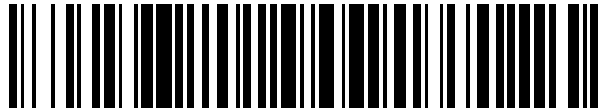


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 589 811**

21 Número de solicitud: 201500373

51 Int. Cl.:

G01N 33/02 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación:

12.05.2015

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.11.2016

Fecha de concesión:

04.09.2017

45 Fecha de publicación de la concesión:

11.09.2017

73 Titular/es:

**FUNDACIÓN INVESTIGACIÓN E INNOVACIÓN
PARA EL DESARROLLO SOCIAL (100.0%)**

**C/ Pinar, Nº 5
28006 Madrid (Madrid) ES**

72 Inventor/es:

**PORCAR VIVES, Javier;
ROS PÉREZ, Rafael;
DE JULIÁN ORTIZ, Jose Vicente;
TARAZONA DÍEZ, José Vicente y
MAGRANER PARDO, Lorena**

54 Título: **Envase inteligente detector del deterioro de alimentos frescos**

57 Resumen:

Envase inteligente detector del deterioro de alimentos frescos que comprende un soporte sólido con plata metálica, que permite la detección visual del deterioro de alimentos frescos sin estar en contacto directo con los mismos. Se funda en la reacción de la plata metálica con trazas de sulfuro de hidrógeno, que desprenden algunos alimentos cuando comienzan a descomponerse, para producir sulfuro de plata.

ES 2 589 811 B1

DESCRIPCIÓN

ENVASE INTELIGENTE DETECTOR DEL DETERIORO DE ALIMENTOS FRESCOS

La presente invención se refiere a un nuevo envase inteligente, que comprende un soporte sólido que contiene
5 plata metálica, que permite la detección visual del deterioro de alimentos frescos sin necesidad de estar en contacto directo con el alimento ni con el medio que lo contiene.

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención se enmarca dentro del sector
10 alimentario, químico-farmacéutico y de la cosmética. Más concretamente en el campo de los envases y etiquetas inteligentes para detectar el mal estado de los alimentos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Existen numerosas patentes sobre envases o etiquetas
15 inteligentes basadas en diferentes fundamentos, pero no existe ninguna basada en la reacción de la plata metálica con sulfuro de hidrógeno para dar sulfuro de plata negro.

Los consumidores demandan alimentos de gran calidad sensorial y alto valor nutritivo, es decir mínimamente
20 procesados, en detrimento de los productos convencionales.

La aplicación de unas condiciones de procesado suaves comporta un incremento del riesgo microbiológico. Por lo tanto, debe conocerse la posibilidad real de supervivencia y desarrollo de la microbiota residual en cualquier producto
25 para determinar con precisión su vida útil.

Las toxiinfecciones alimentarias provocan innumerables casos de ingresos hospitalarios en el mundo como consecuencia de la ingesta de alimentos en mal estado. Por ello, el consumidor, vendedor y distribuidor deben poseer un medio para conocer el estado de los alimentos.

En los últimos años, los sistemas de envasado para alimentos han ido evolucionando como respuesta a las exigencias de los consumidores en cuanto a la caducidad, conservación de sus propiedades, frescura, apariencia, etc. Por una parte, los métodos modernos de marketing necesitan un envasado atractivo para el consumidor. Por otra, los envases han ido evolucionando a lo largo de los años como respuesta a los profundos cambios en la forma de vida, y la industria del envasado ha tenido que responder a estos cambios.

Debido a las nuevas exigencias en la demanda de los consumidores, han surgido dos nuevos conceptos de envase: el envase activo y el envase inteligente.

El envase activo, es decir, los materiales y objetos activos relativos a alimentos, se definen, de acuerdo con la Directiva Europea 1935/2004, como aquellos destinados a ampliar el tiempo de conservación, o a mantener o mejorar el estado de los alimentos envasados, y que están diseñados para incorporar deliberadamente componentes que transmitan sustancias a los alimentos envasados o al entorno de éstos o

que absorban sustancias de los alimentos envasados o del entorno de éstos. En los últimos años se ha producido un desarrollo importante en el campo del envase activo, con un gran número de publicaciones haciendo referencia a este tema (Rodríguez, A., Battle, R., Nerín, C. (2007) The use of natural essential oils as antimicrobial solutions in paper packaging. Part II. Progress in Organic Coatings 60(1): 33-38; Rodríguez, A., Nerín, C., y Battle, R. (2008). New cinnamon-based active paper packaging against *Rhizopus stolonifer* food spoilage. Journal of Agricultural and Food Chemistry 56(15): 6364-6369; López, P., Sánchez, C., Battle, R., Nerín, C. (2007) Development of flexible antimicrobial films using essential oils as active agents. Journal of Agricultural and Food Chemistry 55(21): 8814-8824; Gutiérrez, L., Sánchez, C., Battle, R., Nerín, C. (2009) New antimicrobial active package for bakery products. Trends in Food Science & Technology 20(2): 92-99).

El envase inteligente actúa como indicador de posible mal estado o degradación, así como de un mantenimiento, transporte o distribución inadecuados. Según la Directiva 1935/2004, los envases inteligentes se definen como aquellos materiales que controlan el estado de los alimentos envasados o el entorno de éstos. Como envases inteligentes se clasificarían aquellos que utilizan, bien propiedades, bien componentes del alimento o de algún material del envase,

como indicadores de la calidad del producto. Se trata fundamentalmente de indicadores de tiempo-temperatura, indicadores de calidad microbiológica, indicadores de oxígeno o dióxido de carbono. El envase inteligente se define por tanto como aquel que monitoriza las condiciones del alimento envasado dando información sobre su calidad durante el transporte y el almacenamiento. Las condiciones del alimento consideradas son las siguientes: procesos fisiológicos (respiración de frutas y verduras frescas), procesos químicos (oxidación de lípidos), procesos físicos (endurecimiento de pan, deshidratación), aspectos microbiológicos (dañado por microorganismos), e infestación por insectos.

Dentro de este grupo se encuentran los envases que portan etiquetas, tintes o esmaltes, que se utilizan como indicadores de la calidad, seguridad o tratamiento del producto envasado. Se fundamentan en reacciones físico-químicas, enzimáticas u otras, que dan lugar generalmente, al cambio de color del dispositivo, señalando de esa forma el deterioro que ha tenido lugar en el alimento.

Existen varios de estos sistemas patentados, pero sólo unos pocos son comerciales, entre los que destacan los indicadores de tiempo-temperatura. No se encuentran muchas referencias en cuanto al desarrollo de envases inteligentes que sean capaces de detectar, de forma rápida y

eficaz, la presencia de trazas de sulfuro de hidrógeno. Dado que la ingesta de alimentos en mal estado desde el punto de vista microbiológico es una de las mayores causas de afecciones a la salud (Intoxicaciones alimentarias), es importante poder detectarlos. De esta forma, el vendedor los puede retirar a tiempo. Los desarrollos descritos en relación con este tipo de envases inteligentes necesitan contacto directo entre el microorganismo y el sensor, que actúa como envase inteligente, como en las patentes EP1326653, WO03093784, WO2008026119, (Kimberly-Clark Wordlwide, INC), en la que se emplea un detector cromogénico; o WO0013009, (Johnson Matthey Public Limited Company), en la que se utilizan complejos metálicos como soportes de la reacción.

Existen algunas referencias en el estado de la técnica que citan el empleo de vainillina como precursor de otros reactivos, pero necesita un largo proceso de síntesis y la mezcla con disolventes como etanol y con reactivos como ácido clorhídrico concentrado, piperidina, yoduro de metilo u otros. Por ejemplo, en el documento WO2008026119, la vainillina no es el componente principal de la invención, sino que es necesaria la presencia de otro compuesto en la reacción para que el cambio de color tenga lugar. Otros métodos, que utilizan la vainillina como detector de la presencia de microorganismos necesitan acidificar

fuertemente el medio con HCl, con los inconvenientes que esto implica, y además solamente son capaces de detectar la presencia de aquellos microorganismos que son capaces de producir Indol. Así, ocurre con el procedimiento publicado en el documento Ferlin, H.J. y Karabinos, J.V. Euclides 1954, 14, 345-353. Se adiciona una disolución de vainillina al 0,25% en ácido clorhídrico concentrado para producir un color violeta con el indol, por contacto directo y en fase líquida. Es decir, los microorganismos productores de indol, que da lugar a la reacción cromogénica, deben encontrarse en dicha disolución.

En la patente WO2010128178 el sistema sensor no entra en contacto con los alimentos, sino con la atmósfera que lo rodea. Se trata de un soporte sólido adsorbente parcialmente polar impregnado en una disolución de vainillina, que permite detectar la presencia de microorganismos en productos de diferente naturaleza.

En la publicación: Abargues, R., Rodriguez-Canto, P. J., Albert, S., Suarez, I., y Martínez-Pastor, J. P. (2014). Plasmonic optical sensors printed from Ag-PVA nanoinks. *Journal of Materials Chemistry C*, 2(5), 908-915, se informa sobre el uso de un nanocomposite basado en nanopartículas de plata embebidas en alcohol polivinílico (PVA) como sensor óptico plasmónico para detectar y cuantificar trazas de aminas en ambiente. El mecanismo de transducción del

sensor se basa en los cambios en la banda de resonancia de plasmón de nanopartículas de plata cuando moléculas de aminas se quimisorben en su superficie. Los sensores de Ag-PVA se fabrican por medio de un microplotter de alta
5 precisión, una tecnología de escritura directa desarrollada para materiales de impresión de solución. Este sensor óptico plasmónico se probó en la monitorización del deterioro de la carne de pollo a temperatura ambiente.

Actualmente no existe en el mercado ningún material basado
10 en la reacción del sulfuro de hidrógeno con plata que sea capaz de detectar de forma visual la presencia de un amplio rango de microorganismos capaces de producir la descomposición en los productos envasados.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

15 En la presente invención se propone un envase que incluye una matriz inerte y porosa que contiene plata metálica.

Dicha plata puede estar en forma de espejo o puede estar finamente dividida en forma nanométrica o micrométrica.

Se conocen sensores basados en nanopartículas de plata,
20 como el descrito en el apartado anterior, pero su fundamento es muy diferente del aquí expuesto.

La idea se basa en que la plata reacciona con sulfuro de hidrógeno, incluso a nivel de trazas, formando una capa negra de sulfuro de plata sobre su superficie.

El sulfuro de plata es un compuesto muy estable que se forma como un precipitado negro. También se forma cuando el catión plata en disolución entra en contacto con el anión sulfuro. Sin embargo, los compuestos de plata son
5 fotosensibles, por lo que su uso no es recomendable aquí.

La utilización de plata metálica como superficie especular tiene como inconveniente la opacidad de la misma, lo que hace que la exposición al agente y la inspección visual tengan que realizarse sobre la misma superficie. Este
10 inconveniente se puede obviar utilizando un dispositivo basado en nanopartículas de plata.

La utilización de nanopartículas permite el uso de un polímero que las contenga embebidas y que sea permeable al sulfuro de hidrógeno, de modo que las reacciones
15 químicas de formación de sulfuro de plata se verifiquen en su seno. Dicho polímero constituiría el material de la etiqueta en cuestión.

Se propone un dispositivo de envase o etiqueta inteligente que contenga plata en forma metálica con tamaño de
20 partícula que puede ir hasta la nanoescala, sensible la presencia de trazas de sulfuro de hidrógeno en la atmósfera que lo rodea.

En cualquier caso, las etiquetas utilizadas para el control de calidad de la carne no deberían entrar en contacto con la
25 misma, por cuestiones de seguridad e higiene.

Las etiquetas inteligentes utilizadas hasta ahora se basan en otros principios totalmente distintos, siendo la actual propuesta una novedad a nivel mundial.

DESCRIPCIÓN DE LA FORMA DE REALIZACIÓN

5

PREFERIDA.

La forma de realización preferida será un dispositivo que detecte la reacción del sulfuro de hidrógeno con plata en estado metálico, embebida en un polímero poroso que posibilite la reactividad de ambos, sin entrar en contacto
10 alguno con los alimentos.

La plata metálica estará finamente dividida para mostrar la máxima superficie de reacción, pero sin llegar a constituir nanopartículas.

Dicha combinación de polímero y partículas de plata podría
15 tener forma de etiqueta y quedar fuera del contacto con el alimento por interposición de una cámara de aire.

REIVINDICACIONES

1. Envase inteligente detector del deterioro de alimentos frescos que comprende un soporte sólido polimérico poroso que contiene una suspensión sólida de plata metálica finamente dividida.
- 5 2. Envase inteligente detector del deterioro de alimentos frescos que comprende un soporte caracterizado porque la plata está en forma de espejo metálico sobre su superficie.
3. Envase según la reivindicación 1 caracterizado porque la plata metálica está en forma de nanopartículas.
- 10 4. Etiqueta inteligente para la detección visual del deterioro de los alimentos que comprende los elementos descritos en cualquiera de las tres reivindicaciones anteriores.



- ②¹ N.º solicitud: 201500373
 ②² Fecha de presentación de la solicitud: 12.05.2015
 ③² Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤¹ Int. Cl.: **G01N33/02** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ ¹ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2004102185 A1 (UPM KYMMENE CORP et al.) 25/11/2004, resumen; páginas 3 a 7; reivindicaciones 1,7 y 8	1-4
X	US 2009137054 A1 (HOAGLAND WILLIAM et al.) 28/05/2009, resumen; párrafos 26, 28 y 29; reivindicaciones 1,5,9,10,13 y 17	1-4
A	WO 0013009 A1 (JOHNSON MATTHEY PLC et al.) 09/03/2000, todo el documento	1-4
A	ES 2091092T T3 (SEALED AIR NZ LTD) 16/10/1996, todo el documento	1-4

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
 Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
 A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita
 P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
 E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones n.º:

<p>Fecha de realización del informe 21.07.2016</p>	<p>Examinador M. Ojanguren Fernández</p>	<p>Página 1/4</p>
---	---	------------------------------

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

G01N

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 21.07.2016

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-4	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-4	NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

1. Documentos considerados.-

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2004102185 A1 (UPM KYMMENE CORP et al.)	25.11.2004
D02	US 2009137054 A1 (HOAGLAND WILLIAM et al.)	28.05.2009

2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración

El objeto de la presente invención es un envase que comprende un soporte polimérico con una suspensión sólida de plata metálica.

El documento D1 divulga un indicador de reacciona con sustancias volátiles emitidas por la degradación de alimentos como por ejemplo sulfuro de hidrógeno. Dicho indicador forma parte de envases de productos perecederos bien en forma de etiqueta o bien integrado directamente en el envase. El indicador está constituido por partículas de plata finamente divididas soportadas sobre un sustrato polimérico. Dichas partículas de plata reaccionan con el sulfuro de hidrógeno emitido por los alimentos en descomposición produciéndose sulfuro de plata y cambiando por tanto el color del indicador.

El documento D2 divulga un pigmento detector de sulfuro de hidrógeno compuesto por partículas de plata de tamaño nanométrico depositadas sobre una capa polimérica y puede utilizarse para la fabricación de etiquetas indicadoras.

Por lo tanto, a la vista de los documentos citados, las reivindicaciones 1 a 4 de la presente solicitud no tienen novedad ni actividad inventiva. (Art. 6.1 y 8.1 LP).