizador. Este sistema se basa en la observación de Kautsky y sus colaboradores de que el verde leucomalaquita (LMG), la forma leuco del colorante de trifenilmetano verde malaquita, no reaccionada con oxígeno triplete atmosférico, si bien mediante el oxígeno singlete excitado electrónicamente, extremadamente reactivo, se puede oxidar hasta dar verde malaquita. La oxidación de LMG conduce en primer lugar a carbinol débilmente coloreado que, a su vez, en presencia de ácidos reacciona mediante una rápida deshidratación hasta dar el propio colorante verde malaquita (Figura 3).

El oxígeno singlete necesario para la reacción de color que indica oxígeno puede generarse mediante fotosensibilización. Un denominado fotosensibilizador (PS), que por norma general por sí mismo es un colorante, absorbe a este respecto luz y se transforma por ello a un estado excitado. Con un estado básico de singlete S_0 del sensibilizador puede realizarse esta excitación solamente a su vez a estados de singlete S_1 , S_2 , etc. Dentro de estos estados excitados tiene lugar por norma general una desactivación sin radiación muy rápida hasta el estado de singlete S_1 excitado más bajo, que posee normalmente la mayor vida útil. En determinadas moléculas, la probabilidad de una transición prohibida por espín desde ahí hasta el estado de triplete T_1 energéticamente más bajo es relativamente alta. Cuanto mayor sea la velocidad de este cruzamiento intersistema (intersystem crossing) en una molécula en comparación con otros posibles procesos partiendo desde S_1 , mayor es el rendimiento cuántico de la generación de oxígeno singlete, es decir, más eficaz es como sensibilizador. Durante el encuentro de una molécula

en el estado T_1 , cuya energía se encuentra siempre ligeramente por debajo de la del estado S_1 , con oxígeno, cuyo estado básico naturalmente es un estado de triplete, puede tener lugar una aniquilación de triplete-triplete inducida por choque. En su desarrollo se pasan ambos compañeros de la reacción a un estado de singlete: el sensibilizador al estado básico de singlete S_0 , por el contrario, la molécula de oxígeno al estado de singlete excitado $^1\Delta_g$ que presenta una mayor reactividad en comparación con el estado de triplete. Además se sensibiliza también la formación de oxígeno singlete en el estado $^1\Sigma_g^+$ claramente más rico en energía que, sin embargo, posee solamente una vida útil extremadamente corta y que se relaja muy rápidamente al estado $^1\Delta_g$. Por tanto, en total tiene lugar una absorción de luz por el sensibilizador, un cambio del estado de espín del sensibilizador y una transferencia de energía posterior desde el sensibilizador excitado a la molécula de oxígeno, que aumenta la fuerza oxidativa del oxígeno. Con qué frecuencia puede tener lugar este proceso depende de la fotoestabilidad del sensibilizador. Todo el desarrollo está esquematizado en la Figura 4 adjunta.

Debido a su alto rendimiento cuántico de oxígeno singlete de como promedio 0,73 es adecuado utilizar hematoporfirina IX (Hp) (por ejemplo, en forma del diclorhidrato) como fotosensibilizador, un hemo sin hierro que se usa también en la medicina para el tratamiento de neoplasias malignas. Evidentemente, en lugar de esto también se pueden usar otros fotosensibilizadores, tal como se conoce por el estado de la técnica.

La combinación de verde leucomalaquita (LMG) y fotosensibilizador ofrece la posibilidad de activar con ayuda de luz el efecto indicador. Con exclusión completa de luz, el sistema de indicador también es estable en presencia de oxígeno en su estado de partida. Sin embargo, para la reacción de indicador se necesita una iluminación constante, ya que el oxígeno singlete se forma solamente en presencia simultánea de luz y oxígeno. En este caso existe una diferencia con el mecanismo de desencadenamiento del sistema de eliminador que se ha descrito anteriormente, en el que una única irradiación con UV pone en marcha un proceso continuo de eliminación.

El funcionamiento del sistema de LMG/con matriz de polímero híbrido se representa dependiendo de la concentración de O_2 antes y después de la iluminación en la Figura 5. El valor umbral para la indicación de O_2 se encuentra en este ejemplo de realización en el 2%.

El máximo de absorción del verde malaquita formado se encuentra en 621 nm, una banda de absorción claramente más débil se encuentra en 427 nm. El propio LMG no presenta ninguna absorción en absoluto en la región visible.

Los barnices de acuerdo con la invención se pueden aplicar sobre cualquier sustrato para ejercer en ese lugar la función de la captación de oxígeno (capa de eliminador de oxígeno) y eventualmente la función de la indicación de oxígeno. Son ejemplos de tales sustratos los materiales de envasado, por ejemplo, láminas o incluso materiales de envasado firmes flexibles o rígidos. Siempre que estos materiales estén previstos para el ámbito de los alimentos, los barnices de acuerdo con la invención deben ser admisibles en cuanto al derecho alimentario; para esto se pueden usar, por ejemplo, capas que contienen azul de metileno. Los barnices pueden utilizarse naturalmente también para otros fines como materiales de envasado; por ejemplo, se pueden utilizar para láminas técnicas, entre esto, para la producción de OLED flexibles o celdas solares poliméricas flexibles.

Los sistemas de adhesivo de acuerdo con la invención tienen, tal como se ha mencionado, asimismo la forma de barnices y pueden utilizarse para adherir entre sí, por ejemplo, para laminar entre sí cualquier sustrato tales como materiales de capa (individuales) y/o láminas. Particularmente son adecuados para el laminado de láminas de plástico o papel. La capa de adhesivo o de adhesivo de laminado ejerce a este respecto en forma de una capa de adhesivo de eliminador de oxígeno la función de la captación de oxígeno. Son ejemplos de sustratos que se pueden utilizar para la invención los materiales de envasado flexibles, por ejemplo, láminas o materiales de envasado rígidos y firmes. Siempre que estos materiales estén previstos para el ámbito de los alimentos, los barnices de adhesivo de acuerdo con la invención deben ser admisibles en cuanto al derecho alimentario. Los barnices pueden usarse naturalmente también para otros fines.

Evidentemente, los sustratos recubiertos o adheridos/laminados con los barnices de acuerdo con la invención (materiales de recubrimiento, adhesivos) pueden presentar otros recubrimientos que pueden seleccionarse dependiendo del fin de uso previsto. Un ejemplo importante son las capas de barrera pasivas para oxígeno, tales como se conocen, por ejemplo, por los documentos DE 196 50 286 C2 o DE 196 15 192. De acuerdo con esto, las láminas combinadas para el ámbito del envasado pueden estar compuestas, por ejemplo, de una lámina polimérica de base sobre la que está aplicada una capa con función de recogida de oxígeno (capa de eliminador de oxígeno) de acuerdo con la presente invención y eventualmente una capa con función indicadora de oxígeno así como, como una capa interna o la más externa, una capa de barrera, por ejemplo, una como se ha desvelado en uno de los dos derechos de protección que se han mencionado anteriormente.

A. Ejemplos de barnices de eliminador de oxígeno y su aplicación

Ejemplo 1:

Ejemplo de la producción de un barniz de recubrimiento con eliminador de oxígeno unido covalentemente.

Se mezcla 2-ciclohexeniletiltrietoxisilano al 32% en moles con octiltrietoxisilano al 38% en moles y se diluye con 1-metoxi-2-propanol y se hidroliza a 20 °C (baño de agua) con 2,05 g (114 mmol) de ácido clorhídrico 1 N durante 60 min. A continuación se añade propilato de zirconio al 24% en moles • 2 EAA (éster de ácido acético) y se sigue agitando durante 60 minutos. Se añaden directamente antes de la aplicación fotoiniciador (al 1% con respecto al contenido de sólidos), cobalto (350 mg con respecto a Co⁺⁺) así como reductor (al 1% con respecto al contenido de sólidos).

Contenido de sólidos: 33%

La aplicación se realiza con un espesor de capa de 4 g/m² sobre la lámina de PET de 12 µm de espesor; el endurecimiento se realiza térmicamente.

Ejemplo 2

Ejemplo de la producción de un barniz de recubrimiento con eliminador de oxígeno unido covalentemente Matriz híbrida para el sistema de eliminador de oxígeno

Sustancia	M en g/mol	% en moles
CHEO	272,46	40-47,5
GLYEO	278,42	40-47,5
1 n HCl	18,02	1/2 estoc. (con respecto a silanos)
AsB	246,33	5-20
EAA	130,14	

CHEO y GLYEO se mezclan con ácido clorhídrico 1 N y se agitan durante 22 horas a temperatura ambiente. Después se añade la solución de complejante de AsB y EAA. La mezcla se agita a continuación hasta la hidrólisis completa de los silanos.

Sistema de eliminador de oxígeno

Barniz	Fotoiniciador	Sal de cobalto	Antioxidante
Matriz de ORMOCER®	1% en peso	2% en peso	1-5% en peso

La sal de cobalto, antioxidante y fotoiniciador se disuelven en n-propanol. La solución se mezcla después con matriz híbrida.

Abreviaturas:

CHEO	2-ciclohexeniletiltrietoxisilano
GLYEO	3-glicidoxipropiltrietoxisilano
AsB	Sec-butilato de aluminio
EAA	Éster de ácido acético
% e.p.	% en peso

Son fotoiniciadores que se pueden utilizar, por ejemplo, Lucirin TPO o Irgacure 184. Como reductores/antioxidantes son adecuados: vitamina E*, Irganox 1010*, Irganox 168**, Irganox 1076**, Tinuvin 111**, Tinuvin 622**, Chimasserb 944**. Según CIBA; * aprobación para alimentos (food approval) ** aprobación para contacto con alimentos (food contact approval). Propiedades de dos capas de eliminador de oxígeno (capacidades, reactividades y cinética respectivamente dependientes del sistema):

Propiedades del sistema de eliminador 1: la absorción de oxígeno de la capa de eliminador de oxígeno antes y después de la activación con UV está representada en la Figura 6.

Propiedades del sistema de eliminador 2: la absorción de oxígeno de la capa de eliminador de oxígeno después de inmediata activación con UV está representada en la Figura 7.

Ejemplo 3:

Ejemplo de la preparación de una matriz de adhesivo con eliminador de oxígeno unido covalentemente.

Se preparó un barniz tal como se indica en el Ejemplo 1 y se ajustó hasta un contenido de sólidos del 33%.

La aplicación se realiza con un grosor de capa de 4 g/m² sobre lámina de PET de 12 µm de espesor; después del secado previo breve se añade una segunda lámina (de papel o plástico tal como PET). El endurecimiento se realiza térmicamente.

La absorción de oxígeno de la capa de eliminador de oxígeno después de la activación con UV está representada en la Figura 8.

Ejemplo 4

Ejemplo de la preparación de una matriz de adhesivo con eliminador de oxígeno unido covalentemente

5 En una matriz modificada con silano basada en acrilato, compuesta de multiacrilatos modificados con silano tales como, por ejemplo, bisfenol-A-diacrilato etoxilado se introduce ciclohexeniletiltrietoxisilano al 10-40% en peso así como un fotoiniciador (1-2% en peso con respecto al contenido de sólidos de la matriz modificada con silano), sal de cobalto (en una cantidad de aproximadamente el 2% en peso de Co^{2+}) y un antioxidante (1-5% en peso). La aplicación y el endurecimiento se realizan tal como en el Ejemplo 1.

10 La absorción de oxígeno de la capa de eliminador de oxígeno después de la inmediata activación con UV está representada en la **Figura 9**.

Aplicación de adhesivo

15 La aplicación del adhesivo puede realizarse mediante procedimiento con rasqueta, por ejemplo, sobre lámina de CPP pretratada con corona de 50 μm de espesor. Los barnices de adhesivo pueden aplicarse, por ejemplo, con una rasqueta en espiral de 30 μm . La velocidad de estirado puede ascender, por ejemplo, a 12 mm/s. El endurecimiento se realiza en todos los casos preferentemente de forma térmica a temperaturas entre 40 y 130 °C.

Ejemplo 5

25 En un adhesivo de laminado disponible en el mercado (por ejemplo, un adhesivo basado en acrilato) se incluye ciclohexeniletiltrietoxisilano al 10-40% en peso, sal de cobalto (Co^{2+} al 2%, con respecto al contenido de sólidos de la masa de adhesivo) y un antioxidante (1-5% en peso con respecto al contenido de sólidos de la masa de adhesivo). El grosor de capa del adhesivo se ajusta mediante dilución con disolventes (por ejemplo, alcoholes). La aplicación se realiza mediante aplicación con rasqueta o cilindros. El endurecimiento se realiza térmicamente.

Ejemplo 6

30 Se repitió el Ejemplo 5, utilizándose sin embargo un adhesivo basado en poliuretano.

B. Ejemplos de barnices de recubrimiento indicadores de oxígeno y su aplicación

Ejemplo 7

Preparación de un barniz de recubrimiento con indicador de oxígeno (azul de metileno) incluido

A. Matriz híbrida para sistema indicador de azul de metileno

Sustancia	Cantidad [g/mol]	g
A. 200 mmol SR 295	325,34 g/mol-1	70,47 g
B. Etanol		693,00 g = 1000 ml
C. 100 mmol Dial- AMEO	191,32	19,13 g
D. 70 mmol N-MeAMMO	193,32	13,53 g
E. 500 mmol agua		9,0 g
F. 100 mmol trietilamina	101,19	10,1 g

40 Descripción del ensayo:

A se diluye con B y se añade gota a gota la mezcla de C y D. La mezcla se mezcla después de cinco horas de agitación con una mezcla de E y F y se agita hasta la hidrólisis completa. A continuación se prepara la solución de barniz con un contenido de sólidos del 30%.

45 B. Preparación del barniz de recubrimiento

Sustancia	Cantidad [mmol]	Cantidad [mg]
Azul de metileno	0,021	8
Rb-S	0,029	15
EDTA	1	292,25
GDMA		5000
Matriz de barniz (véase anteriormente)		2000
Etilenglicol/agua	4:1 (% e.p.)	3000

0,7 g de mezcla de colorante, etilenglicol/agua y GDMA se pesan. La mezcla se agita durante 5 minutos a temperatura ambiente y a continuación se añaden 70 mg de Irgacure 184.

Abreviaturas:

5

SR 295	Tetraacrilato de pentaeritrito
Dial- AMEO	3-aminopropil-metil-dietoxisilano
N-MeAMMO	N-metilaminopropiltrimetoxisilano
RB-S	Sal sódica de riboflavina-5'-monofosfato hidrato
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
GDMA	1,3-dimetacrilato de glicerina

Las propiedades de la capa de indicador de oxígeno (seguimiento espectroscópico de UV/vis de la reacción del sistema indicador (sistema de azul de metileno)) están mostradas en la **Figura 7**.

10 Ejemplos 8a a 8c:

Preparación de barnices de recubrimiento con indicador de oxígeno (verde malaquita) incluido

A. Preparación de las matrices

15 8a 9,13 g (30,0 mmol) de anhídrido de ácido 2-(3-trietoxisililpropil)-succínico se mezclan con 1,62 g (90,0 mmol) de ácido clorhídrico 0,1 N y se agitan a temperatura ambiente hasta la hidrólisis completa y la apertura de anhídrido (tiempo de hidrólisis: aproximadamente 7 h). El hidrolizado obtenido de este modo se mezcla con la solución de Mowital al 20% en la proporción en peso 1:1 (8aa), 1:2 (8ab) o 1:3 (8ac).

Contenidos de sólidos: 8aa: 38,1%; 8ab: 31,8%; 8ac: 28,4%

20 Endurecimiento después del recubrimiento (véase a continuación) 8aa: 40 °C, 1 día; 8ab y 8ac: 80 °C, 1,5 h

8b 15,6 g (66,0 mmol) de 3-glicidoxipropiltrimetoxisilano y 5,42 g (33,0 mmol) de propiltrimetoxisilano se diluyen con 21,0 g (100% en peso con respecto a silanos) de etanol y se mezclan con 0,246 g (1,00 mmol) de sec-butilato de aluminio. Después de la adición de 2,70 g (150 mmol) de ácido clorhídrico 0,1 N se agita a temperatura ambiente hasta que ha finalizado la hidrólisis y se ha abierto completamente el epóxido.

25 Tiempo de hidrólisis: aproximadamente 24 h
Contenido de sólidos: 30,6%
Endurecimiento después del recubrimiento (véase a continuación): 80 °C, 1 h

30 8c 18,3 g (60,0 mmol) de anhídrido de ácido 2-(3-trietoxisililpropil)-succínico y 1,98 g (10,0 mmol) de pentiltrimetoxisilano se diluyen con 9,15 g de etanol y se mezclan con 4,91 g (15,0 mmol; 6,39 g de solución al 76,8% en n-propanol) de *n*-propilato de zirconio (4ca) o 4,26 g (15,0 mmol) de *n*-propilato de titanio (4cb). A continuación se agita a temperatura ambiente con 2,43 g (135 mmol) de ácido clorhídrico al 0,1 N hasta la hidrólisis completa y apertura del anhídrido. Finalmente se añaden 3,24 g (15,0 mmol) de difenilsilandiolo y se mezclan con

35 agitación.
Tiempo de hidrólisis: respectivamente de forma aproximada 20 h
Contenido de sólidos: 4ca: 46,1%; 4cb: 46,2%
Endurecimiento después del recubrimiento (véase a continuación): respectivamente 80 °C, 30 min.

40 B. Preparación de los barnices de recubrimiento

Todos los sistemas de barniz 8a (a-c), 8b y 8c (a y b) se mezclaron con ácido ascórbico al 1,5% en peso como reductor y ligando de complejo y se agitaron al menos durante 3 horas. Después se realizó la adición de verde leucomalaquita al 2,4% en peso y HCl al 2,4% en peso (6 N). Por último se añadieron 500 ppm de hematoporfirina como fotosensibilizador.

45

C. Aplicación de barniz

50 La aplicación de los barnices se realizó mediante procedimiento con rasqueta sobre lámina de CPP pretratada con corona de 50 µm de espesor. Los barnices de recubrimiento se aplicaron con una rasqueta en espiral de 30 µm. La velocidad de estirado ascendió a 12 mm/s. El endurecimiento se realizó en todos los casos térmicamente a temperaturas entre 40 y 130 °C (véase anteriormente).

Ejemplo 9

Preparación de las soluciones de recubrimiento

5 Solución de recubrimiento 9a

0,2 - 1 mmol	Azul de metileno
0,1- 0,7 mmol	Sal sódica de riboflavina 5'-monofosfato dihidrato
30 ml al 10%	Sal disódica de ácido etilendiaminotetraacético dihidrato
75 g al 25%	Solución de Polyviol (el Polyviol es un alcohol polivinílico)

El azul de metileno y la riboflavina se disuelven en solución de sal disódica y se mezclan con la solución de Polyviol. La mezcla está lista para el uso después de 4 horas de agitación a temperatura ambiente.

10 Viscosidad de la solución: 600 mPa.s

Endurecimiento: térmicamente

Grosor de capa: 4 g/m²15 Propiedades de la capa de indicador de oxígeno: están mostradas en la **Figura 7** como seguimiento espectroscópico de UV/vis de la reacción del sistema indicador.

Solución de recubrimiento 9b:

20 10,0 g de Luvimer 100P (terpolímero que contiene ácido metacrílico) se disuelven en 43,3 g de etanol. La solución polimérica al 18,75% obtenida de este modo se mezcla con ácido ascórbico como reductor y ligando de complejo y se agita al menos durante 3 horas. Después se realiza la adición de verde leucomalaquita y ácido, preferentemente en forma de HCl. A continuación se añade hematoporfirina IX como fotosensibilizador.

25 Aplicación de barniz

30 La aplicación de los barnices se realizó mediante procedimiento con rasqueta sobre lámina de CPP pretratada con corona de 50µm de espesor. Además se recubrieron láminas de PET. Los barnices de recubrimiento se aplicaron con una rasqueta en espiral de 30 µm. La velocidad de estirado ascendió a 12 mm/s. El endurecimiento se realizó en todos los casos térmicamente a temperatura ambiente o a temperaturas aumentadas, particularmente entre 40 y 130 °C.

Muchos otros productos se pueden realizar con las nuevas láminas revestidas con los barnices de recubrimiento de acuerdo con la invención con eliminador de oxígeno y eventualmente función indicadora de oxígeno.

35 Mediante combinación de las capas de barrera pasivas desarrolladas previamente por la solicitante con las capas de barrera (capas de eliminador) activas novedosas, que están representadas en esta descripción de la invención, pueden proporcionarse en el futuro materiales combinados tales como láminas combinadas laminadas, que no son interesantes solamente para el ámbito del envasado, sino sobre todo también para el ámbito técnico de las láminas (por ejemplo, láminas de encapsulado) para la producción de OLED flexibles o celdas solares poliméricas flexibles.

40 Con tales capas de combinación (permeación cero) pueden tomarse caminos completamente nuevos para la realización de estas piezas de construcción flexibles basadas en láminas poliméricas.

REIVINDICACIONES

1. Material de barniz que comprende una matriz de un polímero al menos parcialmente orgánico así como al menos un componente seleccionado entre los componentes que eliminan oxígeno después de un desencadenamiento adecuado, **caracterizado por que** la matriz está compuesta de un polímero híbrido inorgánico-orgánico y está producida mediante el uso de al menos un silano hidrolizable, formándose al menos parcialmente una matriz que contiene grupos Si-O-Si y por que el componente eliminador de oxígeno está incluido covalentemente en la matriz.
2. Material de barniz de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la matriz se produce mediante el uso de al menos un di- o trialcóxidosilano.
3. Material de barniz de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado por que** la matriz está producida mediante el uso de al menos un silano que contiene un grupo accesible a una reacción de polimerización, adición o condensación orgánica, de forma particularmente preferente un grupo vinilo, alilo, (met)acrililo o glicidilo y/o adicionalmente mediante el uso de un alcóxido de metal, que está seleccionado preferentemente entre los alcóxidos de aluminio, zirconio, titanio o estaño.
4. Material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, en el que el componente eliminador de oxígeno es un resto orgánico que contiene una olefina cíclica.
5. Material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado por que** el desencadenamiento del componente o los componentes se realiza con ayuda de radiación actínica, preferentemente en presencia de un fotosensibilizador.
6. Uso de un material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes en el ámbito de los alimentos.
7. Sustrato provisto de un recubrimiento de un material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes.
8. Sustrato provisto de un recubrimiento de acuerdo con la reivindicación 7 en forma de un material de envasado rígido o flexible, particularmente una lámina.
9. Material compuesto de múltiples capas que se unieron entre sí con un material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
10. Material compuesto de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** se trata de una lámina laminada.
11. Material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 o 10 que está provisto adicionalmente de un recubrimiento de un material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.
12. Sustrato provisto de un recubrimiento o material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11 que es admisible en cuanto al derecho alimentario.
13. Uso de un sustrato provisto de un recubrimiento o un material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 11 para fines técnicos.
14. Sustrato provisto de un recubrimiento o material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 13 que en uno de sus lados, eventualmente el lado interno, está provisto de un recubrimiento que está preparado a partir de un material de barniz con un componente que puede indicar la presencia de oxígeno, estando revestida esta capa hacia el lado interior con una capa que se preparó con un material de barniz de acuerdo con la reivindicación 1.
15. Sustrato provisto de un recubrimiento o material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 13 que en uno de sus lados, eventualmente el lado interno, está provisto de un recubrimiento que está preparado a partir de un material de barniz de acuerdo con la reivindicación 1, estando revestida esta capa hacia el lado interior con una capa que se preparó con un material de barniz que puede indicar la presencia de oxígeno.
16. Sustrato provisto de un recubrimiento o material compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 7 a 15 que contiene adicionalmente al menos una capa o lámina que obstaculiza o impide el paso de oxígeno.
17. Sustrato provisto de un recubrimiento o material compuesto de acuerdo con la reivindicación 16, **caracterizado por que** la capa de barrera está formada por un o mediante el uso de un polímero híbrido inorgánico-orgánico.
18. Sustrato provisto de un recubrimiento o material compuesto de acuerdo con la reivindicación 16 o 17, siendo la capa o la lámina que obstaculiza o impide el paso de oxígeno la capa más externa.

19. Procedimiento para la producción de un sustrato recubierto, **caracterizado por que** el sustrato se recubre con un material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6.

5 20. Procedimiento para la producción de un material compuesto a partir de múltiples capas, **caracterizado por que** al menos dos de las múltiples capas se unen mediante un material de barniz de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 6 como adhesivo.

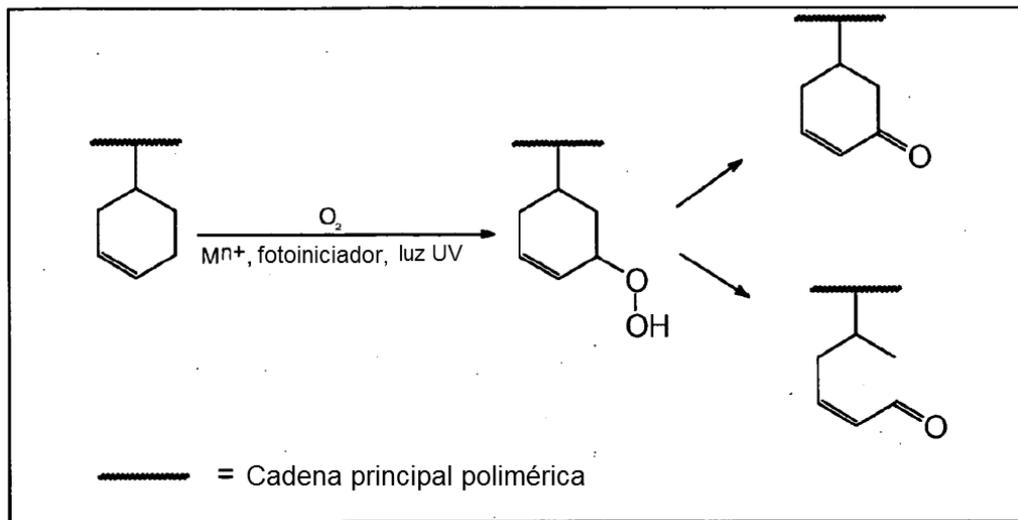


Figura 1

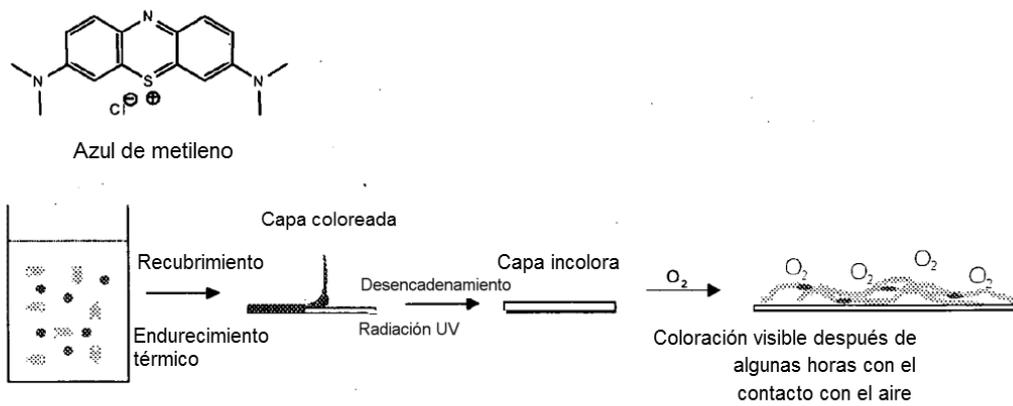


Figura 2

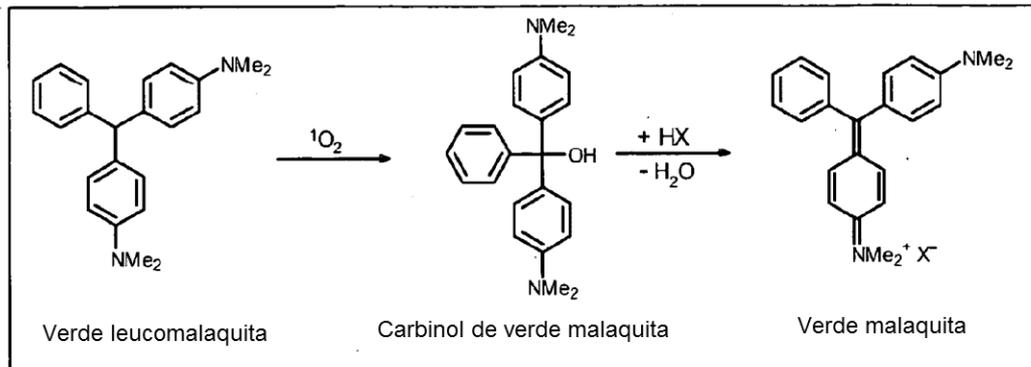


Figura 3

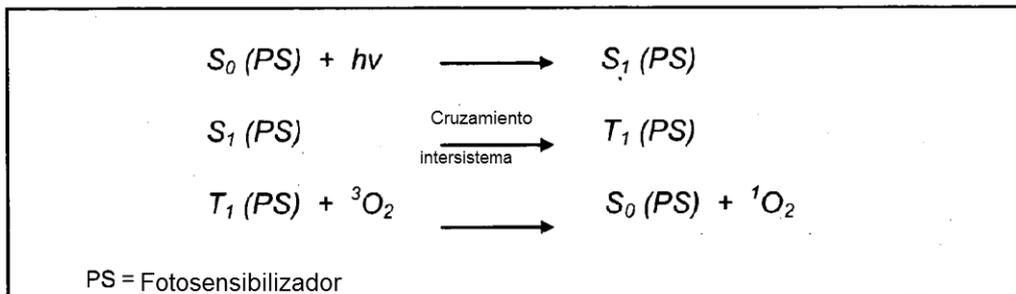


Figura 4

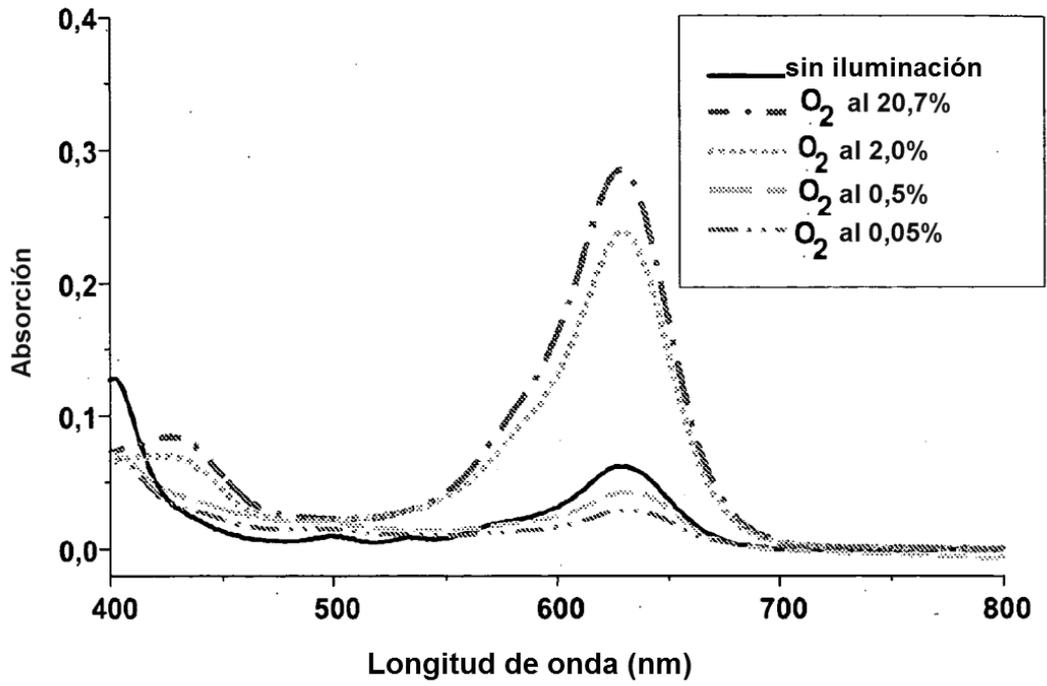


Figura 5

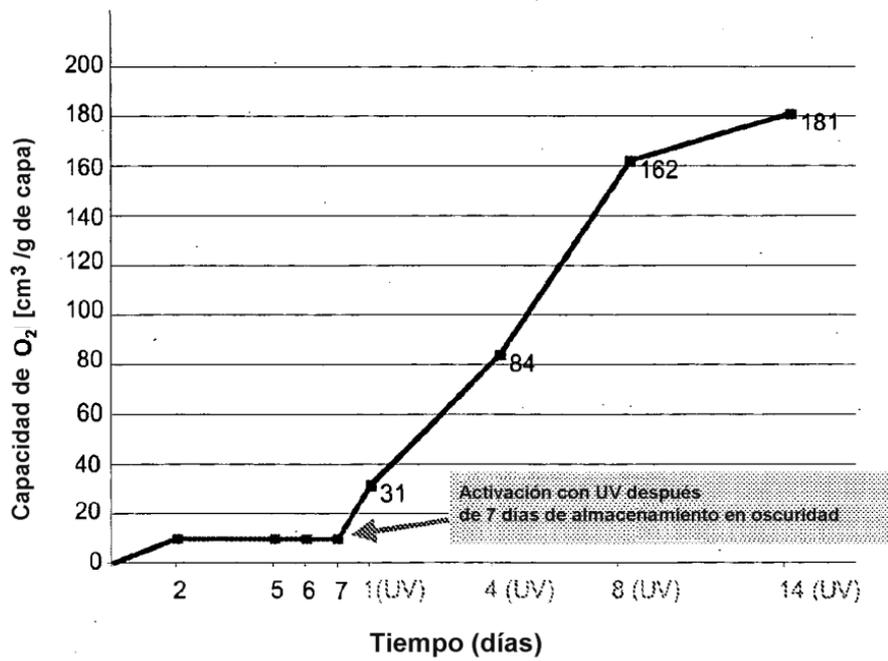


Figura 6

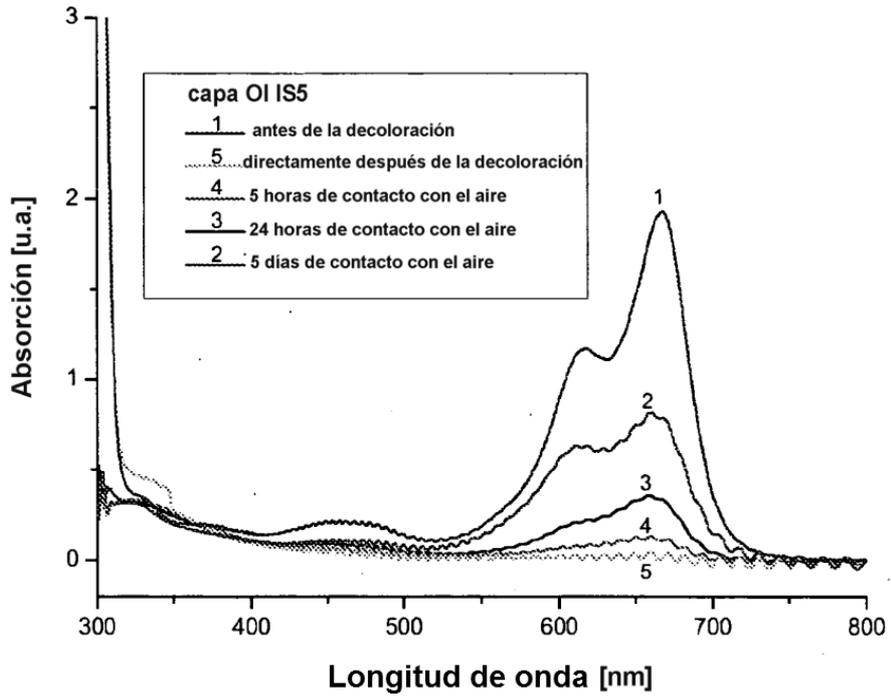


Figura 7

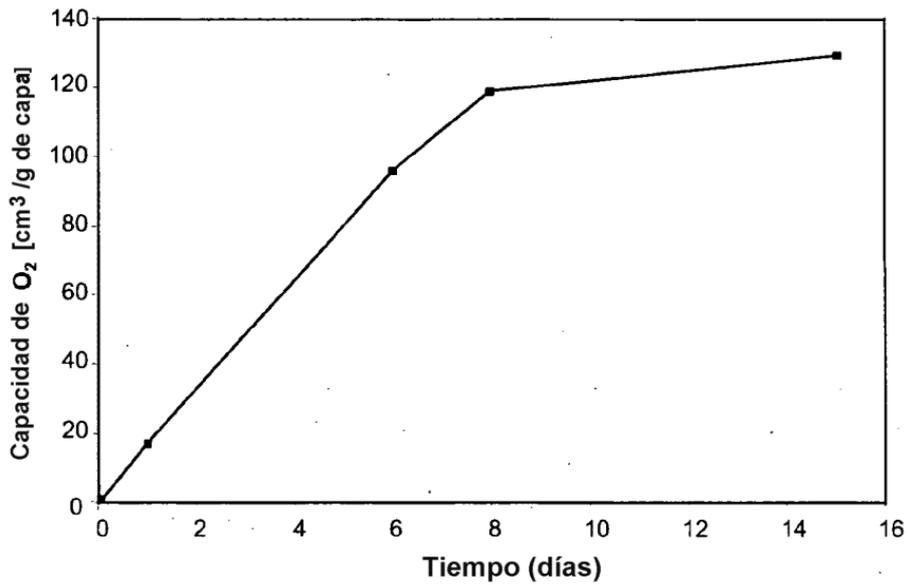


Figura 8

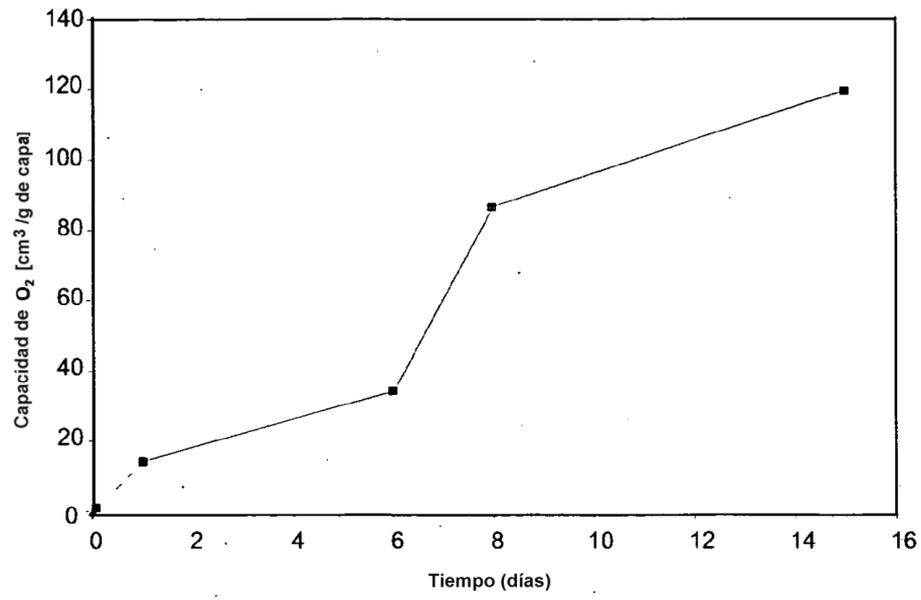


Figura 9