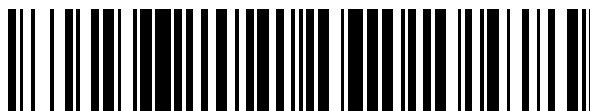


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 629 429**

51 Int. Cl.:

A22C 13/00 (2006.01)

B65D 81/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **08.10.2007** **PCT/EP2007/008695**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.04.2008** **WO08043501**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **08.10.2007** **E 07818770 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.04.2017** **EP 2079315**

54 Título: **Envase para alimentos antimicrobiano**

30 Prioridad:

06.10.2006 DE 102006047801

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

09.08.2017

73 Titular/es:

KUHNE ANLAGENBAU GMBH (100.0%)
EINSTEINSTRASSE 20
53757 ST. AUGUSTIN/MENDEN, DE

72 Inventor/es:

SCHIFFMANN, JÜRGEN y
SCHLÖSSER, HELMUT

74 Agente/Representante:

ZUAZO ARALUZE, Alexander

ES 2 629 429 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).

ENVASE PARA ALIMENTOS ANTIMICROBIANO**DESCRIPCIÓN**

- 5 La presente invención se refiere a un envase para alimentos de una o múltiples capas a base de plástico, en particular a un envase para alimentos, en el que la capa o al menos una de las capas contiene al menos un metal con actividad antimicrobiana.
- 10 El tiempo de conservación de productos cárnicos, de charcutería y de queso está limitado entre otros debido al crecimiento de microbios en el envase y se intenta constantemente prolongar el tiempo de conservación de estos productos mediante medidas adecuadas. A este respecto, a las medidas adecuadas pertenecen el envasado en condiciones estériles y la adición de conservantes a la mercancía que va a envasarse.
- 15 Una posibilidad adicional de suprimir de manera eficaz el crecimiento y/o la proliferación de gérmenes microbianos es dotar o recubrir el envase con sustancias con efecto antimicrobiano apropiado. A este respecto "antimicrobiano" o "con efecto antimicrobiano" describe en la presente descripción en general la eficacia contra microorganismos, en particular contra bacterias, levaduras, mohos y hongos. A este respecto resulta de especial importancia la eficacia contra bacterias tales como bacterias coliformes, salmonelas y estafilococos.
- 20 Sin embargo, las posibilidades de dotación y/o recubrimiento están asociadas a algunas desventajas, dado que debe partirse de la base de que las sustancias con efecto antimicrobiano usadas se pasan del plástico a la mercancía envasada, aunque en parte también en cantidades mínimas. Por tanto, las sustancias usadas deben ser inocuas para el organismo humano. Una desventaja adicional es que el procesamiento de materiales de envasado termoplásticos tiene lugar a temperaturas relativamente altas, lo que limita la utilización de sustancias con efecto antimicrobiano, orgánicas, añadidas *in situ*, dado que éstas se alteran de manera irreversible a las temperaturas de procesamiento habituales.
- 25 Por tanto, para evitar las desventajas descritas anteriormente se ofrece la posibilidad de utilizar la eficacia antimicrobiana en sí conocida de iones de metal, en particular la eficacia antimicrobiana de iones de plata, estaño, cobre y cinc.
- 30 Se sabe que los polímeros pueden mostrar efectos antimicrobianos en la superficie mediante iones de metal, en particular Ag^+ , Sn^{2+} , Cu^+ y Zn^{2+} . Sin embargo, se presupone una determinada movilidad de los iones de metal en la matriz polimérica, que por regla general puede conseguirse cuando el material de matriz muestra una determinada capacidad de absorción de agua. Este efecto básicamente conocido se aprovecha también en la industria del envasado.
- 35 El documento DE 193 006 A1 da a conocer la producción de un envase para alimentos dotado de actividad antimicrobiana a base de plástico, en particular para productos de charcutería. A este respecto, según la divulgación se añaden preferiblemente iones de plata, cobre o cinc en cada caso en forma de sal de metal antes de la extrusión de la masa fundida primaria, tratándose en el caso del envase para alimentos a base de plástico de una envuelta a base de poliamida.
- 40 En el envase para alimentos descrito en este caso resulta en particular desventajoso que los iones de metal con efecto antimicrobiano tengan que incorporarse en forma de sal, se dan a conocer exclusivamente óxidos de metal, es decir como sustancias sólidas en la capa que porta los iones de metal. Para garantizar una capacidad de carga suficiente en el envase para alimentos es necesario que la capa que contiene los iones de metal presente un grosor, que sea al menos algo mayor que el diámetro de partícula de los óxidos de metal usados. Al mismo tiempo, el procesamiento de la denominada mezcla madre, es decir la mezcla de polímero-sal de metal, que se usa para la producción del envase para alimentos, está asociado a problemas de sedimentación y aglomeración. Por consiguiente, en el estado de la técnica es en particular desventajoso el procesamiento en general de las sales de metal con efecto antimicrobiano como sólido con un diámetro de partícula comparativamente grande en el intervalo de μm .
- 45 Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar al menos un envase para alimentos adicional, que pueda producirse de manera sencilla y económica, que ofrezca un tiempo de conservación y una capacidad de carga suficientes y que evite en la medida de lo posible los problemas conocidos del estado de la técnica.
- 50 El presente objetivo se alcanza mediante un envase para alimentos de una o múltiples capas a base de plástico con las características de la reivindicación 1 adjunta. Configuraciones ventajosas del envase para alimentos son el objeto de las reivindicaciones que dependen de la reivindicación independiente.
- 55 La ventaja especial del envase para alimentos consiste en que el al menos un metal con efecto antimicrobiano está contenido en una forma distribuida de manera extremadamente fina y uniforme en la capa o lámina que contiene el al menos un metal y que a este respecto las partículas de metal presentan un diámetro muy reducido en el intervalo de los nanómetros, de modo que el grosor de capa de la lámina o capa que contiene el al menos un metal puede
- 60
- 65

mantenerse especialmente reducido sin influir de manera desventajosa por ejemplo en las propiedades de resistencia del envase para alimentos en comparación con aquellos del estado de la técnica.

En una configuración ventajosa de la presente invención, el metal está presente en forma de un coloide con efecto oligodinámico. El metal usado se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por Ag, Cu, Sn, Zn y una mezcla de los mismos.

Aunque el envase para alimentos según la invención puede presentar una estructura de una sola capa, el envase para alimentos según la invención preferiblemente está construido de múltiples capas, de manera especialmente preferible un envase para alimentos de múltiples capas presenta una estructura de tres, cinco o siete capas.

Cuando el envase para alimentos según la invención está construido de múltiples capas, resulta especialmente ventajoso que el envase para alimentos presente una estructura asimétrica, porque por ejemplo determinadas funciones de capas individuales, tales como la función como barrera de O₂, con respecto a la estructura en capas, se disponen allí dónde puedan desplegar su efecto previsto de la mejor manera. En particular se prefiere que el metal esté contenido en la capa o las capas del envase para alimentos orientada(s) hacia el producto. Esta disposición permite al menos retardar enormemente y limitar de manera eficaz una penetración de gérmenes microbianos así como su proliferación y/o distribución o migración sobre la superficie del producto alimenticio envasado.

En el caso del envase para alimentos según la invención se trata de una lámina tubular o de una lámina plana y está configurada en la producción preferiblemente en forma tubular, en particular en forma tubular sin costuras. Tales envases para alimentos en forma tubular sin costuras se conocen en general y se producen habitualmente mediante un procedimiento de extrusión por soplado con boquillas anulares apropiadas. Son adecuados en particular para el envasado de productos de charcutería, pero también pueden usarse para el envasado de carne, productos de queso y similares.

En general se prefiere que el metal con efecto antimicrobiano, con respecto a la capa que contiene metal, esté contenido en una concentración de desde 50 hasta 500 ppm, preferiblemente de desde 70 hasta 350 ppm y de manera especialmente preferible de desde 100 hasta 200 ppm.

En general, el envase para alimentos según la invención o al menos una de las capas del mismo puede contener además un estabilizador, que se selecciona preferiblemente de polivinilpirrolidona (PVP), dodecilsulfato de sodio y mezclas de los mismos.

Básicamente, el envase para alimentos según la invención puede producirse a partir de cualquier polímero adecuado, aunque se prefiere en particular que las capas del envase para alimentos sean aquellas a base de poliolefina, agente adherente, EVOH, poli(alcohol vinílico) (PVA) y/o poliamida, cuando el envase para alimentos presenta una estructura de múltiples capas. El envase para alimentos según la invención se caracteriza especialmente porque tiene un grosor comparativamente reducido. De manera preferida generalmente tiene un grosor de en total desde 10 hasta 150 µm, de manera especialmente preferible un grosor de desde 20 hasta 80 µm.

Se prefiere especialmente que la capa que contiene metal del envase para alimentos según la invención presente un grosor de desde 2 hasta 50 µm, en particular un grosor de desde 5 hasta 20 µm, pudiendo realizarse este grosor de capa de manera especialmente ventajosa mediante el procedimiento según la invención, que se describe a continuación en general.

En una forma de realización igualmente de manera especialmente preferida, en el caso del envase para alimentos según la invención se trata de una lámina plana, que puede usarse por ejemplo como capa intermedia o de separación para lonchas de charcutería, carne o queso. Aunque básicamente es concebible una estructura asimétrica para una lámina plana de este tipo, se prefiere que la lámina plana esté construida de manera simétrica, de modo que las dos superficies que entran en contacto con el alimento estén formadas por una capa que contiene metal.

El envase para alimentos según la invención se produce en general en un procedimiento de extrusión básicamente habitual, siendo especialmente ventajoso que el metal se añada en forma de un coloide durante la operación de extrusión como suspensión concentrada. De esta manera puede distribuirse mediante un mezclado intenso en la extrusora de manera especialmente sencilla y uniforme en la capa apropiada del envase para alimentos, lo que representa una condición previa para un buen grado de eficacia. Como se describirá más detalladamente a continuación, como sustancia de partida se usa una disolución de una sal de metal apropiada, reduciéndose los cationes de metal formándose un coloide apropiado en disolución. De esta manera puede realizarse un diámetro de partícula comparativamente reducido, que a su vez posibilita un grosor de capa reducido de la capa que contiene el al menos un metal.

Durante la realización del procedimiento, se evitan por ejemplo los problemas de sedimentación y los problemas, que son atribuibles a un diámetro de partícula demasiado grande, tal como una capacidad de carga mecánica limitada del envase para alimentos y un grosor de capa demasiado grande de la capa que contiene el al menos un

metal, en su mayor parte y ventajosamente y según la invención porque se parte de una disolución de una sal de metal apropiada.

Preferiblemente para ello se disuelve una sal de metal apropiada en un disolvente orgánico, tal como por ejemplo tri-
o dietilenglicol, preferiblemente trietilenglicol, y se calienta hasta una temperatura por encima de los 50°C,
preferiblemente hasta por encima de 100°C a 150°C, tras lo cual se produce una reducción que permite reconocer el
cambio de color de la disolución. A este respecto resulta esencial la formación de partículas de metal coloidales, que
se encuentran en una distribución fina con un tamaño de partícula reducido evidentemente en forma de una
suspensión coloidal en la disolución. La disolución así reducida de la sal de metal se procesa adicionalmente de
manera preferiblemente directa, también debido a la estabilidad de almacenamiento comparativamente reducida de
sólo unos pocos días.

La suspensión coloidal descrita anteriormente con un porcentaje de metal de preferiblemente el 1 al 3% en peso se
dosifica entonces a través de un módulo de desgasificación a una extrusora apropiada. De este modo se garantiza
que la mayor parte/el líquido portador pueda evaporarse, que tenga lugar una distribución uniforme del metal en el
polímero, que se usa para la producción de la capa que contiene metal, y que se evite la formación de burbujas. Una
aglomeración eventual de las partículas metálicas se impide adicionalmente en una configuración preferida del
procedimiento según la invención mediante la adición de un estabilizador. A este respecto, como estabilizador se
usa preferiblemente la polivinilpirrolidona (PVP) inocua para aplicaciones en el campo de los alimentos, cantidades
mínimas de dodecilsulfato de sodio o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente PVP.

De manera ideal, el procesamiento tiene lugar en una extrusora de un solo husillo o de doble husillo, con lo que se
consigue una distribución especialmente buena y uniforme del metal en el polímero.

La adición de la suspensión de metal tiene lugar, entre otros en función del polímero seleccionado para la capa que
contiene metal, en general a una temperatura de desde 150 hasta 250°C, preferiblemente a una temperatura de
desde 180 hasta 220°C.

Sin restringirse a una determinada teoría se parte de la base de que el efecto ventajoso y sorprendente según la
invención se consigue porque se reducen los iones de metal presentes en la disolución y al mismo tiempo se
estabilizan de manera coloidal los núcleos de metal que se generan, de modo que se genera una suspensión, que
presenta partículas de metal en el intervalo de los nanómetros en una distribución fina.

Mediante la dosificación de esta suspensión a la masa fundida de polímero con una evaporación simultánea del
disolvente usado se consigue una distribución fina apropiada de las partículas de metal en la capa de polímero.
Cuando la capa que contiene el metal absorbe entonces agua en las condiciones ambientales, se produce en las
condiciones predominantes en el envase para alimentos producido de nuevo la formación de iones de metal con
efecto antimicrobiano, que debido al contenido en humedad de la capa que contiene el metal pueden difundir y
desplegar su efecto antimicrobiano.

Debe señalarse que los efectos ventajosos de la presente invención son atribuibles esencialmente a la distribución
fina del metal en la capa de polímero. Para ello no se requiere necesariamente que el metal se encuentre en el
estado no cargado. El concepto inventivo también puede implementarse por ejemplo incorporando sales de metal
apropiadas, sin reducirlas, en forma finamente distribuida desde una disolución en una capa de polímero. Por tanto,
el término "metal", tal como se usa en el contexto de la presente invención, comprende tanto cationes de metales
con efecto antimicrobiano como su forma no cargada.

La invención descrita anteriormente de manera general se explicará a continuación más detalladamente mediante
ejemplos de realización, sirviendo los ejemplos de realización de la invención para entender mejor la invención.

Ejemplo 1

En primer lugar se calientan 100 ml de dietilenglicol (DEG) a 160°C a reflujo y se enfrían hasta temperatura
ambiente. En éstos se disuelve 1 g de AgNO_3 . A continuación se calienta la disolución en un baño de agua. La
disolución en primer lugar amarillenta cambia por encima de aproximadamente 50°C a una coloración gris clara, lo
que debe considerarse como indicio de la formación de partículas de plata aglomeradas. Esta disolución se
concentra y se mezcla con un granulado polimérico y se introduce en una extrusora de doble husillo y se procesa
por medio de coextrusión para dar la capa intermedia de una lámina tubular de múltiples capas.

Ejemplo 2

En primer lugar se calientan 100 ml de trietilenglicol (TEG) durante una hora a reflujo. Tras enfriar hasta 150°C se
dosifican lentamente en cada caso 5 ml de una disolución de AgNO_3 0,1 molar y de una disolución de
polivinilpirrolidona 0,2 molar (PVP con una masa molar de 20.000) al mismo tiempo con agitación intensa. La
suspensión generada se añade como aditivo durante una extrusión tubular de tal manera que la concentración de
Ag, con respecto al peso del polímero de la capa interna que está en contacto con el producto asciende a 50 ppm. A

este respecto, la adición tiene lugar a una temperatura en el intervalo de desde 180 hasta 220°C.

Ejemplo 3

- 5 En 100 ml de trietilenglicol (TEG) se disuelven a 150°C 10 g de PVP. A este respecto, la PVP tiene una masa molar en el intervalo de desde 6.000 hasta 20.000. A continuación se disuelven de 1 a 5 g de AgNO_3 en 100 ml adicionales de TEG con agitación y calentamiento así como en presencia del tensioactivo dodecilsulfato de sodio (de 1 a 5 g). El tensioactivo puede estabilizar suficientemente una parte de los núcleos de plata formados y obstaculizar un crecimiento adicional. La parte restante de las partículas de plata crece para dar partículas más gruesas, que
10 después de media hora a 24 horas, preferiblemente de una a cinco horas, se estabilizan igualmente en una segunda etapa mediante la adición de la disolución de PVP-TEG/PVP mediante revestimiento.

- La distribución de tamaños de partículas bimodal que se genera conduce en la aplicación de láminas tubulares a un efecto a corto plazo intenso por el porcentaje de las partículas más pequeñas. Por el contrario, la fracción más gruesa provoca debido a una especie de efecto de depósito una inhibición bacteriana durante periodos de tiempo más prolongados.
15

- La suspensión que se genera se añade a un polímero durante una extrusión tubular de tal manera que la concentración de la plata, con respecto a la masa de polímero de la capa interna que entra en contacto con el producto asciende a de 50 a 500 ppm, preferiblemente de 100 a 200 ppm. La adición tiene lugar en un módulo de desgasificación a una temperatura en el intervalo de desde 180 hasta 220°C.
20

Ejemplo 4

- 25 La eficacia antimicrobiana del envase para alimentos según la invención se estudió en tres láminas producidas según el ejemplo 3. Los resultados se indican en la siguiente tabla.

	Lámina 1	Lámina 2	Lámina 3
Concentración de Ag en la capa que está en contacto con el producto	0 ppm	320 ppm	80 ppm
0 días	1,0 E + 04	1,0 E + 04	1,0 E + 04
Concentración de bacterias tras 7 días	3,5 E + 04	1,25 E + 04	5,0 E + 04
Concentración de bacterias tras 14 días	2,98 E + 09	2,0 E + 07	3,8 E + 08
Concentración de bacterias tras 21 días	6,5 E + 10	3,5 E + 08	2,0 E + 08

REIVINDICACIONES

1. Envase para alimentos de una o múltiples capas, producido por medio de un procedimiento de extrusión, a base de plástico, en el que la capa o al menos una de las capas contiene al menos un metal con actividad antimicrobiana, caracterizado porque
5 al menos una parte del metal con actividad antimicrobiana se encuentra en forma metálica finamente distribuida y la parte restante en forma de sal;
10 en el que la distribución fina del metal en la capa de polímero se consigue añadiendo el metal en forma de un coloide como suspensión concentrada a la masa fundida de polímero durante la operación de extrusión;
15 en el que como sustancia de partida se usa una disolución de una sal de metal apropiada en un disolvente orgánico; y
en el que la disolución se calienta hasta una temperatura de más de 50°C y los cationes de metal se reducen formando el coloide apropiado en la disolución.
2. Envase para alimentos según la reivindicación 1, caracterizado porque el metal se selecciona del grupo que consiste en Ag, Cu, Sn, Zn y mezclas de los mismos.
3. Envase para alimentos según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado porque presenta una estructura de múltiples capas que comprende 3, 5 ó 7 capas.
4. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque presenta una estructura asimétrica.
5. Envase para alimentos según la reivindicación 1 a 3, caracterizado porque el metal está contenido en la capa o capas orientada(s) hacia el producto y/o orientada(s) en sentido contrario al producto del envase para alimentos.
6. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque se trata de una lámina tubular o lámina plana.
7. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el metal está contenido en una proporción en peso de desde 50 hasta 500 ppm en la capa que contiene metal.
8. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el envase para alimentos o al menos una de las capas del mismo contiene además un estabilizador.
9. Envase para alimentos según la reivindicación 7, caracterizado porque el estabilizador se selecciona de polivinilpirrolidona, dodecilsulfato de sodio y mezclas de los mismos.
10. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque las capas del envase para alimentos son aquellas a base de poliolefina, agente adherente, EVOH, poli(alcohol vinílico) y/o poliamida.
11. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el envase para alimentos presenta un grosor en total de desde 10 hasta 150 µm.
12. Envase para alimentos según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la capa que contiene metal presenta un grosor de desde 2 hasta 50 µm.