

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 250**

51 Int. Cl.:

C09D 105/00 (2006.01)

C09D 189/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.01.2010** **E 10706770 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013** **EP 2393890**

54 Título: **Recubrimientos de macromoléculas naturales con, propiedades de barrera a los gases, adaptadas in situ, y procedimiento de preparación correspondiente**

30 Prioridad:

03.02.2009 IT MI20090126

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

17.12.2013

73 Titular/es:

**MIRANTE S.R.L. (100.0%)
Via Camillo Benso di Cavour nº 50/B
23900 Lecco (LC), IT**

72 Inventor/es:

**FARRIS, STEFANO;
PIERGIOVANNI, LUCIANO;
RONCHI, GIOVANNI;
ROCCA, ROBERTO y
INTROZZI, LAURA**

74 Agente/Representante:

ISERN JARA, Jorge

ES 2 435 250 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

Recubrimientos de macromoléculas naturales con, propiedades de barrera a los gases, adaptadas in situ, y procedimiento de preparación correspondiente

5 La presente invención se refiere a recubrimientos básicamente de macromoléculas naturales, con propiedades de barrera a los gases que pueden ser adaptadas in situ, destinadas a recubrimiento para sustratos de plástico, en especial películas, hojas y objetos tridimensionales, para muchas aplicaciones distintas, en particular los sectores alimentario y biomédico. Más específicamente, la invención se refiere a matrices naturales (gelatina, quitosan, quitina, pectina, gluten, caseína, zeína, proteína de suero, carragenano, goma agar, goma xantano, alginato, almidón, celulosa en sus diferentes formas) que se pueden mezclar con sustancias inorgánicas (alcóxidos de metal) y polímeros sintéticos (alcohol polivinílico, polivinil acetato, alcohol etilvinílico, acetato etilvinílico) para generar mediante un proceso bien definido y controlado estructuras híbridas y recubrimientos transparentes, que se caracteriza por propiedades barrera muy elevadas contra gases (particularmente oxígeno) y una fuerte adherencia al sustrato de plástico.

Antecedentes de la invención

20 La seguridad y la inocuidad son en la actualidad dos temas principales destacados, especialmente dentro de los sectores relacionados con la salud humana, tal como los alimentos y el sector médico. En este sentido, se están realizando continuamente grandes esfuerzos para garantizar las mejores condiciones en términos de higiene y seguridad de los alimentos y dispositivos médicos. Por lo tanto, es fácil comprender el papel fundamental del envase primario en la protección de los elementos contenidos contra factores externos perjudiciales tales como contaminación microbiológica, permeación de gases y vapores, que pueden contribuir a acelerar algunas reacciones adversas. Por esta razón, se requiere que los materiales de envasado posean el mejor comportamiento en términos de propiedades barrera. Esto es especialmente cierto para el envasado en plástico, dado que en general muestran propiedades barrera poco satisfactorias en comparación con el cristal y materiales metálicos. Entre la diferentes rutas perseguidas para aumentar las propiedades barrera de los plásticos, una de las más importantes es su depósito en capas delgadas. La razón de ello es que dichas capas, llamadas recubrimientos, son capaces de mejorar las propiedades barrera del sustrato de plástico aunque se apliquen en forma de capas muy delgadas (es decir, con grosores comprendidos entre algunos centenares de nanómetros hasta algunas micras). En la actualidad, los recubrimientos más ampliamente utilizados son los que se basan en alcohol polivinílico (PVOH), alcohol etilvinílico (EVOH), cloruro de polivinilideno (PVDC), y acrilatos. Para todas estas soluciones (comercializadas por marcas comerciales específicas) existen muchas referencias dentro de la literatura de patentes, y la cita de todas ellas sería una tarea difícil. No obstante, vale la pena observar que en todos los casos, dichos recubrimientos son obtenidos por un proceso sintético sobre monómeros de origen fósil. Solo recientemente se ha informado de nuevas soluciones en las que la estructura de hidrocarburos es combinada con un componente inorgánico.

Técnica anterior

40 La publicación PCT (WO/2007/042993) describe un procedimiento para obtener una estructura laminada basada en un plástico laminar y un recubrimiento híbrido, es decir, realizado a base de un componente orgánico (alcohol polivinílico) y una matriz inorgánica (alcóxido de un metal). La estructura final se caracteriza por propiedades barrera muy elevadas contra el oxígeno, incluso con elevados contenidos de humedad externa. De manera similar, la patente EP 1 348 747 A1 da a conocer un procedimiento para obtener recubrimientos barrera en condiciones higrométricas elevadas y bajas. En este caso, el recubrimiento está realizado a base de alcohol polivinílico, un alcoholato metálico, y un organosilano. La patente US 2002/0197480 describe alternativamente una estructura laminada que incluye una película de plástico barrera a los gases y un recubrimiento híbrido fabricado a base de una resina polivinílica, un alcóxido Si hidrolizado y óxido de polietileno. Esta estructura se dice que tiene excelentes propiedades barrera, incluso con elevadas condiciones de humedad. La patente JP 7126419 da a conocer detalles de la obtención de una estructura laminada con excelentes propiedades barrera contra gases y vapor de agua, junto con una elevada resistencia a la humedad y calor. Esta estructura está compuesta por tres capas: un polímero de plástico como sustrato, un alcóxido del metal (o su hidrolizado), y un cloruro de estaño. También esta estructura está definida como híbrido debido a la presencia simultánea de matrices orgánicas e inorgánicas. La patente JP 62295931 describe materiales y procedimientos para producir un recubrimiento inorgánico que tiene excelentes características de barrera a los gases, obtenido a partir de una solución acuosa o alcohólica de un alcóxido metálico depositado sobre resinas de termoplástico tales como PVC, PS, PP o PVA. La publicación PCT (WO/2005/053954) describe un recubrimiento híbrido obtenido por utilización de un alcóxido de un metal y un polímero sintético que contiene grupos carboxilato (-COO-) parcialmente neutralizados. Esta estructura muestra valores de permeación a los gases muy bajos, con independencia de las condiciones de humedad relativa externa, incluso después de proceso de retorta.

65 Aunque aportan muchos méritos, los recubrimientos barrera descritos en la literatura no están exentos de algunos aspectos negativos que determinan, especialmente para algunas aplicaciones específicas, falta de universalidad. En particular:

- los recubrimientos se obtienen exclusivamente por utilización de polímeros sintéticos originados en combustibles fósiles; en algunos casos, se añade también un componente inorgánico (prevalentemente representado por un alcóxido de un metal);
- nunca se ha citado ni se ha informado sobre la posibilidad de modular el comportamiento de barrera a los gases como respuesta a estímulos externos bien definidos (a saber temperatura, pH, humedad relativa). Ciertamente, la técnica anterior describe excelentes propiedades barrera que se mantienen constantes con independencia de las condiciones externas de humedad relativa y temperatura.

No obstante, para aplicaciones específicas, dicho comportamiento representa una característica negativa.

RESUMEN DE LA INVENCIÓN Y BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

El primer objetivo de la presente invención es dar a conocer recubrimientos que tienen propiedades barrera a los gases con especiales características desconocidas en la técnica anterior, siendo capaces por lo tanto, de aportar ventajas con respecto a las soluciones actualmente disponibles, superando de esta manera las carencias antes mencionadas de la técnica anterior.

Otro objetivo consiste en dar a conocer procedimientos de preparación específicos que comportan ventajas de fabricación y económicas específicas.

Otro objetivo consiste en dar a conocer aplicaciones específicas que permitirían explotar eficientemente las propiedades funcionales de la invención, con especial énfasis en los sectores biomédico/farmacéutico y de envasado de alimentos.

Las características más importantes de la invención se indican en las reivindicaciones que se consideren incorporadas a este texto. Aspectos y ventajas de la invención aparecerán más claramente de la descripción siguiente de las realizaciones preferentes que se refieren a las figuras 1-7, diagramas de los comportamientos de los productos y los procedimientos de acuerdo con la invención. En particular, la figura 1 muestra el mecanismo básico que controla la posibilidad de modular in situ la propiedad de barrera de gas del bio-recubrimiento que es objeto de la presente invención. Las figuras 2-4, destacan las propiedades barrera al oxígeno, en términos de tasa de transmisión de oxígeno (OTR), de tres recubrimientos diferentes obtenidos por utilización de tres bio-macromoléculas iniciales diferentes para producir los bio-recubrimientos que, a continuación, se depositan sobre polipropileno de 20µm orientado. La figura 5 muestra el efecto en el OTR que se produce por una adición ligera de alcohol etilvinílico a la formulación de recubrimiento original basada en pectina. La figura 6 muestra el efecto en el OTR de polipropileno orientado de 20 µm debido a la adición de una pequeña cantidad de un alcóxido metálico representado por la fórmula M^1 (OR)¹ ($M^1 = Si$) a la formulación inicial de bio-recubrimiento basado en quitosan. Finalmente, en la figura 7, se resumen los resultados de OTR obtenidos después del depósito de un recubrimiento sobre una película de polietilentereftalato de 12 µm. De manera más específica, el recubrimiento es realizado por mezcla del componente de estructura (alcohol etilvinílico) y un alcóxido de un metal (TEOS), ambos en porcentaje de (8%), es decir, superior al quitosan bio-macromolecular (1%).

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención da a conocer procedimientos para obtener recubrimientos de origen natural con características innovadoras y sus aplicaciones sobre sustratos. De acuerdo con una característica de la invención, se alcanza una adherencia óptima a los sustratos gracias a la selección de macromoléculas naturales específicas que pertenecen a las categorías de proteínas y polisacáridos. Entre las proteínas, la presente invención prevé las siguientes moléculas: gelatina (porcina, bobina, de pescado), gluten, caseína, proteínas de suero. La utilización de gelatina de piel de cerdo como proteína es más favorable. Entre los polisacáridos, la presente invención prevé la utilización de las siguientes moléculas: quitosan, quitina, pectina, carragenano, goma agar, goma xantano, alginatos, almidón, y celulosa en sus diferentes formas. Preferentemente, la pectina y el quitosan son utilizados como polisacáridos. Posiblemente, para obtener el recubrimiento objeto de la presente invención, se pueden utilizar moléculas de origen no natural, tal como alcohol etilvinílico (EVOH), y alcohol polivinílico (PVOH) como agente estructurante, preferentemente el primero, y un alcóxido de metal como agente de refuerzo. En este último caso, es preferente el tetraetil ortosilicato (TEOS). El disolvente será representado siempre por agua.

Entre las muchas ventajas que proceden de las nuevas matrices, se hará referencia a las relativas a sus características y propiedades, que son mejores que las de los productos laminares sin la invención (sin recubrimiento), y también los recubrimientos sintéticos existentes.

A este propósito, cuando se aplica como recubrimiento, la matriz de la invención:

- 1) muestra propiedades de barrera a los gases que se pueden modificar deliberadamente in situ como respuesta a estímulos externos específicos, tales como humedad relativa y temperatura. De manera sorprendente, las propiedades barrera objetivo recuperan su valor original al eliminar el iniciador. Esta característica hace la invención única en su sector, puesto que los recubrimientos barrera a los gases

descritos en la técnica anterior muestran propiedades barrera que pueden ser definidas propiamente como estáticas, es decir, caracterizadas por valores que no cambian a lo largo del tiempo como respuesta a iniciadores externos, tales como el medio ambiente que rodea el envasado de un producto alimenticio o de una jeringa para fines médicos. La posibilidad de controlar las propiedades de barrera a los gases por medio de un mecanismo "marcha-paro" ("ON-OFF") se consideran de la mayor importancia para todas las aplicaciones que requieran un control de la tasa de permeación de gas y vapores a través del envase;

- 2) muestra una fuerte adherencia a los sustratos, incluso en ausencia de cualquiera de los pre-tratamientos fisicoquímicos habituales, normalmente utilizados para activar la superficie (descarga corona, plasma, tratamiento de llama, cebadores químicos);
- 3) aumenta la transparencia de los elementos laminares que actúan como sustrato; lo cual es una característica muy importante especialmente desde el punto de vista estético;
- 4) de acuerdo con la invención, un recubrimiento conseguido puede ser definido como "recubrimiento verde", dado que consiste principalmente en bio-macromoléculas. Este aspecto se muestra de importancia fundamental puesto que corresponde al concepto de "optimización de envasado", que se basa en la oportunidad de utilizar los materiales de envasado de plástico habituales en una menor medida sin comprometer el comportamiento final del envase final, consiguiendo el objetivo final de disminuir la cantidad de desperdicios que se vierten al medio ambiente. El concepto de "optimización de envasado" constituye una respuesta a la exigencia, que aumenta de manera continuada de nuevas soluciones que tengan un impacto medioambiental bajo durante las operaciones de eliminación de desperdicios.

Los recubrimientos producidos según la presente invención corresponden a las exigencias mencionadas de manera correspondiente.

De acuerdo con una primera característica con la invención, dichas matrices comprenden:

- como moléculas naturales de origen de proteínas:
 1. gelatina de cerdos, vacas o pescados, siendo preferente la piel de cerdo, caracterizándose por un valor Bloom comprendido entre 30 y 250;
 2. gluten de trigo con un contenido de proteínas entre 70 y 85%, contenido de almidón entre 7% y 12%, contenido de lípidos menor de 6%, contenido de celulosa entre 0,3% y 1%, contenido de cenizas menor de 1%, contenido de humedad menor de 10%;
 3. caseína con un contenido de proteínas no inferior a 85%;
 4. zeína de maíz;
 5. proteínas del suero;
- como moléculas naturales de origen polisacárido:
 1. pectina, obtenida de limones o manzanas, con un grado de esterificación (DE) de 7 y 75, y un grado de amidación (DA) entre 15 y 65;
 2. quitosán, con un grado de desacetilación (DD) entre 0,70 y 0,95;
 3. celulosa y sus derivados, es decir, carboximetil celulosa (CMC), metilcelulosa (MC), hidroxipropil celulosa (HPC), hidroxipropilmetilcelulosa (HPMC);
 4. alginatos;
 5. caragenano;
 6. goma agar;
 7. goma xantano;
- como agente estructurante, se puede utilizar posiblemente alcohol polivinílico, con un grado de hidrólisis entre 80% y 100%. Preferentemente se puede utilizar alcohol etilenvinílico, con un grado de hidrólisis entre 80% y 100%, y una proporción de etileno/vinilo entre 0 y 0,38. Su función es proporcionar ductilidad a la estructura de recubrimiento final.
- como agente de refuerzo, el alcóxido de metal representado por la fórmula general $M^1(OR)^1$, siendo M^1 un átomo seleccionado entre Si y Al, y R^1 significa un grupo alquilo seleccionado entre metilo y etilo. Alternativamente o en combinación con este componente, también se pueden utilizar cargas inorgánicas en forma de plaquetas micrométricas o nanométricas que, exfoliadas apropiadamente, actúan como obstáculo físico a la permeación de moléculas a través de la estructura final del recubrimiento. A estos efectos, se pueden utilizar arcillas tales como mica, cloisita, bentonita, vermiculita, caolín, y delita. De modo general, dichos componentes inorgánicos tienen que ser utilizados cuando se requiere elevada resistencia a la humedad relativa externa, evitando de esta manera que cambien las propiedades barrera al variar este parámetro,
- como catalizador, se ha seleccionado el ácido oxálico bi-carboxílico $(COOH)_2$ que hace posible que tenga lugar la hidrólisis del alcóxido de metal;
- como disolvente de la reacción en su conjunto, solamente agua destilada.

De acuerdo con otro aspecto de la invención, el componente natural (proteína o polisacárido) tendrá un contenido dentro del rango de 0,1%-20% (peso/peso) cuando se utiliza solo. Si se utilizan bio-macromoléculas, las cantidades específicas se definirán de acuerdo con la siguiente relación:

$$y = f(X_{\text{prot.}}) \quad (1)$$

5 La ecuación 1, indica que la cantidad de polisacárido (y) a utilizar dependerá siempre de la cantidad de proteína (x). En una realización preferente, la cantidad de polisacárido es:

$$f(x_{\text{prot.}}) = \frac{\sqrt{x-1}}{x} \pm 0.2\% \quad (2)$$

10 Los otros componentes se utilizarían de acuerdo con las cantidades específicas que se indican a continuación:

- agente de estructura: de 0,1 a 20% (peso/peso) de la solución total de agua;
- agente de refuerzo: será añadido a la solución de agua, de manera que la proporción molar entre alcóxido de metal y disolvente (agua) se encontrará siempre entre 1:15 y 1: 7,2;
- catalizador: tiene que ser utilizado en una concentración que varía entre 0,001 M y 0,1 M.

15 El complemento a 100% estará constituido por el disolvente (H₂O).

El procedimiento más fácil y rápido, por lo tanto será preferente, de acuerdo con la invención para obtener la matriz inicial (en forma de suspensión) es el siguiente:

- 20 1. En un primer depósito se prepara el componente natural. En función de la bio-macromolécula seleccionada, el proceso de disolución se llevará a cabo a temperatura ambiente o a alta temperatura. El valor de pH de la solución se ajustará a continuación dependiendo de la bio-macromolécula inicial.
- 25 2. Al mismo tiempo, pero en otro depósito, se prepara la solución de agua que contiene el agente estructurante (si es necesario) a 90°C durante 2 horas a una velocidad de 500 rpm. Más adelante, la solución en agua se enfriará inmediatamente siempre que se alcancen 30°C.
- 30 3. En un tercer depósito, se tiene que preparar el agente de refuerzo, que es colocado en una solución acuosa ácida, de acuerdo con las relaciones estequiométricas antes mencionadas. Esta etapa tiene que ser llevada a cabo a una temperatura ambiente y a una velocidad de 1000 rpm. Este proceso de hidrólisis se tiene que considerar completo después de 4 horas. Este marco de tiempo es significativamente menor que lo que se da a conocer en la técnica anterior, permitiendo, por lo tanto, la optimización del proceso a conseguir.
- 35 4. Las matrices preparadas de este modo serán mezcladas de acuerdo con este orden específico: el componente natural tiene que ser añadido al depósito que contiene el agente estructurante. Esta mezcla se mantendrá en agitación a 500 rpm durante 1 hora. Solamente después de este tiempo se añadirá el componente de refuerzo. Esta mezcla final (componente natural + componente de estructurado + componente de refuerzo) se agitará durante 1 hora a más de 500 rpm.
- 40 5. De acuerdo con esta invención, las etapas 2, 3 y 4 se omitirán si se obtiene el recubrimiento final solamente a partir de macromoléculas naturales (es decir, proteínas o polisacáridos).

40 El tratamiento sub 1) asegura:

- Si se utiliza una proteína como macromolécula natural, la desnaturalización total de la estructura, que a su vez libera su conformación terciaria. De esta manera, lugares anteriormente inaccesibles son accesibles actualmente para formar nuevos enlaces o interacciones entre la proteína y otras moléculas. El ajuste de pH es necesario para llevar la proteína a su punto isoelectrónico, a efectos de hacer efectivas las interacciones electroestáticas con otras moléculas cargadas;
- Si se utiliza un polisacárido como macromolécula natural, la disolución de la molécula dentro del disolvente, tiene lugar por tratamiento térmico para algún polisacárido.

50 El tratamiento sub 2) asegura la disolución total del agente estructurante (alcohol etilvinílico) por la rotura de los puentes de hidrógeno entre diferentes grupos -OH a lo largo del esqueleto de la molécula.

El tratamiento sub 3) asegura la hidrólisis parcial del componente de refuerzo, haciendo posible la sustitución de una parte de los grupos alcóxido con los grupos alcohólicos para formar las especies de silanol (Si-OH).

55 La etapa sub 4) garantiza la interacción entre las diferentes matrices combinadas conjuntamente. Esta interacción se caracteriza por fuerzas intermoleculares, especialmente enlaces de hidrógeno.

60 La matriz inicial obtenida de este modo (en forma de un sol) tiene que ser obtenida sobre el sustrato plástico, de acuerdo con la invención. El procedimiento de depósito se basa estrictamente en el sustrato específico. Por ejemplo, si el sol tiene que ser depositado sobre películas de material plástico, la forma preferente de depósito es la técnica de recubrimiento, que permite la aplicación de capas muy finas en forma seca. En este caso, el sol será colocado en

un depósito grande a temperatura controlada (25°C) y será transferido de manera continua a un recipiente más pequeño (60 litros) por medio de un sistema de bomba específica. En este lugar, el sol es desplazado a su vez a un recipiente rectangular de aproximadamente 20 litros, en el que un rodillo de metal grabado recoge el sol y lo esparce sobre la película de plástico, de acuerdo con una cantidad fijada de modo bien definido por el número de grabados sobre el rodillo. El elemento laminar de plástico dotado de recubrimiento en húmedo, es sometido en este punto al efecto de secado de un conjunto de lámparas de infrarrojos, seguido inmediatamente de una larga ranura en la que se ha pasado aire caliente (90°C), de manera que se expulsa la humedad residual del recubrimiento. De esta manera, se evitan cualesquiera fenómenos potenciales de bloqueo en los rodillos. La velocidad de la operación tiene que ser $\geq 150 \text{ m min}^{-1}$, que es siempre más elevada que las indicadas en la técnica anterior. No obstante, el recubrimiento según la invención resultará perfectamente seco incluso a esta velocidad.

En todos los casos en los que el recubrimiento tiene que ser aplicado sobre superficies diferentes de los elementos laminares de plástico flexible, un procedimiento preferente es la pulverización. Para otros elementos, el procedimiento de inmersión puede representar la mejor forma de depósito del recubrimiento.

La matriz bio-polímera, tal como se ha descrito dentro de la presente invención, encontrará una amplia variedad de aplicaciones. Entre ellas, las preferentes son: 1) envasado de artículos alimenticios; 2) envasado de dispositivos biomédicos. En ambos casos, el recubrimiento de la presente invención está destinado como sustitución de los recubrimientos habitualmente utilizados hasta el momento.

En particular, la característica más destacada de la presente invención se refiere a la posibilidad de modular in situ las propiedades barrera contra gases del recubrimiento una vez que se ha depositado sobre el sustrato de plástico, gracias a activadores externos que modifican la estructura del recubrimiento posibilitando cambiar la proporción de permeación de gases y vapores. De manera más específica, en la presente invención, el activador seleccionado está representado por la humedad del medio circundante. De acuerdo con el proceso que se ha descrito anteriormente, es posible desarrollar recubrimientos capaces de "detectar" más o menos intensamente el cambio de los valores de la humedad relativa externa. El principio básico se ha mostrado en la figura 1, en el que incrementando la humedad relativa del medio ambiente externo, cambia la estructura física del recubrimiento. En particular, empieza "abriendo su página", debido al fenómeno de hinchamiento, lo que conduce a un incremento en el espacio intermolecular y, por lo tanto, del volumen libre de la matriz. Como resultado final, la propia matriz será más permeable a la especie gaseosa. Este mecanismo posibilita adaptar in situ (es decir, cuando el recubrimiento ha sido depositado apropiadamente sobre el sustrato) la permeación del recubrimiento dependiendo de la aplicación específica. Se debe observar que el recubrimiento de la presente invención es capaz de recuperar su estructura física original cuando el activador (humedad) se elimina, es decir, la modulación de la característica de permeación es reversible. En el límite de estos conjuntos de soluciones, hay dos tipos distintos de recubrimiento; aquellos que no cambian sus características de permeación hasta condiciones de humedad muy elevadas (-80% RH) y los que, inversamente, empiezan la "detección" de los cambios de humedad en -20% RH. Desde luego, el diferente comportamiento de los recubrimientos dependerá de la formulación, a saber del tipo de bio-polímero utilizado y si ha sido o no ha sido utilizado el agente de estructuración y/o de refuerzo. Desde un punto de vista químico, la tendencia es a utilizar moléculas con grupos hidrofílicos a efectos de aumentar la sensibilidad a la humedad externa. Por el contrario, las moléculas con más grupos hidrofóbicos, serán diferentes si la resistencia a la humedad es el objetivo buscado. Se tiene que observar que el recubrimiento depositado sobre el sustrato de plástico no solamente mejora sus propiedades barrera contra gases tales como oxígeno, sino que aporta notables ventajas en lo que se refiere a otras propiedades funcionales. Entre ellas, la mejor transparencia de la estructura final con respecto al sustrato sin recubrimiento se tiene que mencionar de manera adicional, la excelente adherencia del recubrimiento al sustrato incluso con valores altos de humedad relativa debe ser también mencionada. Este aspecto es muy importante puesto que controla los fenómenos de deslaminación, que pueden tener lugar posiblemente una vez que el sustrato dotado de recubrimiento es acoplado a otro polímero, usualmente a través del proceso de laminación (por medio de un adhesivo). La razón para estas elevadas propiedades de adherencia se basa en la utilización de bio-polímeros. Ciertamente, la polaridad establecida de la mayor parte de grupos funcionales a lo largo del esqueleto de la macromolécula, así como la presencia de grupos cargados, hace posible conseguir las propiedades finales deseadas.

Ejemplos

Los ejemplos que se describen a continuación destacan las características y propiedades sorprendentes de la matriz comestible de acuerdo con la invención. En todos los ejemplos, se hace referencia a seis formulaciones de recubrimiento, tal como se muestra en la tabla 1, depositadas sobre diferentes sustratos plásticos habitualmente utilizados en los sectores de envasado alimenticio y biomédico.

Tabla 1. Composición porcentual de las seis formulaciones diferentes tal como se indica en los ejemplos

Biomolécula	Formulaciones					
	1	2	3	4	5	6

Proteína	Gelatina (5%)	No utilizado	No utilizado	No utilizado	No utilizado	No utilizado
Polisacárido	No utilizado	Pectina 5,0%)	Quitosan (5,0%)	Pectina 5,0%)	Quitosan (5,0%)	Quitosan (1,0%)
Estructurante (EVOH)	No utilizado	No utilizado	No utilizado	0,1%	No utilizado	8%
Refuerzo (TEOS)	No utilizado	No utilizado	No utilizado	No utilizado	1,0%	8%
Disolvente	95,0%	95,0%	95,0%	94,9%	94,0%	83,0%
Total	100%	100%	100%	100%	100%	100%

A continuación, se han llevado a cabo los siguientes análisis:

- Grosor: el grosor del recubrimiento ha sido calculado por la ecuación matemática:

$$G \text{ (gm}^{-2}\text{)} = d \text{ (gcm}^{-3}\text{)} \cdot L \text{ (}\mu\text{m)}$$

que relaciona entre sí tres parámetros diferentes: gramaje (G), densidad (D), y grosor (L)

De la relación anterior, es fácil conseguir el grosor del modo siguiente:

$$L = G \cdot d^{-1}$$

En la práctica, ello se lleva a cabo determinando G por diferencia (el peso de 1dm² de película de recubrimiento aplicado – peso de 1 dm² de película sin recubrimiento) y sabiendo que la densidad del recubrimiento es igual a 1,05 gcm⁻³. Siempre que sea posible, el grosor ha sido medido mediante un micrómetro (Dialmatic Digital Indicator, Maplewood, NJ, 07040) hasta el valor más próximo de 0,001 mm a 10 localizaciones al azar distintas.

- Proporción de transmisión de oxígeno (OTR): este análisis ha sido llevado a cabo de acuerdo con el procedimiento estándar ASTM D1434-88, utilizando un medidor de permeación OPT 5000 (Dansensor, Dinamarca). Las mediciones se han llevado a cabo en condiciones termo-higrométricas controladas (T = 23°C; gradiente RH = 0%, 50%, y 80%). Los resultados de 10 réplicas se expresan en ml m-2 24h-1.
- Transparencia. La transparencia fue determinada de acuerdo con ASTM D 1746-88 utilizando un espectrofotómetro (Lambda 650- High performance- Perkin Elmer). En particular, la transparencia de películas sin recubrimiento y con recubrimiento fue medida en términos de transmitancia especular, es decir, el valor de transmitancia obtenido cuando el flujo radiante transmitido incluye solamente el transmitido en la misma dirección que la luz incidente en el rango de 540-560 nm. Los valores finales son expresados en forma de porcentaje (%) de la radiación incidente total.

La tabla 2 resume los resultados obtenidos de la proporción de transmisión de oxígeno y análisis de transparencia.

Tabla 2. OTR y transparencia de las seis formulaciones distintas indicadas en los ejemplos.

Formulación	Propiedad	
	OTR (ml m ⁻² 24h ⁻¹)	Transparencia
1	54,2	90
2	0,13	87,9
3	1,03	88,5
4	0,2	86,7
5	1,2	88,8
6	0	81,3

*23°C; 0% UR

Transparencia sin recubrimiento OPP = 91%

Transparencia sin recubrimiento PET = 82%

Ejemplo 1. Se describe a continuación la propiedad de barrera al oxígeno de un recubrimiento de 2,0 µm de grosor obtenido totalmente a partir de una bio-macromolécula, a saber gelatina de piel de cerdo. Tal como se puede apreciar en la figura 2, este tipo de recubrimiento no muestra propiedades barrera excelentes en condiciones de sequedad (es decir, 0% RH), si bien tiene una elevada resistencia a vapor de agua, lo que es la razón para el incremento limitado de los valores de OTR en condiciones de humedad relativa más elevadas. La explicación se refiere a la estructura química de la molécula de gelatina, que está compuesta por una secuencia de aminoácidos, entre ellos los hidrofóbicos tales como fenilalanina, valina, leucina, isoleucina, y metionina que son responsables para la resistencia a la humedad. Por lo tanto, se puede comprender que la selección del polímero inicial juega un papel fundamental en la definición de las propiedades finales del recubrimiento. En particular, este tipo de recubrimiento (es decir, que tiene estas propiedades específicas), puede encontrara aplicación cuando no se requiere una barrera total a los gases, manteniendo una propiedad barrera relativamente constante al aumentar la humedad externa. Finalmente, se tiene que observar que el depósito de recubrimiento no afecta la transparencia del sustrato de plástico (OPP 20 µm).

Ejemplo 2. Muestra la propiedad de barrera al oxígeno de un recubrimiento con un grosor de 2,0 µm obtenido totalmente a partir de pectina como bio-macromolécula. Tal como se ha representado en la figura 3, a 0% RH, la propiedad barrera de dicha molécula es mayor que la gelatina. No obstante, el efecto debido a la humedad relativa externa es superior, dado que el incremento de los valores OTR varía desde 0% a 80% de RH siendo más marcado. Este tipo de recubrimiento puede ser utilizado cuando se requiere una barrera total a la permeación de oxígeno en condiciones externas anhidras. Otras aplicaciones podrían ser el envasado de verduras cortadas, que requieren la posibilidad de modular el intercambio de O₂ y CO₂ con el ambiente externo como función de la respiración cinética. Tampoco este tipo de recubrimiento afecta la transparencia del sustrato de plástico.

Ejemplo 3. Este ejemplo está destinado a destacar las características de otra bio-macromolécula, quitosan, en términos de propiedades barrera contra el oxígeno. Tal como se ha indicado en la figura 3, este bio-polímero muestra valores intermedios de OTR en seco y en húmedo en comparación con gelatina y pectina. Como consecuencia, este tipo de recubrimiento puede ser utilizado ventajosamente en el sector médico, para el envasado de dispositivos específicos que requieren, por razones de seguridad, la utilización de óxido de etileno. En particular, la eficacia del tratamiento basado en óxido de etileno, depende estrictamente de las condiciones higrométricas dentro de la cámara de esterilización (usualmente un autoclave). El rendimiento mejor que se ha observado tiene lugar a RH 40-60%. Este bio-recubrimiento permitiría la permeación del gas esterilizante a través del sustrato de plástico y su eliminación una vez ha tenido efecto el bactericida y ello a causa de las condiciones de humedad relativa de tipo medio-alto. Una vez cesa la activación, es decir, los valores de la humedad relativa vuelven a las condiciones originales, el recubrimiento recuperaría sus propiedades físicas, que hacen posible su función como barrera contra gases. También en este caso, el recubrimiento basado en quitosan no modifica la transparencia original del sustrato.

Ejemplo 4. Se destaca en este ejemplo el efecto que se produce por la adición de una pequeña cantidad (0,1% en peso) de alcohol etilvinílico como agente estructurante dentro de la formulación de acuerdo con el ejemplo 2, en el que la bio-macromolécula utilizada es pectina. Tal como se ha representado en la figura 5, el agente estructurante conduce un recubrimiento de mayor rendimiento en el sentido de que es capaz de resistir valores de humedad relativa más elevados. El resultado final es una capacidad más pronunciada de mantener elevadas propiedades barrera del oxígeno, incluso con condiciones de humedad externa más elevadas. La transparencia de estructura final parece también excelente en este caso.

Ejemplo 5. La figura 6 muestra lo que ocurre cuando se añade una pequeña cantidad (1,0%) del agente de refuerzo (TEOS) para la formulación según el ejemplo 3. Los valores OTR de una película de polipropileno de 20µm se mantienen en valores excelentes incluso para condiciones de elevada humedad, debido al papel de TEOS como componente resistente al agua. También en este caso, la estructura final tiene una excelente transparencia.

Ejemplo 6. Este último ejemplo contiene los aspectos relevantes que proceden de la utilización simultánea de los componentes naturales, sintéticos orgánicos e inorgánicos, para producir recubrimientos de alto efecto barrera a los gases. La composición de dicha solución es la que se indica en la tabla 1 (última fila). La figura 7 indica las propiedades de barrera al oxígeno de polietilen tereftalato de 12 µm (PET) después del depósito de un recubrimiento híbrido de 2 µm. Tal como se puede observar, la ventaja principal viene dada por las bajas propiedades barrera al oxígeno, incluso con una humedad relativa de 50%. No obstante, estas propiedades se mantienen aproximadamente también a 80% RH, debido al efecto sinérgico de los tres componentes distintos. Una aplicación potencial de este tipo de recubrimiento podría ser el envasado de artículos alimenticios almacenados en valores de humedad relativa elevados (por ejemplo, productos de carne en refrigeradores de los mercados) requiriendo elevada protección contra la permeación del oxígeno. No obstante, la estructura más compleja de este recubrimiento, las características ópticas finales (en términos de transparencia) del sustrato, no quedan afectadas tampoco en este caso.

Aunque la presente invención ha sido descrita haciendo referencia a ejemplos específicos y preferentes, se tiene que comprender que no está limitada a los ejemplos anteriores, sino que constituye un cuerpo de materia que puede ser cambiado y mejorado por modificaciones que pueden ser controladas por los técnicos medios de este sector, encontrándose dentro del alcance de la presente invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Utilización de un recubrimiento básicamente formado por macromoléculas naturales que tiene propiedades de barrera a los gases para modular la propiedad de barrera a los gases, activada por la humedad relativa externa, de un sustrato de plástico, en la que el recubrimiento es aplicado directamente a dicho sustrato de plástico y dicho recubrimiento se encuentra en contacto con dicha humedad relativa externa.
- 10 2. Utilización, según la reivindicación 1, en la que dichas macromoléculas naturales son proteínas y/o polisacáridos, y se seleccionan del grupo que consiste en gelatina, quitosan, quitón, pectina, gluten, caseína, zeína, proteína de suero, carragenano, goma agar, alginatos, almidón y celulosa en sus diferentes formas derivadas.
- 15 3. Utilización, según la reivindicación 2, en la que dichas macromoléculas naturales están acompañadas por componentes orgánicos o inorgánicos seleccionados entre los siguientes: polímeros de vinilo, alcóxidos de metal, catalizadores de arcillas inorgánicas y disolvente.
- 20 4. Utilización, según la reivindicación 3, en la que dicho polímero de vinilo es el alcohol etilvinílico que tiene un grado de hidrólisis entre 80% y 100%.
- 5 5. Utilización, según la reivindicación 3, en la que los alcóxidos de metal tienen la fórmula general M' (OR') en la que M' es un átomo seleccionado entre silicio y aluminio, siendo R¹ un grupo alquilo.
- 25 6. Utilización, según la reivindicación 3, en la que el componente inorgánico es seleccionado entre mica, cloisita, bentonita, vermiculita, caolín, delita.
7. Utilización, según la reivindicación 3, en la que el componente orgánico es el ácido oxálico bi-carboxílico (COOH)₂ en una concentración comprendida entre 0,001 y 0,1 M.
8. Utilización, según la reivindicación 3, en la que el disolvente es agua.
- 30 9. Utilización, según la reivindicación 2, en la que la cantidad de dicha proteína o polisacárido está comprendida entre 0,1% en peso y 20% en peso cuando se utiliza sola, mientras que si se utiliza simultáneamente, la cantidad de polisacárido a utilizar (y) es función de la cantidad de proteína (x) y se define por la siguiente expresión:

$$y = f(x_{prot.}) = \frac{\sqrt{x-1}}{x} \pm 0.2\%$$

- 35 10. Utilización, según la reivindicación 3 y 8, en la que la cantidad de polímero de vinilo está comprendida entre 0,1 y 20% del peso total de la solución de agua inicial, y la relación molar de alcóxido de metal: agua está comprendida entre 1:1 y 1:7,2.
- 40 11. Procedimiento para preparar recubrimientos para su utilización, de acuerdo con las reivindicaciones anteriores, caracterizado por las siguientes etapas, en las que:
- 45 a) se prepara una solución en agua del componente natural utilizando agua destinada como único disolvente;
- b) se prepara una solución en agua del componente de vinilo;
- 50 c) se prepara una solución acuosa ácida del alcóxido de metal;
- d) las soluciones a)-c) son mezcladas entre sí mezclando previamente a) y b) que se mantienen en contacto durante, como mínimo, una hora; más adelante la solución c) es añadida a la mezcla a)+b) obtenida de este modo a efectos de obtener la solución acuosa final que puede ser aplicada directamente sobre diferentes sustratos plásticos en forma de recubrimientos delgados.

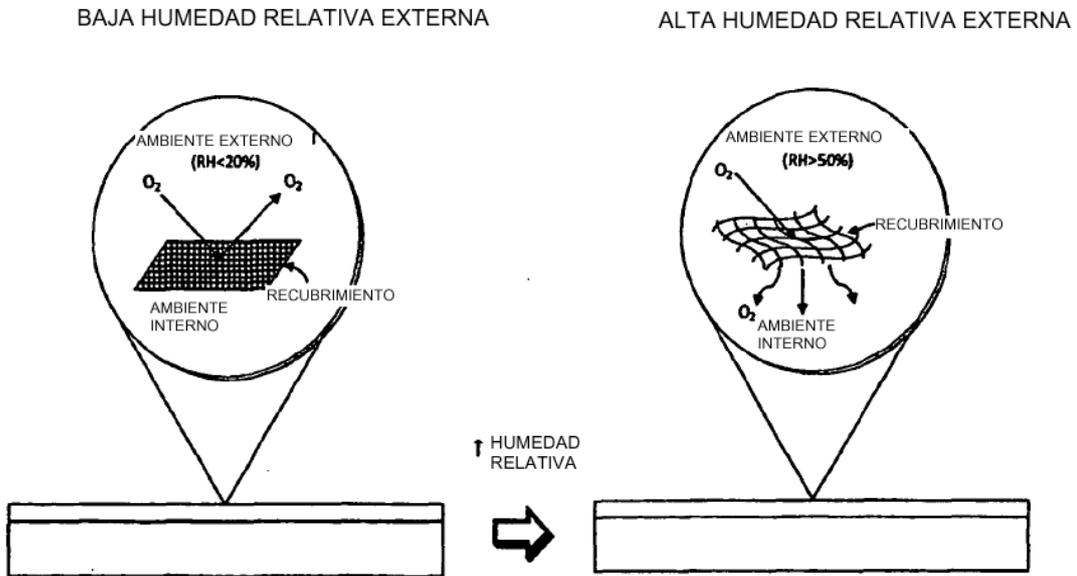


FIG 1. Representación esquemática del efecto de la humedad relativa externa en las propiedades barrera del biorecubrimiento de acuerdo con la invención

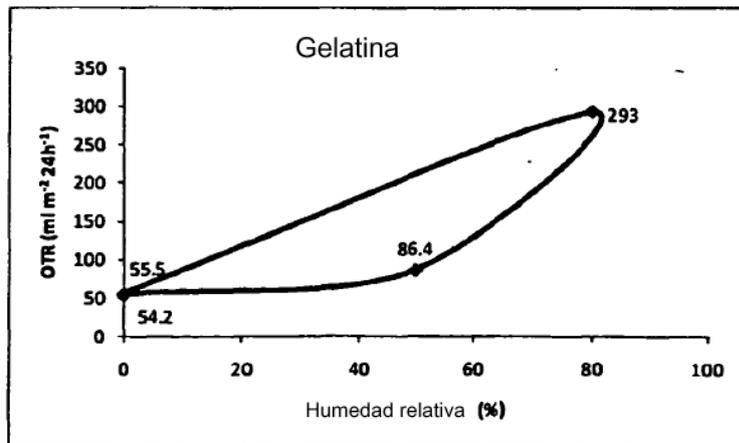


FIG. 2 Valores de la Proporción de Transmisión de Oxígeno (OTR) endiferentes condiciones de humedad relativa (0%-50%-80%-0%) de una película de polipropileno orientado de 20um (OPP) recubierto con un biorecubrimiento de gelatina de 2,0um. OTR de OPP sin recubrimiento =1800 ml m⁻² 24h⁻¹

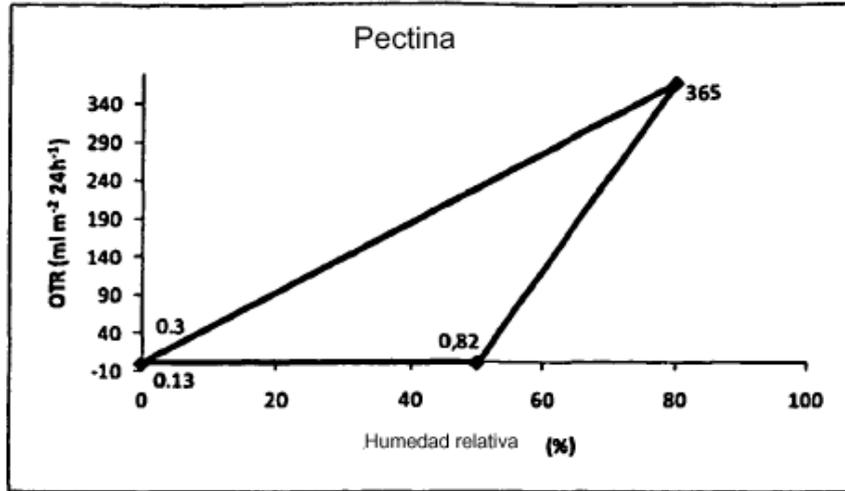


FIG. 3 Valores de la Proporción de Transmisión de Oxígeno (OTR) endiferentes condiciones de humedad relativa (0%-50%-80%-0%) de una película de polipropileno orientado de 20 μm (OPP) recubierto con un biorecubrimiento de pectina de 2,0 μm . OTR de OPP sin recubrimiento =1800 $\text{ml m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$

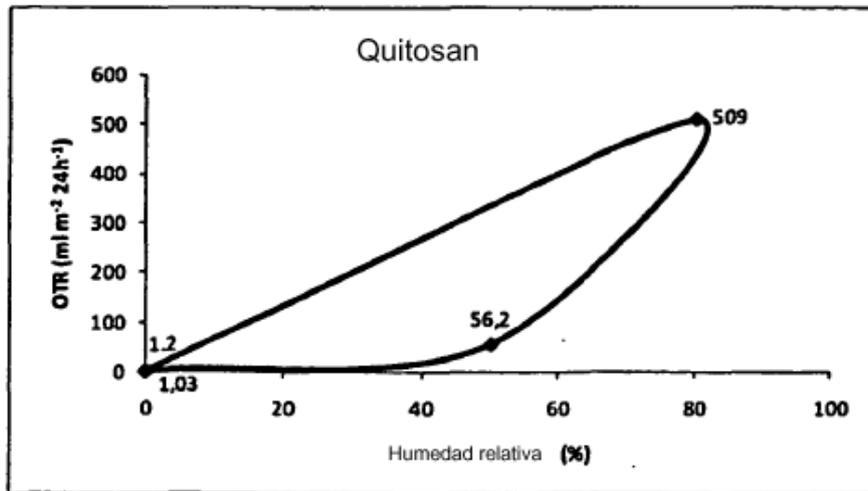


FIG. 4 Valores de la Proporción de Transmisión de Oxígeno (OTR) endiferentes condiciones de humedad relativa (0%-50%-80%-0%) de una película de polipropileno orientado de 20 μm (OPP) recubierto con un biorecubrimiento de quitosan de 2,0 μm . OTR de OPP sin recubrimiento =1800 $\text{ml m}^{-2} 24\text{h}^{-1}$

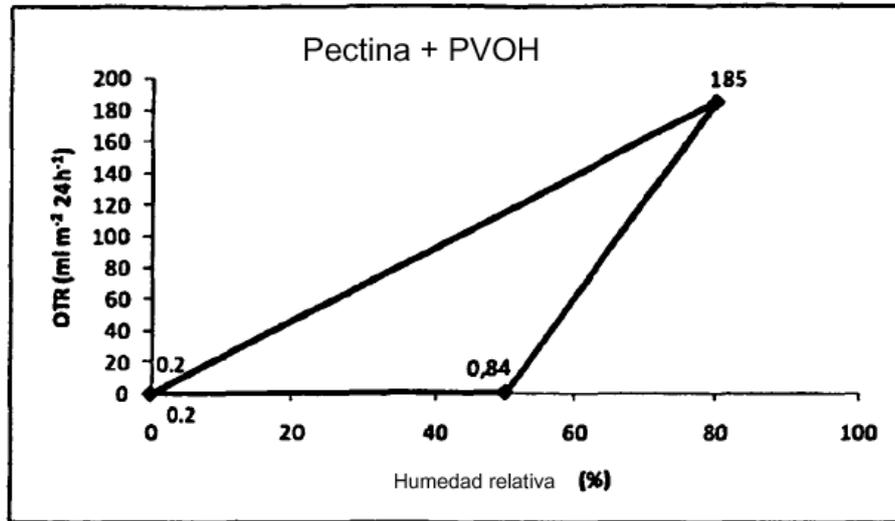


FIG. 5 Valores de la Proporción de Transmisión de Oxígeno (OTR) endiferentes condiciones de humedad relativa (0%-50%-80%-0%) de una película de polipropileno orientado de 20um (OPP) recubierto con un biorecubrimiento de pectina/POVH de 2,0um. OTR de OPP sin recubrimiento =1800 ml m-2 24h-1

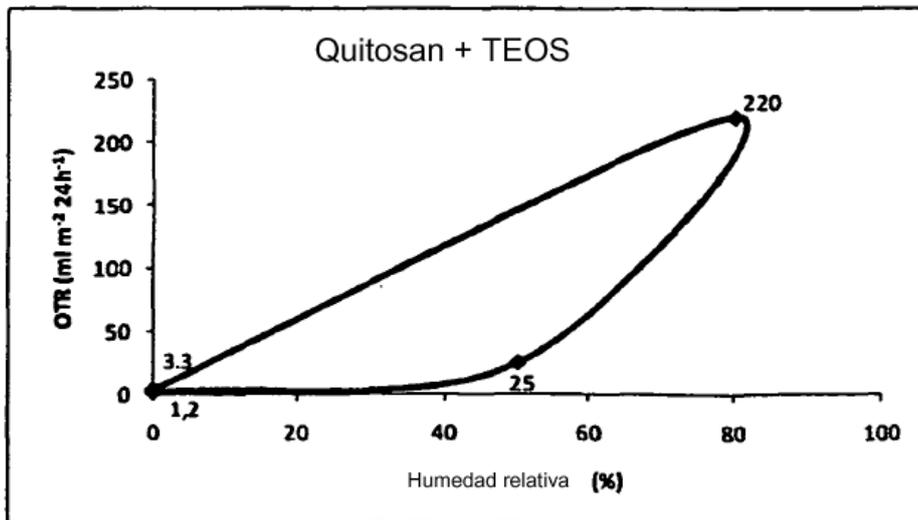


FIG. 6 Valores de la Proporción de Transmisión de Oxígeno (OTR) endiferentes condiciones de humedad relativa (0%-50%-80%-0%) de una película de polipropileno orientado de 20um (OPP) recubierto con un biorecubrimiento de quitosan/TEOS de 2,0um. OTR de OPP sin recubrimiento =1800 ml m-2 24h-1

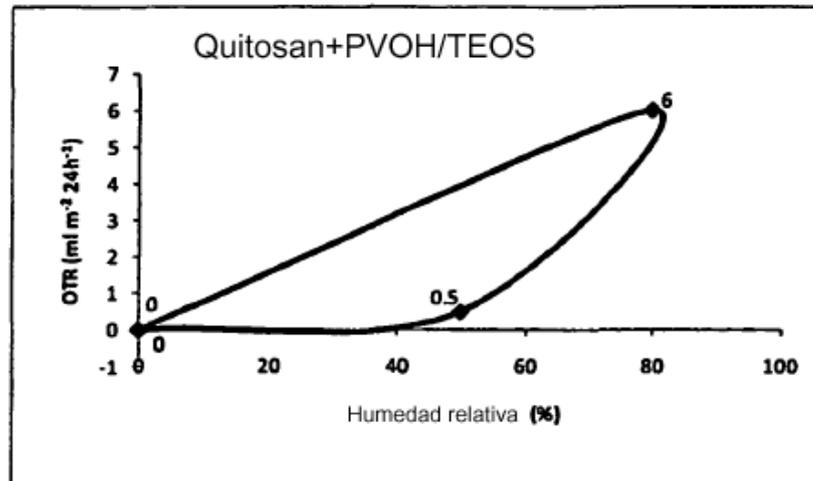


FIG. 7 Valores de la Proporción de Transmisión de Oxígeno (OTR) en diferentes condiciones de humedad relativa (0%-50%-80%-0%) de una película de polipropileno orientado de 20 μm (OPP) recubierto con un biorecubrimiento de quitosan/PVOH/TEOS de 2,0 μm . OTR de OPP sin recubrimiento = 1800 $\text{ml m}^{-2} \text{ 24h}^{-1}$