

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 386 556**

51 Int. Cl.:

B32B 3/24 (2006.01)

A23L 3/3436 (2006.01)

B65D 51/24 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06818646 .9**

96 Fecha de presentación: **17.11.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1917139**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **07.05.2008**

54 Título: **Sistema compuesto y su uso así como procedimiento para el envasado sin oxígeno de artículos de envasado sensibles a oxidación**

30 Prioridad:
22.11.2005 DE 102005055632

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
22.08.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
22.08.2012

73 Titular/es:
**Fraunhofer-Gesellschaft zur Förderung der
angewandten Forschung e.V.
Hansastrasse 27c
80686 München, DE y
3A Technology & Management AG**

72 Inventor/es:
**WANNER, Thomas y
LOHWASSER, Wolfgang**

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 386 556 T3

DESCRIPCIÓN

Sistema compuesto y su uso así como procedimiento para el envasado sin oxígeno de artículos de envasado sensibles a oxidación

5 La invención se refiere a un sistema compuesto de capa delgada, que presenta al menos una lámina de sustrato y al menos una capa delgada. El catalizador cataliza a este respecto la reducción de oxígeno, consumiéndose en artículos de envasado sensibles a oxidación el oxígeno perturbador. Por tanto, el sistema compuesto de acuerdo con la invención se usa también en forma de láminas para bolsas, láminas de cubrimiento o láminas individuales aplicadas parcialmente para artículos de envasado sensibles a oxígeno. De acuerdo con la invención se proporciona asimismo un procedimiento para el envasado sin oxígeno de artículos de envasado sensibles a oxidación.

10 En los envases conocidos por el estado de la técnica con atmósfera de gas modificada, por norma general un envase se equipa con los artículos de envasado y a continuación se lava mediante un lavado con gas con un gas inerte, por ejemplo, con nitrógeno y a continuación se cierra. En este caso, el objetivo es mantener el espacio de gas restante en el envase en la medida de lo posible sin oxígeno. Sin embargo, en este caso se demuestra en el procedimiento conocido por el estado de la técnica que con este procedimiento el contenido de oxígeno residual en el espacio de cabeza del envase no puede reducirse por debajo del 0,5 al 2 % en volumen. En artículos de envasado sensibles a oxígeno, particularmente alimentos, incluso este bajo contenido de oxígeno residual a lo largo del tiempo de almacenamiento conduce a alteraciones cualitativas de los artículos de envasado.

20 Una variante para resolver este problema prevé que se incluyan materiales de adsorbedor de oxígeno en una lámina de envasado o bien que se introduzcan en forma de bolsas adicionales que contienen estos materiales de adsorbedor de oxígeno en envases. Sin embargo, también esta técnica conlleva desventajas. De tal manera, tales sistemas con frecuencia no son transparentes, por ejemplo, con el uso de óxido de hierro en plástico, o reaccionan de forma relativamente lenta, por lo que en artículos de envasado sensibles, la oxidación del artículo de envasado se desarrolla más rápidamente que la del adsorbedor de oxígeno.

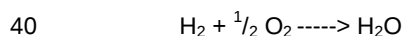
25 Partiendo de esto era objetivo de la presente invención proporcionar un sistema de envasado que posibilitase directamente después del envasado una atmósfera de espacio de cabeza libre en gran medida de oxígeno y al mismo tiempo que se pudiera fabricar de forma sencilla y económica.

30 Este objetivo se consigue mediante el sistema compuesto de capa delgada con las características de la reivindicación 1 y el procedimiento para el envasado sin oxígeno con las características de la reivindicación 20. En la reivindicación 23 se mencionan usos de acuerdo con la invención. Las otras reivindicaciones dependientes indican perfeccionamientos ventajosos.

De acuerdo con la invención se proporciona un sistema compuesto que contiene al menos una lámina de sustrato y al menos una capa delgada dispuesta sobre la misma. A su vez, la capa delgada contiene al menos un catalizador para la reducción de oxígeno.

35 Por capa delgada se entiende de acuerdo con la invención todos los sistemas de capas que se pueden fabricar mediante procedimientos de revestimiento al vacío (CVD y PVD) así como deposición electrolítica o barnizado a nanoescala.

El concepto de acuerdo con la invención se basa en que con ayuda del catalizador se da lugar a una reducción del oxígeno, reaccionando catalíticamente el oxígeno contenido en el espacio de cabeza de un envase mediante la adición de pequeñas cantidades de un gas reductor. Un ejemplo de esto es la reacción de oxihidrógeno:



En el caso del sistema de acuerdo con la invención descrito en el presente documento se trata, por tanto, de un sistema eliminador de O_2 . Mediante la reacción catalítica se retira el oxígeno que se encuentra en la atmósfera.

45 Como catalizadores para la reducción de oxígeno se pueden usar básicamente todos los catalizadores conocidos por el estado de la técnica. Preferentemente, el catalizador es un metal noble, por ejemplo, paladio o platino. Otra variante preferente prevé que el catalizador sea un óxido de metal o un óxido mixto de metal, particularmente Co_3O_4 o el óxido mixto $\text{Mn-CuO-Ag}_2\text{O}$.

50 El catalizador se aplica preferentemente como capa en la medida de lo posible delgada, de forma particularmente preferente como estrato monoatómico. Esto por un lado debe garantizar la transparencia óptica en el intervalo de ondas del espectro de la luz visible, por otro lado, mantener bajos en la medida de lo posible los costes de producción.

La capa delgada se aplica mediante metalización por evaporación al vacío sobre la lámina de sustrato. La tecnología de capa delgada posibilita a este respecto un uso económico del material de catalizador por lo demás muy caro.

La capa delgada posee preferentemente un espesor de capa de 0,01 a 50 nm, particularmente de 1 a 50 nm. A este respecto, el espesor usado de la capa y su estructura superficial dependen de la cinética de eliminador requerida. El

oxígeno a degradar puede difundir a este respecto al igual que el hidrógeno a través del sistema compuesto hasta la capa de catalizador y en este lugar se hace reaccionar catalíticamente hasta dar hidrógeno.

La lámina de sustrato puede estar compuesta asimismo de una lámina compuesta. Una variante preferente prevé que la lámina de sustrato presente una capa de barrera para oxígeno que impide la permeación de oxígeno a través del sistema compuesto. De forma particularmente preferente, la capa de barrera descrita en el presente documento está compuesta de SiO_x con $x =$ de 1,0 a 2,0, AlO_y con $y =$ de 1,3 a 1,6, copolímeros de etileno y alcohol vinílico y/o copolímeros de cloruro de vinilideno.

Con respecto a la lámina de sustrato por lo demás no existen sustanciales limitaciones. De esta forma, en el presente documento se pueden usar preferentemente todos los plásticos conocidos en el ámbito del envasado. Preferentemente, la lámina de sustrato está compuesta de poli(tereftalato de etileno) (PET), poliolefinas, particularmente polipropileno (PP) y polietileno (PE), poliamidas (PA), poliestirenos (PS), pen (PS), policarbonatos así como sus copolímeros y/o mezclas de polímeros.

Una forma de realización preferente adicional del sistema compuesto de capa delgada de acuerdo con la invención prevé que entre la lámina de sustrato y otra capa a modo de sándwich, la capa de catalizador esté incluida en unión positiva al menos por zonas. La otra capa puede estar aplicada a este respecto preferentemente con un adhesivo de laminado al menos por zonas en unión positiva. Como capa adicional se consideran en este caso preferentemente una capa de barniz, una capa de adhesivo de laminado o una lámina polimérica. El polímero puede estar seleccionado a este respecto de forma particularmente preferente entre el grupo de los poli(tereftalatos de etileno), poliolefinas, particularmente polipropileno y polietileno, poliamidas, poliestirenos, policarbonatos, ionómeros así como sus copolímeros y/o mezclas de polímeros. En este caso se tienen que mencionar particularmente copolímeros de ácido etileno-(met)acrílico. Al igual que para la lámina de sustrato, con respecto al material de la lámina de cubrimiento no existen sustanciales limitaciones, de tal manera que también en este caso se puede usar cualquier polímero que se use en el ámbito del envasado. De forma particularmente preferente, la lámina de cubrimiento está compuesta de polietileno.

Una variante adicional preferida prevé que el sistema compuesto de acuerdo con la invención presente propiedades transparentes en el intervalo de ondas del espectro de la luz visible. Esto significa que para un observador el sistema compuesto no muestra ninguna decoloración o turbidez.

Una variante adicional prevé que el sistema compuesto de acuerdo con la invención contenga adicionalmente un emisor para un gas reductor, particularmente un emisor de H_2 . Para esto son adecuados básicamente todos los compuestos y sistemas que son capaces de liberar hidrógeno. Por ejemplo, a esto pertenece un sistema de un ácido y un metal común, es decir, un metal con un potencial normal bajo, por ejemplo, cinc y ácido clorhídrico. Un ejemplo adicional de emisor de H_2 es un sistema de hidruros metálicos y agua, en el que se produce la formación de hidróxido de metal e hidrógeno mediante reacción reactiva. Un ejemplo adicional es la reacción de cloruro de hierro y agua, en la que se puede liberar asimismo hidrógeno.

De acuerdo con la invención se proporciona asimismo un procedimiento para el envasado sin oxígeno de artículos de envasado sensibles a oxidación. En este caso se introduce el artículo de envasado en primer lugar en un sistema compuesto de capa delgada, tal como se ha descrito anteriormente. El artículo de envasado y el sistema compuesto se lavan después con un gas inerte, particularmente nitrógeno. Opcionalmente también es posible que el espacio de cabeza del envase en primer lugar se someta a vacío. Ahora es esencial para la invención que al gas inerte se añadan pequeñas cantidades de hidrógeno, por lo que se posibilita la reacción catalítica del oxígeno. Después del lavado del sistema se realiza entonces el cierre estanco a gas del envase. Junto con la capa de catalizador se realiza después en el espacio de cabeza del envase una reacción prácticamente inmediata del hidrógeno con el hidrógeno residual restante hasta dar agua. Esto posibilita un envase sin oxígeno.

Preferentemente se añade al gas inerte hidrógeno del 0,5 al 20 % en volumen.

Los sistemas compuestos de acuerdo con la invención se usan preferentemente como lámina de envasado, lámina para bolsa o como lámina individual aplicada parcialmente. Los sistemas compuestos descritos son a este respecto excelentemente adecuados como láminas de envasado para cualquier artículo de envasado, particularmente alimentos. Asimismo, el propio sistema compuesto de acuerdo con la invención se puede usar también como lámina individual en un producto, por ejemplo, como lámina en un aparato eléctrico para garantizar su función cuando componentes individuales del aparato son extremadamente sensibles a la humedad. Los casos de aplicación se refieren a este respecto a la industria alimentaria, productos farmacéuticos y aparatos, la industria electrónica, la industria química, sin embargo, también a ámbitos culturales y militares.

Mediante la siguiente figura debe explicarse con más detalle el objeto de acuerdo con la invención sin desear limitar el mismo a la forma de realización especial mostrada en el presente documento.

La figura muestra la disminución de la presión parcial de oxígeno en un compartimento a lo largo del tiempo. En el compartimento se encuentra como catalizador paladio y una mezcla de gas de oxígeno, hidrógeno y nitrógeno. El oxígeno se hace reaccionar en el catalizador con el hidrógeno hasta dar agua. Esta reacción catalítica motiva la disminución de la presión parcial de oxígeno a lo largo del tiempo. En la figura se comparan tres sistemas

compuestos de acuerdo con la invención distintos. El primero usa paladio en forma de polvo, el segundo representa un sistema compuesto metalizado con paladio de PET y SiO_x con $x =$ de 1,0 a 2,0 y el tercero, una lámina de poliamida metalizada con paladio.

- 5 En la figura se observa que tanto el paladio en forma de polvo como las capas de paladio aplicadas mediante metalización por evaporación reducen el oxígeno de una presión parcial $p_{\text{O}_2} = 700 \text{ Pa}$ (7 mbar) a menos de 10 Pa (0,1 mbar) en el intervalo de menos de 9 minutos.

REIVINDICACIONES

1. Sistema compuesto que contiene al menos una lámina de sustrato y al menos una capa delgada dispuesta sobre la misma, que contiene al menos un catalizador para la reducción de oxígeno, **caracterizado porque** la capa delgada está aplicada mediante metalización por evaporación al vacío o está depositada electrolíticamente.
- 5 2. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** el catalizador para la reducción de oxígeno es un metal noble.
3. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizado porque** el metal noble es paladio o platino.
4. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador es un óxido de metal o un óxido mixto de metal.
- 10 5. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el óxido de metal es $\text{MnO}_2\text{-CuO-Ag}_2\text{O}$ o Co_3O_4 .
6. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el catalizador está aplicado como estrato monoatómico.
- 15 7. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la capa delgada presenta un espesor en el intervalo de 0,01 a 50 nm.
8. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la capa delgada es transparente en el intervalo de ondas del espectro de la luz visible.
9. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la lámina de sustrato es una lámina compuesta.
- 20 10. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la lámina de sustrato presenta una capa de bloqueo para oxígeno.
11. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la capa de bloqueo está compuesta de SiO_x con $x =$ de 1,0 a 2,0, AlO_y con $y =$ de 1,3 a 1,6, copolímeros de etileno y alcohol vinílico y/o copolímeros de cloruro de vinilideno.
- 25 12. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** la lámina de sustrato está compuesta del grupo de los poli(tereftalatos de etileno), poliolefinas, poliamidas, poliestirenos, policarbonatos así como sus copolímeros y mezclas de polímeros.
13. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** la capa delgada está incluida, a modo de sándwich entre la lámina de sustrato y una capa adicional, al menos por zonas en unión positiva.
- 30 14. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la capa adicional es una capa de barniz, una capa de adhesivo de laminado o una lámina polimérica.
15. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** la lámina polimérica está seleccionada entre el grupo de los poli(tereftalatos de etileno), poliolefinas, poliamidas, poliestirenos, policarbonatos así como sus copolímeros y mezclas de polímeros.
- 35 16. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema compuesto es transparente en el intervalo de ondas del espectro de la luz visible.
17. Sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, **caracterizado porque** el sistema compuesto contiene un emisor para un gas reductor, particularmente hidrógeno.
- 40 18. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el emisor de hidrógeno está compuesto de un ácido y un metal común.
19. Sistema compuesto de acuerdo con la reivindicación 17, **caracterizado porque** el emisor de hidrógeno está compuesto de un hidruro de metal y agua.
- 45 20. Procedimiento para el envasado sin oxígeno de artículos de envasado sensibles a oxidación, en el que el artículo de envasado se introduce en un compartimento, consistente en un sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones precedentes, se lava con un gas inerte mezclado con un gas reductor y se cierra de forma estanca a gases.
21. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación precedente, **caracterizado porque** el gas inerte es nitrógeno.

22. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones 20 o 21, **caracterizado porque** el gas inerte contiene del 0,5 al 20 % en volumen del gas reductor, particularmente hidrógeno.

23. Uso del sistema compuesto de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 a 19 como lámina de envasado, lámina para bolsa o lámina individual aplicada parcialmente.

FIGURA 1

