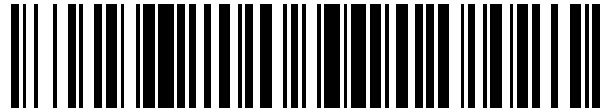


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 556 941**

51 Int. Cl.:

B32B 5/16 (2006.01)
A23B 7/144 (2006.01)
A23B 7/152 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 27/32 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.10.2007 E 07844406 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.09.2015 EP 2207671**

54 Título: **Sistema generador de gas antimicrobiano**

30 Prioridad:

17.10.2007 US 873575

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

21.01.2016

73 Titular/es:

**INTELLIPACK QUIMAS S.A. (100.0%)
Los Yacimientos 1301 Maipu
Santiago 926-0062, CL**

72 Inventor/es:

**KWONG, PETER y
DE WITT H., ANDRES**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 556 941 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

Sistema generador de gas antimicrobiano

Esta solicitud es una continuación de la solicitud de patente de EE.UU. nº 11/873.575, presentada el 17 de octubre de 2007, que se incorpora a esta memoria por referencia en su totalidad.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a unos artículos de polímero o plástico que generan dióxido de azufre gaseoso, formados por una coextrusión de múltiples capas, no por estratificación. Este artículo de múltiples capas por coextrusión puede ser empleado para películas, láminas, revestimientos, cubiertas, almohadillas, espumas y bolsas, para prevenir, retardar, controlar, retrasar o destruir la contaminación microbiológica en alimentos, cultivos agrícolas y productos vegetales.

Antecedentes

En el envase de productos agrícolas se emplean generalmente polímeros y plásticos para preservar cualidades deseables del producto, tales como el frescor, el sabor, el gusto, el color y el olor, al actuar como una barrera contra la humedad, el oxígeno, el dióxido de carbono, el etileno y los olores. Dentro de la barrera se crea un ambiente aislado y dinámico que cambia con el tiempo de conservación y las condiciones de almacenamiento, tal como la temperatura. Los productos que contienen un nivel elevado de agua, tales como melones, uvas, bayas del bosque, carne, marisco y productos lácteos, liberan su humedad retenida, que se acumula a lo largo del tiempo. Resulta problemático que los productos envasados estén invariablemente contaminados por una concentración inoculada residual de microbios o biocarga. La atmósfera con alta humedad retenida y la disponibilidad de nutrientes crean condiciones favorables para un rápido crecimiento de microbios y el deterioro del producto.

Se han empleado dispositivos y composiciones que generan gases durante el envasado, el transporte y el almacenamiento de alimentos, cultivos agrícolas y productos vegetales para su protección del deterioro debido a una contaminación microbiológica por mohos, hongos, virus y bacterias. Con la globalización cada vez mayor de las industrias alimentaria y agrícola, se envían más productos a mayores distancias que en el pasado. El resultado es tiempos de transporte y almacenamiento prolongados con la concomitante necesidad de una conservación más eficaz.

Se ha hallado que el dióxido de azufre gaseoso es particularmente bien adecuado contra mohos y hongos, y se ha utilizado ampliamente para controlar la podredumbre por moho gris (*Botrytis cinerea* sp.) provocada en uvas, bayas del bosque, lichis y otros productos agrícolas frescos envasados y también como un comprobado antioxidante eficaz contra el proceso de adquisición de color marrón por los tejidos verdes presentes en frutos, vegetales y flores.

Sumario de la invención

La presente invención se dirige a una generación de gas y una liberación de gas desde una película coextruida de múltiples capas. La presente invención puede proporcionar un generador de dióxido de azufre, que mantendrá una concentración de dióxido de azufre en un nivel aceptable dentro de un recipiente, una bolsa o un revestimiento de envase durante un periodo de semanas mientras dura el transporte o durante meses si los cultivos agrícolas y los productos agrícolas frescos se almacenan para una venta estacional tardía.

La presente invención es una coextrusión de múltiples capas, no una estratificación, que proporciona un generador de dióxido de azufre que incluye dos o más capas estructurales que forman una película ($\leq 381 \mu\text{m}$ de espesor) o una lámina ($\geq 381 \mu\text{m}$ de espesor) de material permeable a los gases con una sustancia activa incorporada a una capa o entre las capas. Las sustancias activas coextruidas incluyen un material disperso en ellas que, en presencia de humedad, libera dióxido de azufre gaseoso.

La presente invención se dirige a una generación de gas y una liberación de gas desde un artículo coextruido de múltiples capas que consiste esencialmente en entre 40% y 99,9% en peso de un polímero y entre 0,1% y 70% en peso de un sólido que genera gas, disperso en la matriz de polímero.

La presente invención implica un artículo coextruido de múltiples capas que consiste esencialmente en una película o lámina polimérica de múltiples capas. La estructura pelicular de tres capas fue conjuntada por medio de coextrusión de película soplada o colada (Figura 1, coextrusión de película soplada y colada).

La presente invención implica una película coextruida de múltiples capas, siendo la capa interna del artículo una olefina, tal como un polietileno de baja densidad (LDPE; del inglés, *low density polyethylene*) que tiene un intervalo de densidades de 0,89 a 0,93. El LDPE permite vapor de agua en la capa activa para que así se genere dióxido de azufre gaseoso. El LDPE es además permeable y permite que el dióxido de azufre gaseoso se transfiera a los cultivos y productos agrícolas envasados. El dióxido de azufre gaseoso proporciona la prevención, el retardo, el

control, el retraso o la destrucción de la contaminación microbiológica de alimentos, cultivos agrícolas y productos vegetales.

La capa intermedia de la película o lámina de la invención consiste en una mezcla polimérica con una sal precursora de la generación de dióxido de azufre gaseoso, activada por la humedad. Esta sal consiste en partículas con un intervalo de tamaños de 1 μm a menos de 16 μm , dispersas en un polímero, el citado LDPE. Estas sales con partículas de pequeño tamaño producirán, en presencia de humedad, una liberación de dióxido de azufre gaseoso a alta velocidad, de hasta 150 ppm por hora, durante un periodo de 0,1 a 4 días, para matar rápidamente hongos *Botrytis cinerea* sp., mohos, bacterias y esporas. Estas sales incluyen sulfito sódico, metabisulfito sódico y bisulfito sódico, que se dispersan en un polímero, el citado LDPE. Además, se puede añadir un colorante o un tinte para efectos estéticos de selección de luz o reducción de luz.

La tercera capa de la película o lámina de la invención consiste en una mezcla polimérica con una sal precursora de la generación de dióxido de azufre gaseoso, activada por la humedad. Esta sal consiste en partículas con un intervalo de tamaños de 16 μm a 80 μm , dispersas en un polímero, el citado LDPE. Estas sales con partículas de mayor tamaño producirán, en presencia de humedad, una liberación ininterrumpida de dióxido de azufre gaseoso a una velocidad mucho menor, que varía de 0,1 a 8 ppm por hora, durante un periodo más prolongado de hasta 75 días o más, para suprimir el crecimiento de hongos *Botrytis cinerea* sp., mohos, bacterias y esporas. Estas sales incluyen sulfito sódico, metabisulfito sódico y bisulfito sódico, que se dispersan en un polímero, el citado LDPE. Además, se puede añadir un colorante o un tinte para efectos estéticos de selección de luz o reducción de luz. Véanse la Figura 1 y la Figura 2.

Breve descripción de los dibujos

En la Figura 1 se ilustra el proceso de extrusión de película soplada o colada.

En la Figura 2 se muestra una película de tres capas.

En la Figura 3 se muestra la velocidad de emisión de SO_2 para dos tipos de película.

Descripción de la composición de capas estructurales preferida

De acuerdo con la presente invención, se ha construido un artículo que libera gas mediante activación por humedad, que comprende un polímero y un componente sólido activado por humedad que es capaz de generar y liberar un gas. El artículo proporciona protección antimicrobiana de productos agrícolas envasados y es capaz de una generación y una liberación ininterrumpidas de un gas en presencia de humedad. En general, el gas controla el crecimiento de microorganismos, proporcionando por ello la protección de productos agrícolas frente a esos microorganismos durante el envasado, el transporte y el almacenamiento.

En la primera capa estructural, el artículo polimérico de la invención comprende un polímero, el citado polietileno de baja densidad que tiene un intervalo de densidades de 0,89 a 0,93. Se puede añadir al LDPE un pequeño porcentaje de agente auxiliar del procesamiento. La estructura polimérica de la película de polietileno de baja densidad es permeable a la humedad y al dióxido de azufre gaseoso. El gas generado es eficaz en cuanto a filtrarse en el producto agrícola para controlar el crecimiento de microorganismos.

En la segunda capa estructural, el artículo polimérico de la invención comprende un polímero, el citado polietileno de baja densidad que tiene un intervalo de densidades de 0,89 a 0,93, y un componente sólido disperso que es capaz de generar un gas tras su exposición a la humedad. Esta capa estructural consiste esencialmente en de 40% a 99,9% en peso de un polímero y entre 0,1% y 70% en peso de un sólido que genera gas, con partículas con un intervalo de tamaños de 1 μm a 15 μm , que está disperso en la matriz de polímero. Estas sales son, por ejemplo, sulfito sódico, metabisulfito sódico y bisulfito sódico. Además, se puede añadir un colorante o un tinte para efectos estéticos de selección de luz o reducción de luz.

En la tercera capa estructural, el artículo polimérico de la invención comprende un polímero, el citado polietileno de baja densidad que tiene un intervalo de densidades de 0,89 a 0,93. Esta capa estructural incluye de 40% a 99,9% en peso de un polímero y entre 0,1% y 70% en peso de un sólido que genera gas, con partículas con un tamaño de 16 μm a 80 μm , que está disperso en la matriz de polímero. Las partículas más grandes de la matriz polimérica liberan dióxido de azufre gaseoso a un ritmo mucho más lento que las partículas más pequeñas, por ejemplo, durante 75 días o más, para un control continuo del crecimiento de microorganismos y mohos durante el transporte (condiciones de almacenamiento: de -1 °C a +10 °C, humedad relativa de 80% a 99%).

Preparación de la partida magistral de metabisulfito sódico

Se preparó una partida magistral añadiendo directamente polietileno de baja densidad (LDPE) y metabisulfito sódico a una extrusora de polímeros en una proporción ponderal de LDPE: Na_2MB que varía de 60:40 a 40:60. La partida

magistral fue compuesta, extruida, cortada mediante una extrusora purgada de doble husillo y cortada en pellas. Las condiciones de extrusión se mantuvieron por debajo de 175 °C y por encima de 110 °C. Se pueden utilizar agentes auxiliares del procesamiento, tales como amidas, en cantidades de 0,1% a 3% como un lubricante interno y externo.

Proceso de coextrusión de una película de tres capas

- 5 La película o lámina de tres capas se preparó del modo siguiente: Se preparó una primera capa interna coextruida que contenía 0% en peso de metabisulfito sódico utilizando una extrusora de husillo único con todas las zonas y la hilera mantenidas por debajo de 175 °C y por encima de 110 °C, añadiendo LDPE con una densidad de 0,89 a 0,93. Esta película o lámina coextruida se preparó utilizando procesos y equipos normalmente empleados en la producción de películas sopladas o coladas (Figura 2).
- 10 Se preparó una segunda capa intermedia coextruida que contenía de 15% a 18% en peso de la partida magistral de metabisulfito sódico, con partículas con un tamaño de 0,1 µm a 15 µm, mediante un equipo para la producción de películas sopladas.

Se preparó una tercera película por coextrusión utilizando un equipo para la producción de películas sopladas y añadiendo una partida magistral que contenía de 5% a 40% en peso de metabisulfito sódico. La partida magistral es una mezcla de metabisulfito sódico, con partículas con un tamaño de 16 µm a 80 µm, en LDPE en concentración de 60 a 95%.
- 15

REIVINDICACIONES

- 5 1. Una película por coextrusión de múltiples capas que genera y libera dióxido de azufre gaseoso, que comprende entre 40,0% y 99,9% en peso de un polímero de polietileno de baja densidad y al menos 0,1% en peso de una sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso, caracterizada por que la película por coextrusión de múltiples capas incluye las siguientes capas conjuntadas:
- una capa pelicular interna de polietileno de baja densidad;
 - una capa intermedia; y
 - una capa externa;
- 10 en donde la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso tiene partículas con un tamaño de 1 a menos de 16 μm en la capa intermedia y de 16 a 80 μm en la capa externa.
2. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso es seleccionada de entre bisulfito sódico, bisulfito potásico, bisulfito de litio, bisulfito cálcico, metabisulfito sódico, metabisulfito potásico, metabisulfito de litio, metabisulfito cálcico, sulfito sódico, sulfito potásico y mezclas de los mismos.
- 15 3. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde el polímero es seleccionado del grupo que consiste en poliolefinas, polietileno de densidad ultrabaja, polietileno de densidad baja, polietileno de densidad media y una mezcla de LDPE y EVA en una proporción que varía entre 90 a 10 y 10 a 90.
4. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde el polímero se forma a partir de una resina que tiene una temperatura de fusión de entre 100 °C y menos de 150 °C.
- 20 5. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde la película por coextrusión de múltiples capas puede ser fabricada en una bolsa, envoltura, almohadilla, espuma, elemento insertado, bandeja, cubierta, película o revestimiento laminar, y un contenedor.
6. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde las partículas de la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso de la capa intermedia proporcionan una liberación rápida de dióxido de azufre gaseoso de hasta 150 ppm por hora durante un periodo de 0,1 a 4 días.
- 25 7. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde la capa interna es eficaz para prevención y no forma un depósito de cristales de sal sobre la superficie de la película después de que se genere y libere dióxido de azufre gaseoso.
8. La película por coextrusión de múltiples capas de la Reivindicación 1, en donde las partículas de la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso de la capa externa proporcionan una liberación lenta de dióxido de azufre gaseoso de 0,1 a 8 ppm por hora a lo largo de un periodo de 0,1 a 75 días o más.
- 30 9. Un método para generar unas liberaciones rápida y lenta de dióxido de azufre gaseoso en un envase, método que comprende envasar un producto agrícola en una película por coextrusión de múltiples capas que libera gas, en donde la película por coextrusión de múltiples capas comprende entre 40,0% y 99,9% en peso de un polímero de polietileno de baja densidad y al menos 0,1% en peso de una sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso, y caracterizado por que la película por coextrusión de múltiples capas incluye al menos las siguientes capas conjuntadas:
- una capa pelicular interna de polietileno de baja densidad;
 - una capa intermedia; y
 - una capa externa;
- 40 teniendo la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso unas partículas con un tamaño de 1 a menos de 16 μm en la capa intermedia y de 16 a 80 μm en la capa externa.
- 45 10. El método de la Reivindicación 9, en donde la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso es seleccionada de entre bisulfito sódico, bisulfito potásico, bisulfito de litio, bisulfito cálcico, metabisulfito sódico, metabisulfito potásico, metabisulfito de litio, metabisulfito cálcico, sulfito sódico, sulfito potásico y mezclas de los mismos.

11. El método de la Reivindicación 9, en donde las partículas de la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso de la capa intermedia proporcionan una elevada velocidad de liberación de dióxido de azufre gaseoso de hasta 150 ppm por hora durante un periodo de 0,1 a 4 días.

5 12. El método de la Reivindicación 9, en donde las partículas de la sal que genera y libera dióxido de azufre gaseoso de la capa externa proporcionan una baja velocidad de liberación de dióxido de azufre gaseoso de 0,1 a 8 ppm por hora a lo largo de un periodo de hasta 75 días o más.

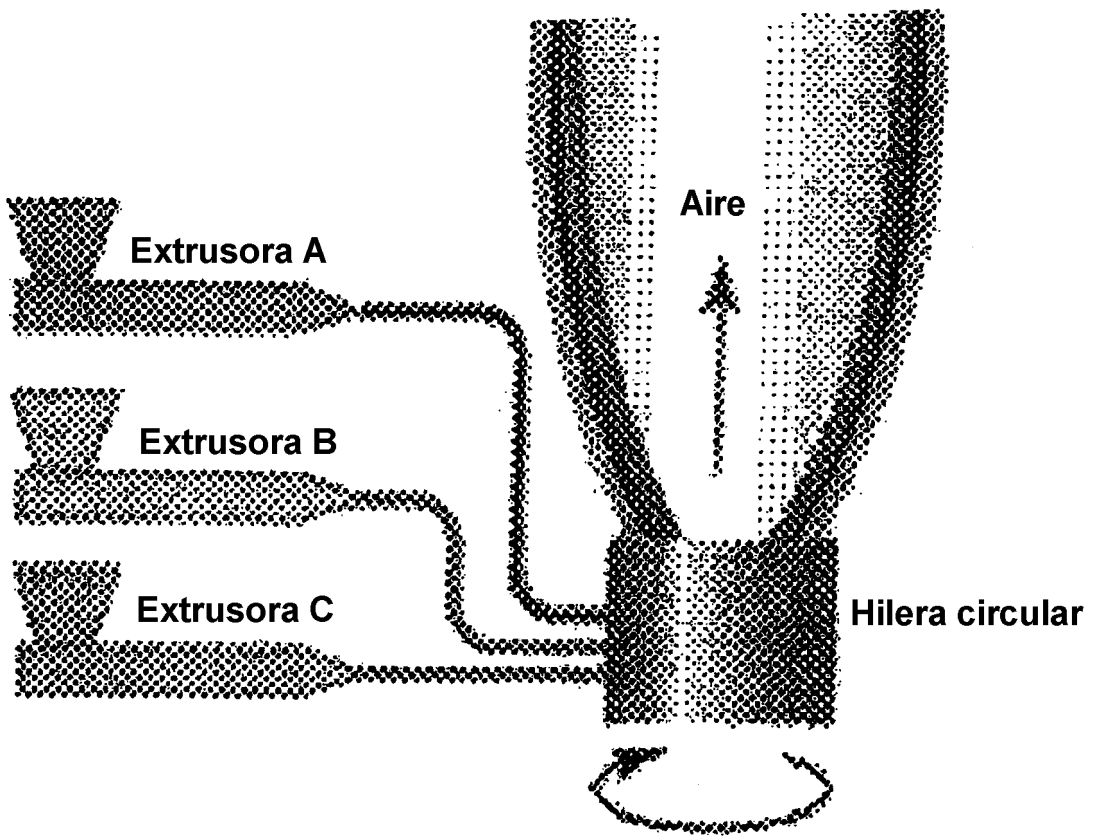


Figura 1

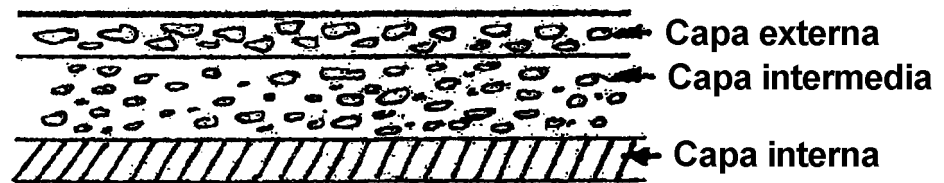


Figura 2

Figura 3

