

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 737 753**

21 Número de solicitud: 201830699

51 Int. Cl.:

B65D 23/08 (2006.01)
B65D 25/34 (2006.01)
C03C 17/23 (2006.01)
C03C 17/25 (2006.01)
C09D 7/48 (2008.01)
C09D 5/32 (2006.01)
B05B 7/24 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:
12.07.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:
15.01.2020

71 Solicitantes:
VERALLIA SPAIN, S.A. (100.0%)
Príncipe de Vergara 132
28002 Madrid ES

72 Inventor/es:
ALONSO JIMÉNEZ, David

74 Agente/Representante:
CARPINTERO LÓPEZ, Mario

54 Título: **Envase de vidrio con un recubrimiento para filtrar los rayos ultravioletas y procedimiento de obtención del mismo**

57 Resumen:
Envase de vidrio con un recubrimiento para filtrar los rayos ultravioletas y procedimiento de obtención del mismo.
La presente invención se refiere a un envase de vidrio con un recubrimiento para filtrar los rayos ultravioletas y a un procedimiento de obtención del mismo. De manera particular los envases están dirigidos a la industria alimentaria.

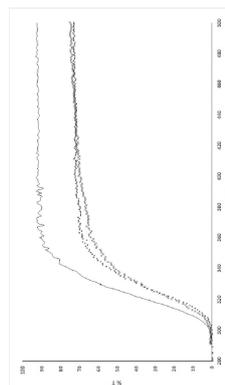


FIG. 1

DESCRIPCIÓN

Envase de vidrio con un recubrimiento para filtrar los rayos ultravioletas y procedimiento de obtención del mismo

5

La presente invención se refiere a un envase de vidrio con un recubrimiento para filtrar los rayos ultravioletas y a un procedimiento de obtención del mismo. De manera particular los envases están dirigidos a la industria alimentaria.

10 **Antecedentes de la invención**

Es conocido cómo afecta la luz a los productos alimentarios envasados, como comidas o bebidas. Estos productos alimentarios presentan compuestos fotosensibles, es decir, compuestos que al recibir los rayos ultravioletas inician reacciones fotoquímicas responsables de alteraciones de aspecto, textura, sabor y valor nutritivo. Estas reacciones de fotodegradación constituyen un problema de gran magnitud para la industria alimentaria, de forma que los productos susceptibles de sufrir alteraciones deben disponerse en envases que actúen a modo de filtro sobre las longitudes de onda UV.

15

Actualmente para evitar que tengan lugar estos procesos de degradación favorecidos por la luz, se plantea varias alternativas: envases de vidrio coloreado u opaco, otros materiales opacos o la aplicación de filtros sobre los envases o composiciones de recubrimiento.

20

La opción del envase de vidrio coloreado u opaco es la más ampliamente utilizada, puesto que permite obtener las ventajas que aporta el vidrio como material. Sin embargo, no permite la correcta visualización del producto, lo que puede suponer una desventaja competitiva frente a otro material. Los ejemplos más comunes son las típicas botellas de cerveza o vino, que debido a su coloración oscura reducen significativamente el paso de la radiación UV. Estos envases presentan una serie de limitaciones, por ejemplo, no permiten apreciar las propiedades visuales del producto, siendo el aspecto uno de los mayores reclamos de los productos alimentarios.

25

30

Es conocido el uso de nanopartículas de TiO_2 en recubrimientos de envases. En la solicitud de patente EP1553023 se describe el uso de nanopartículas de TiO_2 dopadas con Cu que se utilizan como un fotocatalizador en un envase de PET, como el envase de PET puede degradarse con el TiO_2 es necesario recubrir el PET con una capa protectora. La capa

35

5 protectora se desarrolla incorporando un compuesto basado en alcohol, en el disolvente que se utiliza en la composición de recubrimiento del TiO_2 , este compuesto tras aumentar la temperatura en un rango entre 80°C y 180°C forma una capa externa protectora en la botella de PET basada en dióxido de silicio. La necesidad de alcanzar estas temperaturas hace que el envase sea costoso.

10 Es necesario desarrollar un envase de vidrio con un recubrimiento que pueda absorber las radiaciones UV, que permita mantener transparente el envase y que pueda ser obtenido por un procedimiento sencillo que no modifique sustancialmente los procedimientos de obtención de envases de vidrio, de manera que no sea costoso.

Descripción de la invención

15 Por lo tanto, uno de los objetivos de la presente solicitud es potenciar la utilización de envases de vidrio transparente, particularmente envases alimentarios, desarrollando un vidrio que a pesar de ser transparente pueda filtrar la luz ultravioleta perjudicial para los alimentos.

20 Los filtros que se utilizan en la invención son filtros inorgánicos, en concreto óxidos metálicos que se muestran muy efectivos en la absorción de radiación UV y/o visible. La presente invención emplea nanopartículas ya que la utilización de partículas mayores podría no permitir la transparencia del vidrio. Cuando en la presente invención se habla de nanopartículas se habla de tamaños menores de 100 nanómetros.

25 En concreto en la presente invención se utiliza óxido de titanio como filtro. El problema que se plantea al utilizar el óxido de titanio es que este compuesto es un potente pigmento blanco y tiende a blanquear el vidrio, evitando la transparencia del mismo. En la presente invención se ha desarrollado una emulsión de óxido de titanio que, al ser aplicada al vidrio, permite mantener su transparencia a la vez que tiene un alto poder filtrante de la luz.

30 Una de las ventajas de la presente invención es que la aplicación de este filtro inorgánico se realiza sin tener que añadir ninguna etapa nueva al procedimiento de obtención habitual de envases de vidrio. El filtro se añade al recubrimiento que se aplica en la etapa en frío presente en el procedimiento general de obtención de envases.

35 De manera general el procedimiento habitual de obtención de envases de vidrio comprende

dos etapas durante las cuales se aplica un recubrimiento a la superficie del envase. Una etapa es el recubrimiento en caliente que se aplica al vidrio utilizando técnicas químicas de deposición de vapor inmediatamente después de la formación del envase, cuando la temperatura de la superficie del recipiente puede estar a una temperatura de 600°C o mayor.

5 El recubrimiento en caliente es generalmente un material de cerámica tal como óxido de estaño y sirve tanto para proteger la superficie del vidrio del daño, como para proporcionar un substrato para el recubrimiento en frío. El recubrimiento en frío es aplicado después de que el recipiente de vidrio ha sido precocido a una temperatura en la superficie de 120°C a 180°C. El recubrimiento frío consiste de un recubrimiento orgánico que le proporciona a la
10 superficie del vidrio la lubricidad necesaria para su paso a alta velocidad a través de las líneas automáticas de inspección y llenado.

En la presente invención el recubrimiento en frío comprende una emulsión acuosa de ceras de polietileno donde se añade el TiO₂.

15

Por lo tanto, un primer aspecto de la invención se refiere a un envase de vidrio que presenta una capa de una emulsión acuosa de ceras de polietileno, donde la emulsión comprende nanopartículas discretas de TiO₂.

20 La capacidad de filtración de la radiación ultravioleta que se obtiene en un envase de vidrio transparente blanco de la presente invención es similar a la conseguida con un vidrio verde. Por lo tanto, hasta este momento era necesario utilizar vidrios coloreados, como por ejemplo verde para obtener grados de filtración que protegieran el producto envasado, mientras que con la presente invención esto se consigue con un vidrio blanco.

25

En la presente invención, al igual que en el área técnica de los vidrios el término “vidrio blanco” se refiere a un vidrio transparente e incoloro.

30 En la presente invención cuando se habla de nanopartículas discretas se refiere a que no se encuentran aglomeradas. El empleo de nanopartículas discretas de titanio quiere evitar el gran poder cubriente del dióxido de titanio a tamaño micro o en nanopartículas aglomeradas.

35 En la presente invención cuando se menciona el término “ceras de polietileno” se hace referencia a un producto secundario del proceso de fabricación de polietilenos de alta densidad (HDPE). En general, el término cera de polietileno se refiere a polietileno de peso molecular bajo. La cera de polietileno es un polietileno de bajo peso molecular cuyo PM es

menor que 40000 g/mol, preferiblemente 200 g/mol-30000g/mol.

El procedimiento de obtención del envase de la invención es sencillo ya que no implica fases de tratamiento adicionales, pudiéndose realizar la aplicación de recubrimiento en la etapa de recubrimiento en frío que normalmente se realiza en los envases de vidrio.

En el procedimiento de la invención, la etapa de mezcla es fundamental para obtener una mezcla homogénea donde no se aglomeren las nanopartículas. Al no estar las partículas aglomeradas se evitan el blanqueamiento del vidrio, esto es la pérdida de transparencia y que las nanopartículas tenga la máxima capacidad de filtración de los rayos ultravioletas. Con la aplicación de una capa de la mezcla obtenida en el envase de vidrio, se consigue que se fije una capa de manera ordenada y homogénea, manteniendo sus propiedades visuales y sin que suponga una modificación sustancial en el proceso productivo.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención del envase de la invención que comprende las etapas de:

- a) mezclar homogéneamente una emulsión acuosa de ceras de polietileno con nanopartículas de TiO_2 , donde el agua está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 90% y el 99%;
- b) aplicar una capa en frío de la mezcla obtenida en la etapa a) a un envase de vidrio.

FIGURAS

La Figura 1 muestra una gráfica comparativa de un vidrio blanco sin el recubrimiento de la invención (línea continua), un vidrio blanco con el recubrimiento de la invención que comprende un 5% de nanopartículas de TiO_2 (línea de puntos) y un vidrio blanco con el recubrimiento de la invención que comprende un 3% de nanopartículas de TiO_2 dopadas con manganeso (líneas de cruces).

Descripción de una realización preferida

Como se ha dicho la presente invención se refiere a un envase de vidrio que presenta una capa de una emulsión acuosa de ceras de polietileno, donde la emulsión comprende nanopartículas discretas de TiO_2 .

De manera preferente la emulsión comprende además nanopartículas de ZnO .

Las nanopartículas de dióxido de titanio pueden estar dopadas de manera que se puede variar el rango de longitud de onda dónde son efectivas. Por ello, de manera preferente las nanopartículas están dopadas con un metal. De manera particular están dopadas con manganeso.

5

El tamaño de las nanopartículas está preferentemente en un rango entre 30 nm y 70 nm.

De manera preferente las nanopartículas de TiO_2 están presentes en la emulsión en una proporción en peso respecto al peso total de la emulsión comprendida entre el 0,1% y el 5%.

10 Más preferentemente entre el 0,1% y el 1%.

En el caso de que las nanopartículas de TiO_2 estén dopadas con manganeso, dichas nanopartículas están presentes en la emulsión en una proporción en peso respecto al peso total de la emulsión comprendida entre el 1% y el 3%.

15

Preferentemente las nanopartículas de TiO_2 son en la forma cristalina rutilo en un porcentaje mayor del 50% respecto al total de nanopartículas.

20 Como se ha indicado más arriba el segundo aspecto se refiere a un procedimiento de obtención del envase que comprende las etapas de:

a) Mezclar homogéneamente una emulsión acuosa de ceras de polietileno con nanopartículas de TiO_2 , donde el agua está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 90% y el 99%

b) Aplicar una capa de recubrimiento en frío de la mezcla obtenida en la etapa a).

25

La mezcla homogénea se puede realizar mediante hélices, hélices y bolas de acero o vidrio, o sondas de dispersión. La mezcla se realiza a alta velocidad, preferentemente entre 1500 y 6000 rpm. La mezcla homogénea también se puede obtener mediante ultrasonidos en barra o en baño, a diferentes potencias, tiempos y temperaturas.

30

La aplicación se lleva a cabo preferentemente mediante pulverización con pistola.

Ejemplo de la invención

35 Se preparan tres envases con los diferentes recubrimientos.

Se prepara una emulsión del 1% de la cera de polietileno en agua.

Posteriormente se pesa en balanza analítica la cantidad correspondiente de partícula.

En la primera muestra no se añaden nanopartículas, en la segunda muestra se añadió un
5 5% de nanopartículas de TiO_2 y en la tercera muestra un 3% de nanopartículas de TiO_2
dopadas con manganeso.

Se coloca en un bote de plástico para realizar la mezcla homogénea de forma correcta.

10 La aplicación se lleva a cabo mediante pulverización con pistola.

En la Figura 1 se ve que los envases de vidrio con el recubrimiento de la invención filtran los
rayos ultravioletas de una manera efectiva, al mismo nivel que un vidrio de color verde, pero
siendo transparente.

15

REIVINDICACIONES

1. Envase de vidrio caracterizado porque presenta una capa de una emulsión acuosa de ceras de polietileno, donde la emulsión comprende nanopartículas discretas de TiO_2 .
- 5
2. Envase de vidrio según la reivindicación 1 donde la emulsión además comprende nanopartículas de ZnO .
3. Envase de vidrio según alguna de las reivindicaciones 1 a 2 donde las nanopartículas de TiO_2 están dopadas con un metal.
- 10
4. Envase de vidrio según la reivindicación 3 donde el metal es manganeso.
5. Envase de vidrio según alguna de las reivindicaciones 1 a 4 donde las nanopartículas de TiO_2 están presentes en la emulsión en una proporción en peso respecto al peso total comprendida entre el 0,1% y el 5%.
- 15
6. Envase de vidrio según la reivindicación 4 donde las nanopartículas de TiO_2 están presentes en la emulsión en una proporción en peso respecto al peso total comprendida entre el 1% y el 3%.
- 20
7. Envase de vidrio según alguna de las reivindicaciones 1 a 6 donde las nanopartículas de TiO_2 son en la forma cristalina rutilo en un porcentaje mayor del 50% respecto al total de nanopartículas.
- 25
8. Procedimiento de obtención del envase según se define en las reivindicaciones 1 a 7 caracterizado porque comprende las etapas de:
- 30
- a) Mezclar homogéneamente una emulsión acuosa de ceras de polietileno con nanopartículas de TiO_2 definidas en las reivindicaciones 1 a 7, donde el agua está presente en un porcentaje en peso comprendido entre el 90% y el 99%
 - b) Aplicar una capa de recubrimiento en frío de la mezcla obtenida en la etapa a).

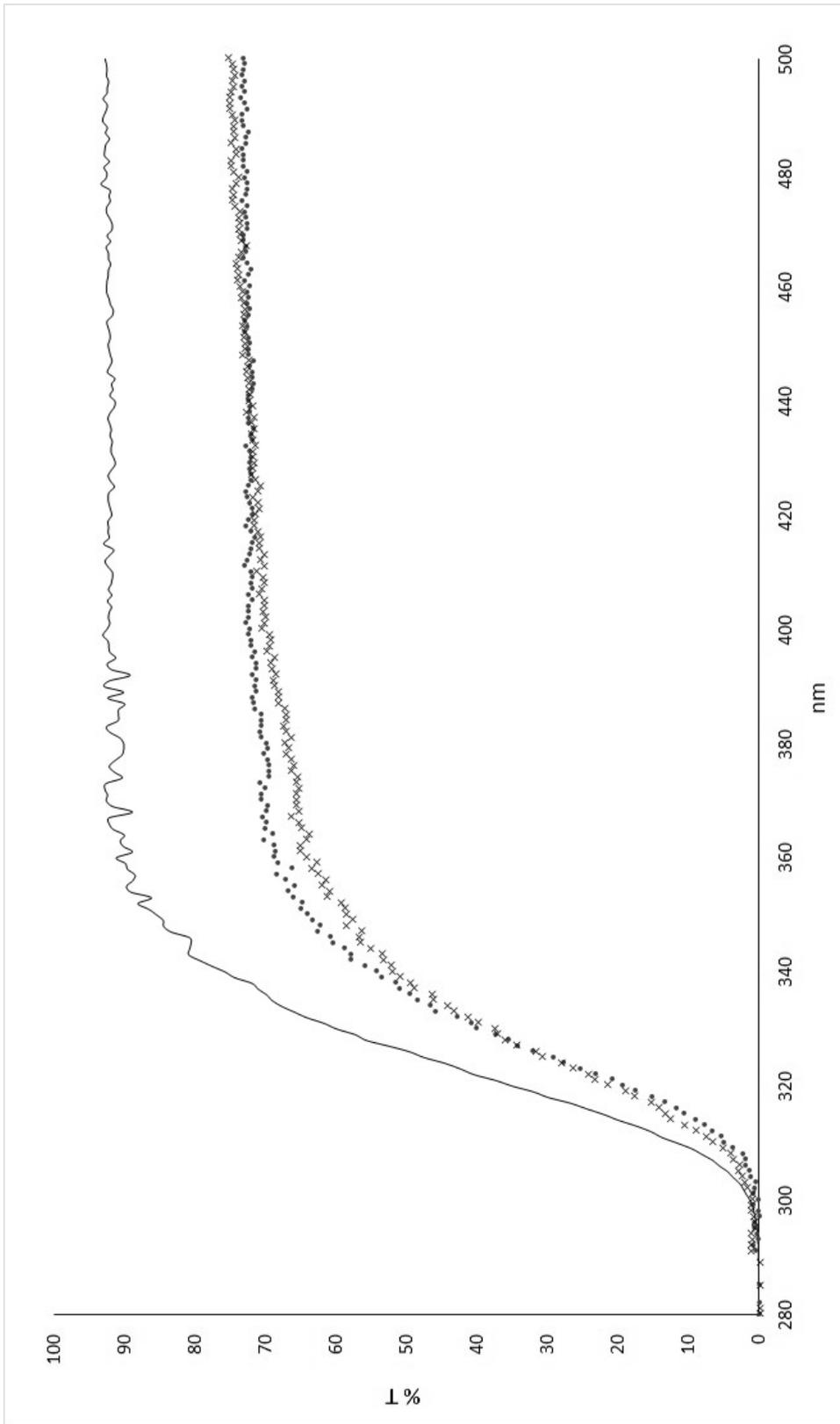


FIG. 1



- ②① N.º solicitud: 201830699
②② Fecha de presentación de la solicitud: 12.07.2018
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 2011256311 A1 (MATTOS JR LOUIS) 20/10/2011, párrafos [0007], [0012]-[0014], [0024], [0045].	1-8
A	US 2018105456 A1 (WANG ZHONGMING et al.) 19/04/2018, párrafo [0026]	1-8
A	EP 1553023 A1 (WONDER GOLD TECHNOLOGY CORP LT et al.) 13/07/2005, reivindicaciones 1, 7	1-8
A	US 2011155685 A1 (KUTILEK LUKE A et al.) 30/06/2011, párrafo [0004]	1-8

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 nº:

Fecha de realización del informe
28.02.2019

Examinador
M. C. Bautista Sanz

Página
1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B65D23/08 (2006.01)

B65D25/34 (2006.01)

C03C17/23 (2006.01)

C03C17/25 (2006.01)

C09D7/48 (2018.01)

C09D5/32 (2006.01)

B05B7/24 (2006.01)

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

B65D, C03C, C09D, B05B

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

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo