ITALIAN PATENT OFFICE

Document No.

102009901699865A1

Publication Date

20100803

Applicant

METALVUOTO S.P.A.

Title

LACCHE DA MACROMOLECOLE NATURALI AD EFFETTO BARRIERA AI GAS MODULABILE IN SITU E RELATIVI METODI DI PREPARAZIONE

Front page automatically generated by WIPO

BREVET
03.FEB 2009
MILAN

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING ITALO INCOLLINGO

DESCRIZIONE

MI2009 A 0 0 0 1 2 6

A corredo di una domanda di brevetto di Invenzione Industriale
dal Titolo: "Lacche da macromolecole naturali, ad effetto barriera ai gas, modulabile in situ, e relativi metodi di preparazione"

A nome di: Metalvuoto S.p.a. a Roncello (MI)

Inventori designati: Farris Stefano, Piergiovanni Luciano,
Ronchi Giovanni, Rocca Roberto, Introzzi Laura

*****

La presente invenzione si riferisce a lacche essenzialmente da macromolecole di origine naturale, aventi effetto barriera ai gas, modulabile in situ, destinate in particolare per il rivestimento di substrati plastici, in specie films e contenitori, per applicazioni che riguardano vari settori, in particolare quello dell'imballaggio alimentare e quello medicale. Più in particolare, il trovato concerne matrici naturali (gelatina, chitosano, chitina, pectina, glutine, caseina, zeina, proteine del siero del latte, carragenani, gomma di guar, gomma xantano, alginati, amido, cellulosa nelle sue varie forme) che possono essere associate a componenti inorganiche (alcossidi metallici) e polimeri di sintesi (polivinil alcool, polivinil acetato), per dare origine, attraverso un processo ben definito e controllato, a strutture ibride sotto forma di coatings trasparenti, caratterizzate dall'elevata capacità barriera nei confronti dei gas (ossigeno in particolare) ed unica adesione del coating medesimo al substrato plastico.

Stato della tecnica.

Quello della sicurezza è un tema di continua attualità, soprattutto in settori direttamente legati alla salute umana, quali l'alimentare e il medicale. In tal teso, sempre numerosi ed ingenti sono gli sforzi attuati al fine di migliorare le condizioni di igiene e sicurezza dei prodotti alimentari e dei prodotti medico-chirurgici. A tale scopo, il ruolo svolto dall'imballaggio primario, ovvero quello a diretto contatto col prodotto confezionato, risulta di primaria importanza, dovendo esplicare, oltre che quella di contenimento, la fondamentale funzione di protezione nei confronti di fattori esterni deleteri quali la contaminazione microbiologica, la

processo per l'ottenimento di un coating barriera ai gas sia a basse che alte condizioni igrometriche. In questo caso, il coating è costituito da una resina di alcool polivinilico, un alcoolato metallico ed un organosilano.

Nel brevetto US 2002/0197480 viene descritta una struttura laminata comprendente un film barriera ai gas ed un coating ibrido costituito da una resina di tipo polivinilico, un idrolizzato Si-alcossido e ossido di polietilene. Tale laminato presenta eccellenti proprietà di barriera ai gas anche ad elevate umidità relative.

Il brevetto giapponese JP 7126419 descrive invece una struttura laminata che presenta eccellenti proprietà di barriera ai gas ed al vapor d'acqua, resistente all'umidità ed al calore. Tale struttura, costituita da tre strati in successione, prevede l'uso di un polimero plastico come substrato, un alcossido di metallo (o suo idrolizzato) e cloruro di stagno, che nell'insieme originano una struttura ugualmente definibile ibrida per la presenza di una componente organica ed una inorganica.

Il brevetto giapponese JP 62295931 illustra i materiali ed il procedimento per la produzione di un coating inorganico dalle elevate proprietà di barriera ai gas, ottenuto da una soluzione acquosa o alcoolica di un alcossido di metallo depositato su resine termoplastiche quali PVC, PS, PP o PVA.

Nella pubblicazione di brevetto internazionale PCT/JP2004/017874 viene descritto un coating ibrido ottenuto utilizzando un alcossido di metallo ed un polimero di sintesi contenente gruppi carbossilati (-COO^-) parzialmente neutralizzati. Tale struttura ibrida presenta bassa permeabilità ai gas a prescindere dai valori di umidità relativa esterna, anche in seguito al processo di sterilizzazione (retort process).

Pur con molti meriti, i coatings barriera ai gas così come descritti in letteratura sono accumunati da due principali aspetti che, per talune applicazioni, rappresentano delle

limitazioni che ne determinano la mancanza di universalità:

- ottenimento attraverso l'uso esclusivo di polimeri di origine fossile ottenuti per via sintetica, talvolta insieme ad una componente inorganica rappresentata in larga misura da un alcossido di metallo;
- impossibilità di modulare il valore di barriera ai gas in risposta a definiti stimoli esterni (temperatura, pH del mezzo, umidità relativa); tutte le soluzioni prospettate, infatti, presentano eccellenti e costanti valori di barriera ai gas, a prescindere da condizioni esterne come l'umidità relativa, la temperatura, il contatto con sostanze grasse, lo stress meccanico. Tuttavia, per talune applicazioni, la presenza di una matrice completamente inerte risulta essere un enorme svantaggio.

Sommario dell'invenzione e breve descrizione dei disegni.

Primo scopo della presente invenzione è quello di provvedere coatings dalle proprietà barriera ai gas con caratteristiche sconosciute all'Arte Nota, e pertanto in grado di offrire dei vantaggi rispetto alle soluzioni attualmente presenti, sopperendo così alle limitazioni sopramenzionate.

Altro scopo è quello di provvedere specifici metodi di preparazione, particolarmente vantaggiosi dal punto di vista realizzativo ed economico.

Un ulteriore scopo è quello di provvedere specifiche applicazioni in grado di sfruttare appieno le proprietà funzionali del ritrovato, in specie nel campo dell'imballaggio alimentare e per il confezionamento dei dispositivi farmacologici/medicali.

Le caratteristiche più notevoli della presente invenzione sono recitate nelle rivendicazioni in calce, che si ritengono qui incorporate.

I diversi aspetti e vantaggi del trovato appariranno più chiaramente dalla descrizione seguente delle forme di realizzazione preferite, illustrate anche sulla base delle figure da 1 a 7, che sono diagrammi riassuntivi delle prestazioni vantaggiose dei prodotti e metodi secondo

l'invenzione. In particolare, la Figura 1 illustra il meccanismo alla base del quale si trova la possibilità di modulare in situ la proprietà di barriera ai gas del biocoating oggetto della presente invenzione. Le Figure 2-4, invece, evidenziano la proprietà di barriera all'ossigeno in termini di oxygen transmission rate (OTR) di tre differenti biomacromolecole utilizzate tal quali per l'ottenimento di biocoatings depositati su un film plastico di polipropilene avente spessore pari a 20 μm. La Figura 5, invece, illustra l'effetto dovuto all'aggiunta di una piccola quantità di alcool polivinilico sulla proprietà di barriera all'ossigeno (OTR) di un film di polipropilene laccato con un coating a base di pectina. Analogamente, la Figura 6 illustra l'effetto dovuto all'aggiunta di una piccola quantità di alcossido di metallo (TEOS) di formula $M^1(OR)^1$ (con M^1 = Si) sulla proprietà di barriera all'ossigeno (OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP 20 μm) laccato con un coating a base di chitosano. Nella Figura 7 è illustrato l'effetto sulle proprietà barriera di un film di polietilene tereftalato (PET) in seguito alla deposizione di un coating in cui le due componenti principali siano l'agente strutturante (alcool polivinilico, PVOH) ed un alcossido di metallo (TEOS) rinforzante, entrambi presenti in percentuale (8%) superiore rispetto alla biomacromolecola chitosano (1%).

Descrizione dettagliata dell'invenzione.

La presente invenzione fornisce nuovi metodi per l'ottenimento di coatings di origine naturale dalle innovative proprietà di barriera ai gas ed applicazioni su substrati di varia natura. Secondo un aspetto dell'invenzione, si ottiene ora una ottima adesione a vari substrati grazie alla scelta di specifiche macromolecole naturali appartenenti alle categorie delle proteine e dei polisaccaridi. Fra le proteine, il trovato prevede l'uso delle seguenti molecole: gelatina (suina, bovina o di pesce), glutine, caseina, proteine del siero del latte. Di preferenza, come proteina si impiega gelatina di origine suina (fig. 2). Fra i polisaccaridi, il trovato prevede

1. pectina, estratta da agrumi o mele, con grado di esterificazione (DE) compreso tra 7 e 75 e con grado di amidazione (DA) compreso tra 15 e 65;
2. chitosano, con grado di acetilazione compreso tra 0.70 e 0.95;
3. cellulosa e suoi derivati: carbossimetil-cellulosa (CMC), metil-cellulosa (MC), idrossipropil-cellulosa (HPC), idrossipropilmetil-cellulosa (HPMC);
4. alginati;
5. carragenani;
6. gomma di guar;
7. gomma xantano;

- come agente strutturante, si può eventualmente utilizzare l'alcool polivinilico, con grado di idrolisi compreso tra l'80% ed il 100%. Esso conferisce maggiore duttilità al coating;
- come agente rinforzante, l'alcossido di metallo rappresentato dalla formula $M^1(OR)^1$, dove M^1 indica un atomo scelto fra Si e Al e R^1 indica un gruppo alchile da selezionare fra etilico e metilico. Esso è in grado di conferire al coating una maggiore resistenza all'umidità, facendo pertanto in modo che la sua barriera ai gas risenta meno dei differenti valori di umidità relativa;
- come catalizzatore, è stato selezionato l'acido bicarbossilico ossalico $(COOH)_2$ che garantirà il primo step di idrolisi dell'agente rinforzante;
- come solvente della reazione si utilizzerà esclusivamente acqua distillata; questo aspetto risulta essere innovativo rispetto all'Arte Nota, in cui il solvente era sempre rappresentato da una miscela in cui l'acqua veniva sempre associata a solventi organici.

Secondo un altro aspetto dell'invenzione, la componente biodegradabile (proteina o

portare la proteina al suo punto isoelettrico, in corrispondenza del quale le cariche positive e quelle negative della molecola (anfotera) si equivalgono. In questo modo possono avvenire interazioni con altre molecole di carica opposta;

- la completa dissoluzione della matrice polisaccaridica, che avviene mediante trattamento termico per alcune biomacromolecole (es. pectine, alginati, carragenani), o attraverso regolazione del pH del mezzo (es., chitosano).

Il trattamento termico *sub 2)* assicura la completa dissoluzione dell'alcool polivinilico, attraverso rottura dei ponti idrogeno instauratisi tra i gruppi –OH della molecola.

Il trattamento *sub 3)* assicura la parziale idrolisi della componente rinforzante, garantendo la sostituzione dei gruppi alcossidi (–OR) con gruppi –OH.

Lo step *sub 4)* assicura l'interazione tra le varie matrici attraverso l'instaurarsi di forze intermolecolari, specialmente legami idrogeno.

Ottenuta la matrice di partenza (sol), il metodo secondo l'invenzione prevede la fase di deposizione della stessa sul substrato. In tal senso possono essere utilizzati diversi metodi, a seconda della matrice che si desidera rivestire e degli scopi che si intendono ottenere. Così, ad esempio, se il coating barriera ai gas deve funzionare da lacca applicata sulla superficie dei films plastici, la tecnica di deposizione preferenziale è la laccatura, che consente di depositare strati sottilissimi e perfettamente asciutti sui films plastici che verranno poi avvolti in bobine. In particolare, la bio-soluzione ottenuta e mantenuta in continua agitazione in capienti cisterne a temperatura controllata (25°C) viene trasferita in continuo all'interno di un recipiente a capacità ridotta (200 litri) attraverso un apposito sistema di pompe, dove viene mantenuta in agitazione e dal quale raggiunge una vasca rettangolare a cielo aperto, la cui capienza è di circa 20 litri. Un rullo metallico lungo circa un metro e provvisto di micro-incisioni superficiali, 'pesca' la lacca autoregolandone la quantità da depositare sul film che si

svolge da una bobina e viene fatto passare a contatto con il detto rullo, il quale deposita sul film plastico una specifica quantità di lacca. Il film laccato, a questo punto, deve essere fatto passare attraverso uno stretto spazio delimitato superiormente da lampade a raggi infrarossi, la cui azione è quella di favorire l'evaporazione del solvente dagli strati inferiori della lacca, quelli a diretto contatto con il film plastico. Infine, il film così laccato passa attraverso una lunga fenditura delimitata superiormente da piastre riscaldate a 90°C, per far evaporare completamente l'umidità residua. Si evitano così fenomeni di impaccamento del film in fase di riavvolgimento in bobina. La velocità di scorrimento del film sulla macchina è $\geq$ 150 m min^{-1}, che risulta essere superiore a quelle riportate nell'Arte Nota. A queste velocità l'asciugatura del coating (e quindi l'evaporazione del solvente) è garantita.

Se invece il biocoating dovesse essere applicato su superfici di diversa natura, si può ricorrere alla nebulizzazione. La deposizione della matrice può inoltre avvenire per semplice colatura dello stesso sulla superficie che si intende rivestire (ad esempio nel caso del rivestimento di superfici concave). La matrice biopolimerica oggetto dell'invenzione può trovare numerose applicazioni. Fra queste, quella preferita riguarda l'applicazione su imballaggi plastici destinati al settore del confezionamento alimentare e al settore del confezionamento di dispositivi farmaceutico-medicali, in sostituzione delle lacche sintetiche fino ad oggi utilizzate, ottenendo risultati sorprendenti ed eccellenti.

In particolare, l'aspetto piu' caratterizzante della presente invenzione è legato alla possibilità di ottenere, attraverso il metodo su descritto, matrici con proprietà di barriera ai gas modulabili *in situ*, ovvero che possono essere modificate una volta che il coatings è già stato depositato sul substrato plastico, grazie all'azione di fattori esogeni che agiscono da 'innesco', facendo si che la matrice, in seguito a modificazioni strutturali, possa essere permeata più o meno intensamente dalla specie gassosa. Nel caso specifico della presente invenzione, il

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

fattore esogeno prescelto per modulare la proprietà di barriera dei coatings è l'umidità dell'ambiente immediatamente circostante l'imballaggio plastico su cui il coating stesso è stato depositato. In accordo con il metodo precedentemente descritto, è possibile sviluppare coatings in grado di 'rispondere' in maniera più o meno intensa ai diversi valori di umidità relativa. In particolare, così come illustrato in Figura 1, all'aumentare dell'umidità relativa dell'ambiente esterno la struttura fisica del biocoating tende ad 'allargarsi' (fenomeno detto 'swelling'), con conseguente aumento dello spazio intermolecolare e del volume libero della matrice, che pertanto potrà più facilmente essere permeata da gas e vapori organici. Questo meccanismo garantisce la possibilità di modulare *in situ* (ovvero a partire dal biocoating già depositato sul substrato plastico) la permeabilità in funzione della specifica applicazione. In ogni caso, il suddetto coating è in grado di recuperare la struttura fisica (e quindi la performance in termini di barriera) originale una volta cessata l'azione del fattore esogeno (umidità). Agli estremi di questo ampio range di soluzioni troviamo coatings inerti fino a valori di umidità relativa molto elevati (80%) e coatings che 'rispondono' a partire da valori di umidità del 20%. Il tutto dipende strettamente dal tipo di biopolimero utilizzato, dalle quantità e dall'eventuale aggiunta delle componenti strutturante e rinforzante. In particolare, la preponderanza di gruppi idrofilici (-OH, COOH, NH_2) o idrofobici (-CH_3 o quelli degli amino acidi fenilalanina, valina, leucina, isoleucina e metionina) determinerà la maggiore o minore sensibilità all'umidità esterna. Il coating depositato, oltre a conferire nuove caratteristiche al film plastico in termini di barriera ai gas, ne ha esaltato delle altre, come le migliorate proprietà ottiche in termini di trasparenza, ad esempio. Inoltre, altra caratteristica del trovato è l'eccezionale adesione su tutti i substrati testati, anche ad elevati valori di umidità relativa. Aspetto, quest'ultimo, di fondamentale importanza al fine di ottenere un coating indelaminabile una volta accoppiato ad un secondo substrato (solitamente attraverso

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

l'uso di adesivi) per originare strutture laminate. Anche l'eccezionale adesione ai substrati è da attribuire ai biopolimeri utilizzati per l'ottenimento dei coatings secondo l'invenzione. In particolare, ciò è da attribuire alla polarità dei gruppi funzionali presenti lungo la catena delle biomacromolecole ed alla presenza di gruppi caricabili in funzione del pH del mezzo.

Esempi

Qui di seguito vengono riportati alcuni esempi relativi a specifiche soluzioni ottenute in accordo con la procedura descritta in precedenza ed utilizzando i materiali già citati. I coatings ottenuti sono stati depositati vantaggiosamente per laccatura su differenti substrati plastici comunemente utilizzati nel settore dell'imballaggio alimentare, farmaceutico e medicale. Sono state quindi eseguite le seguenti analisi:

- ***Spessore.*** Per la determinazione dello spessore del coating depositato sui films plastici si è applicata l'equazione che mette in relazione le tre grandezze: grammatura (G), densità (d) e spessore (L), ovvero:

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

da cui è possibile ricavare lo spessore: $L = G \cdot d^{-1}$

Determinando per differenza attraverso due successive pesate il valore di G (peso di 1 dm^2 di film con la lacca e senza lacca) e sapendo che, per la lacca in esame d = 1,05 gcm^{-3}, è facile risalire al valore di L. Per la determinazione dello spessore dei films e coatings applicati su superfici diverse dai films plastici, aventi spessori superiori a quelli della coating barriera, si è utilizzato un apposito micrometro (Dialmatic Digital Indicator, Maplewood, NJ, 07040) applicato in 5 punti diversi della superficie rivestita.

- ***Oxygen Transmission Rate (OTR).*** Per la valutazione della permeabilità all'ossigeno si è

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

ricorsi alla determinazione della OTR secondo la norma ASTM D1434-88 utilizzando uno specifico permeabilimetro (OPT 5000, Dansensor, Denmark). Le misurazioni sono state condotte in condizioni termo-igrometriche controllate (T = 23°C; RH gradient = 0%, 50%, 80%). I risultati, ottenuti da dieci repliche per ciascuna formulazione, sono stati espressi in ml m^{-2} $24h^{-1}$.

- ***Trasparenza.*** La trasparenza dei films plastici laccati con la matrice edibile è stata determinata secondo la norma ASTM D1746-88, mediante l'utilizzo di uno specifico spettrofotometro (Lambda 650-High performance-Perkin Elmer) dotato di sfera integratrice avente diametro interno pari a 150 mm. I valori sono stati espressi in percentuale (%) rispetto alla radiazione incidente.

Vengono qui di seguito descritti specifici esempi, attraverso i quali si vogliono enfatizzare le sorprendenti caratteristiche e proprietà della matrice barriera ai gas oggetto dell'invenzione. Negli esempi seguenti si fa riferimento a cinque differenti formulazioni (Tabella 1). I risultati riguardanti le prove di permeabilità (T = 23°C; UR = 0%) e di trasparenza sono invece riportati in Tabella 2.

Tabella 1. Composizione percentuale delle cinque differenti formulazioni riportate negli esempi.

	Formulazione					
Bio-molecola	1	2	3	4	5	6
Proteina	Gelatina (5%)	Non presente	Non presente	Non presente	Non presente	Non presente
Polisaccaride	Non presente	Pectina (5 0%)	Chitosano (5 0%)	Pectina (5.0%)	Chitosano (5.0%)	Chitosano (1 0%)
Strutturante (PVOH)	Non presente	Non presente	Non presente	0 1%	Non presente	8%
Rinforzante (TEOS)	Non presente	Non presente	Non presente	Non presente	1.0%	8%
Solvente	95 0%	95 0%	95 0%	94 9%	94.0%	83%
Totale	100%	100%	100%	100%	100%	100%

STUDIO TOR PATENT
DOTT. ING. ... INGOLLINGO

Tabella 2. Proprietà e caratteristiche delle sei formulazioni riportate nei precedenti esempi.

Proprietà / Caratteristica		
Formulazione	OTR* ($ml\ m^{-2}\ 24h^{-1}$)	Trasparenza (%)
1	54.2	90.0
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
Trasparenza OPP non laccato = 91%
Trasparenza PET non laccato = 82%

Esempio 1. Illustra le proprietà di barriera all'ossigeno di un coating totalmente ottenuto da gelatina quale biomacromolecola di partenza, avente spessore di 2.0 μm. Come si può osservare dalla Figura 2, la matrice proteica utilizzata, pur non avendo valori di barriera di partenza (0% UR) elevati, presenta una discreta resistenza al vapor d'acqua, stimata in termini di variazione % della OTR in seguito all'aumento del valore di umidità relativa all'interno della camera dello strumento (e quindi a contatto con il film laccato) durante l'analisi. La spiegazione risiede nella composizione molecolare della gelatina, la cui struttura primaria è caratterizzata anche dalla presenza di aminoacidi a carattere idrofobico (fenilalanina, valina, leucina, isoleucina e metionina). In tal senso, la selezione della materia prima di partenza rappresenta uno step fondamentale per determinare le proprietà di barriera finali del coating prodotto. Questa tipologia di coatings può trovare impiego in tutte quelle applicazioni che non richiedono in partenza una barriera totale all'ossigeno, o laddove l'aumento di permeabilità a tale gas, dovuto ad un incremento dell'umidità relativa ambientale, sia relativamente contenuto e comunque non irreversibile (come si può osservare dalla Figura 2, il coating è in grado di recuperare i valori di barriera originali una volta cessato l'effetto dell'umidità relativa). Il coating ottenuto, inoltre, non altera in alcun modo i valori di trasparenza del substrato plastico (OPP 20 μm).

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

Esempio 2. Illustra le proprietà di barriera all'ossigeno di un coating totalmente ottenuto da pectina quale biomacromolecola di partenza, avente spessore di 2.0 µm. Come si può osservare dalla Figura 3, tale biomacromolecola presenta in partenza proprietà di barriera all'ossigeno maggiori rispetto alla gelatina. Tuttavia, l'influenza dell'umidità relativa a contatto col coating risulta essere maggiormente apprezzabile, come dimostrato dalla variazione % dei valori di OTR ai tre diversi settaggi di UR selezionati. Un coating di questo tipo potrebbe essere applicato laddove sono richieste barriere totali all'ossigeno in presenza di condizioni ambientali esterne anidre. Un'altra applicazione potrebbe riguardare il confezionamento dei vegetali di quarta gamma, per i quali gli scambi di ossigeno ed anidride carbonica con l'ambiente esterno risultano fondamentali per il prolungamento della shelf-life di questa categoria di prodotti. In particolare, fino ad ora tali scambi vengono controllati attraverso soluzioni di packaging di tipo 'statico', ovvero che presentano valori di barriera ai gas costanti, a prescindere dalle condizioni igrometriche esterne. La possibilità di modulare *in situ* la permeabilità del packaging attraverso l'uso di un coating secondo l'invenzione rappresenterebbe una novità assoluta nel settore. Il coating, inizialmente barriera pressoché totale ad ossigeno ed anidride carbonica, garantirebbe una graduale e costante permeazione dei suddetti gas al decorrere del processo di respirazione del vegetale, grazie all'aumento del tenore in umidità all'interno della confezione proprio dovuto alla respirazione stessa. Anche il coating realizzato secondo tale esempio presenta eccellenti proprietà ottiche in termini di trasparenza alla radiazione visibile.

Esempio 3. Nel presente esempio si vogliono mettere in evidenza le caratteristiche in termini di barriera all'ossigeno di un ulteriore biomacromolecola, il chitosano. Come illustrato in Figura 3, i valori di OTR risultano in partenza essere intermedi rispetto a quelli di gelatina e pectina, così come la capacità di mantenere inalterata tale performance all'aumentare

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO BOLLINGO

dell'umidità relativa esterna. Una siffatta soluzione potrebbe ad esempio essere impiegata in ambito medicale, ovvero per la sterilizzazione di dispositivi medico-chirurgici attuata attraverso l'uso di ossido di etilene. In particolare, l'efficacia di tale trattamento dipende anche dal valore dell'umidità relativa presso il sito di sterilizzazione (solitamente autoclavi), valore che dovrebbe essere compreso tra il 40% ed il 60%. L'importanza dell'uso di un biocoating secondo l'invenzione deriverebbe dal fatto che esso favorirebbe la permeazione da del gas sterilizzante attraverso il substrato (plastico o meno) e la sua evacuazione una volta esplicata l'azione antimicrobica, e ciò grazie ai valori di umidità relativa registrati nell'ambiente di sterilizzazione. Terminato il processo, e quindi cessata l'azione dell'umidità, il coating recupererebbe la struttura iniziale e quindi le spiccate proprietà di barriera ai gas. Anche in tale caso l'applicazione del coating non determina il decadimento delle proprietà ottiche (in termini di trasparenza) del film che agisce da substrato.

Esempio 4. In questo esempio si desidera mettere in evidenza l'importante effetto derivante dall'aggiunta di una piccola quantità (ad esempio 0.1 wt%) di alcool polivinilico (PVOH) quale agente strutturante all'interno della formulazione come descritta nell'Esempio 2, in cui la biomacromolecola utilizzata risultava essere la pectina. Come si può osservare dalla Figura 5, l'aggiunta della matrice di sintesi favorisce l'ottenimento di un coating che conferisce al film plastico su cui è stato depositato (polipropilene orientato, OPP - 20 μm) proprietà di barriera all'ossigeno più performanti in corrispondenza di valori di umidità dell'80%. Tuttavia, a tali valori è ancora possibile favorire la permeazione del gas in esame, che viene però nuovamente preclusa una volta ripristinato l'ambiente in condizioni anidre. La trasparenza del film laccato risulta anche in questo esempio eccellente.

Esempio 5. La Figura 6 evidenzia l'effetto dell'aggiunta dell'alcossido di metallo (TEOS) in piccola quantità (1.0%) sulla proprietà di barriera all'ossigeno (espressa come oxygen

STUDIO TORTA PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

transmission rate, OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP) spesso 20 μm, laccato con un coating di origine naturale ottenuto utilizzando come biomacromolecola il chitosano. Risulta evidente come l'agente rinforzante migliori la resistenza all'umidità del biocoating, garantendo al packaging in esame migliori performance in termini di permeazione dell'ossigeno anche a valori di umidità relativa esterna elevati, diversamente da quanto riportato nell'Esempio 3. Trasparenza ottima.

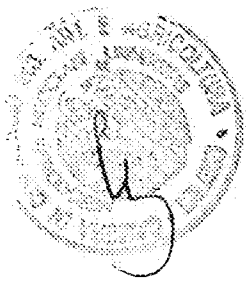
Esempio 6. Con tale esempio, infine, si vuole mettere in evidenza la possibilità di ottenere strutture ibride (cioè ottenute da componenti naturali, di sintesi e inorganiche) completamente inerti nei confronti dell'umidità relativa esterna al packaging. In particolare, le due componenti principali utilizzate per l'ottenimento del suddetto coating sono state l'agente strutturante (alcool polivinilico, PVOH) ed un alcossido di metallo (TEOS), entrambi presenti in percentuale (8%) superiore rispetto alla biomacromolecola chitosano (1%). Nella Figura 7 è illustrato l'effetto del coating sulle proprietà barriera di un film di polietilene tereftalato (PET 12 μm). Come si può osservare, la conseguenza immediata è rappresentata dal raggiungimento di una barriera totale fino al 50% di umidità relativa. Tale valore risulta essere estremamente basso anche per valori di umidità più elevati (80%). Un'applicazione di tale tipologia di coating potrebbe riguardare tutti quegli alimenti per cui è richiesta una barriera molto elevata ai gas (vedi ossigeno) anche a condizioni igrometriche estreme, ovvero quelle che potrebbero incontrarsi nei comuni banchi frigo presenti nei punti vendita della grande distribuzione organizzata. Nonostante la struttura del coating sia in questo caso più complessa per la presenza di tre diverse componenti, la trasparenza della struttura finale non risulta minimamente inficiata.

Anche se il trovato è stato descritto con riferimento a forme di realizzazione particolari o preferite, esso va inteso come non limitato a dette forme, ma come pur sempre suscettibile di

tutte quelle varianti, modifiche, estensioni e simili, che per essere a portata di mano del tecnico medio del ramo ricadono naturalmente nell'ambito della presente invenzione.

Per la Richiedente: METALVUOTO S.p.A.

Il Mandatario: Dr. Ing. Italo Incollingo



MI2009 A 0 0 0 1 2 6

STUDIO TORTA PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

BREVETTI

03. FEB 2009

MILANO

RIVENDICAZIONI

MI2008 A 0 0 0 1 2 6

1) Lacche da composizioni essenzialmente a base di macromolecole naturali, aventi effetto barriera ai gas, caratterizzate da effetto barriera modulabile in situ, in particolare in funzione dell'umidità relativa dell'ambiente esterno.

2) Lacche secondo la rivendicazione 1, in cui dette macromolecole naturali sono scelte dal gruppo consistente di gelatina, chitosano, chitina, pectina, glutine, caseina, zeina, proteine del siero del latte, carragenani, gomma di guar, gomma xantano, alginati, amido, cellulosa nelle sue varie forme.

3) Lacche secondo la rivendicazione 1, in cui la composizione a base di macromolecole naturali contiene altresì componenti inorganici e/o di sintesi scelti dal gruppo consistente di: - alcossidi metallici; - polimeri vinilici; - catalizzatore; e - solvente.

4) Lacche secondo la rivendicazione 3, in cui gli alcossidi metallici hanno formula

$$M^1 (OR^1)$$

dove M^1 indica un atomo scelto tra silicio e alluminio, R^1 essendo un gruppo alchilico in particolare metilico o etilico.

5) Lacche secondo la rivendicazione 3, in cui il polimero vinilico è alcool polivinilico con gradi di idrolisi tra 80 e 100%, o acetato di polivinile.

6) Lacche secondo la rivendicazione 3, in cui il catalizzatore è l'acido bicarbossilico ossalico $(COOH)_2$ in concentrazione molare compresa tra 0.001 e 0.1.

7) Lacche secondo la rivendicazione 3, in cui il solvente è acqua.

8) Lacche secondo almeno una delle rivendicazioni precedenti, in cui nel caso di impiego come macromolecole naturali biodegradabili, di proteina e/o di polisaccaridi, la componente biodegradabile è compresa tra 0.1% e 20% calcolata sul peso della soluzione di partenza allorchè si usa un solo componente mentre nel caso di impiego simultaneo, la quantità del polisaccaride (y) è funzione della proteina cioè $y = f(x_{prot.})$, in particolare

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

9) Lacche secondo le rivendicazioni 1 e 8, in cui la quantità di polimero vinilico (agente strutturante) è compresa tra 0.1 e 20% della soluzione acquosa, e il rapporto molare tra alcossi di metallo e solvente è compreso tra 1:1 e 1:7.2.

10) Metodo per la preparazione di lacche secondo le rivendicazioni precedenti, caratterizzato dalle fasi in cui:

a) si prepara una soluzione acquosa del componente naturale,

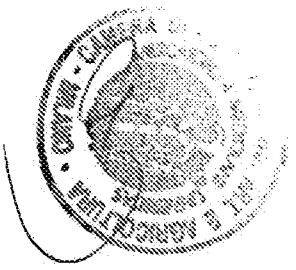
b) si prepara una soluzione acquosa del polimero vinilico,

c) si prepara una soluzione acidulata dell'alcossi di metallo (agente rinforzante),

d) si uniscono le soluzioni a) – c) combinando dapprima a) e b), lasciate a contatto per almeno un'ora dopodiché si aggiunge la soluzione c) alla soluzione a) + b) così ottenuta e si ottiene una lacca in soluzione applicabile direttamente ad un supporto preferibilmente di polimeri sintetici.

Per la Richiedente: METALVUOTO S.p.A.

Il Mandatario: Dr. Ing. Italo Incolingo



Claims

1) Lakes from compositions based on natural macromolecules having gas barrier effect, characterized in that said gas barrier effect is in-situ- modulated in particular as a function of the relative humidity in the exterior ambient.
2) Lakes according to claim 1, wherein said natural macromolecules are selected from the group consisting of gelatin, chitosan, chitin, pectine, gluten, casein, zeine, whey proteins, carrageenan, guar gum, starch, cellulose.
3) Lakes according to claim 1, wherein the composition based on natural macromolecules contains also inorganic and/or synthetic components selected from the group consisting of: - alcoxides; - vinyl polymers; - catalysts; and – solvent.
4) Lakes according to claim 3, in which said metal alcoxides have the formula

$$M^1 (OR^1)$$

wherein M^1 indicates a metal selected between silicon and aluminum, R^1 being an alkyl group in particular a methyl or ethyl group.
5) Lakes according to claim 3, in which the vinyl polymer is polyvinyl alcohol with hydrolysis degree between 80 and 100%, or polyvinyl acetate.
6) Lakes according to claim 3, in which said catalyst is oxalic acid $(COOH)_2$, in a molar concentration of from 0.001 to 0.1.
7) Lakes according to claim 3, in which the solvent is water.
8) Lakes according to at least one of the above claims in which, in the case of use as natural bio-degradable macromolecule of proteins and/or polysaccharides, the biodegradable component is comprised between 0.1% and 20% by w. on the starting solution weight, if only one component is used, whereas, in case of a contemporaneous use of two components, the amount of the polysaccharide (y) is a function of the protein i.e. $y = f(x_{prot.})$, in particular

$$y = f(x_{prot.}) = \frac{\sqrt{x}}{2} \pm 0.2\%$$

9) Lakes according to claims 1 and 8, in which the quantity of the vinyl polymer is comprised between 0.1 and 20% of the water solution and the molar ratio of the metal alcoxide and solvent is comprised between 1:1 and 1:7.2.

10) Method for the preparation of the lakes according to the above claims, characterized by the steps in which:

a) a water solution of said natural macromolecules is prepared,

b) an aqueous solution of said vinyl polymers is prepared,

c) an acidulated solution of said metal alcoxide is prepared,

d) solutions a) – c) are united by firstly combining a) and b) and maintaining their contact for at least one hour, thereafter solution c) is added to the so obtained solution a) + c) and a lake solution is obtained which can be directly applied to a substrate, preferably of synthetic polymers.

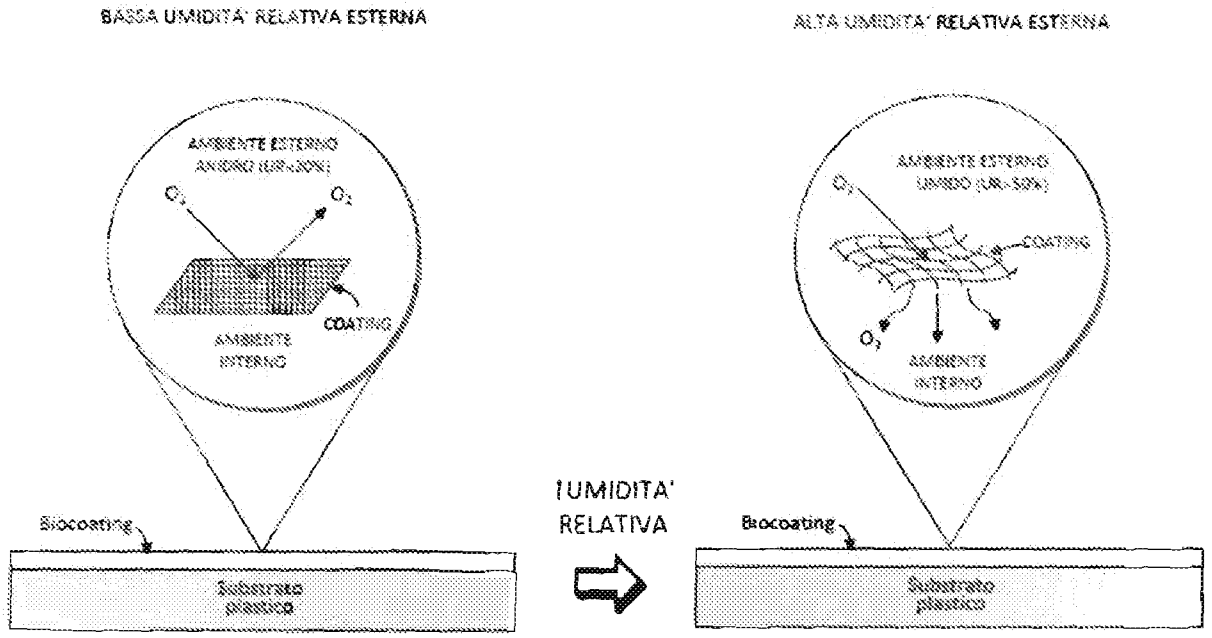


Fig. 1. (Schematica rappresentazione relativa all'effetto dell'umidità relativa esterna sulle proprietà di barriera del biocoating secondo l'invenzione.)

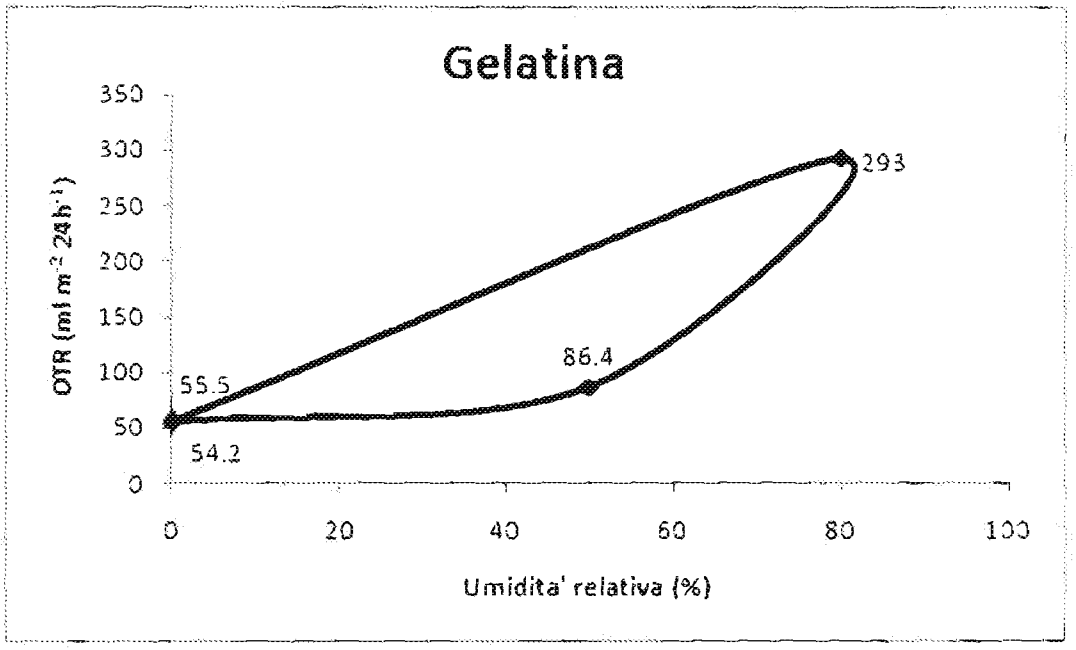


Fig. 2 (Valori di Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP 20µm) laccato con un biocoating di gelatina (2.0 µm) a diversi valori di umidità relativa (0%-50%-70%-0%). OTR OPP non laccato = 1800 ml m^{-2} 24h^{-1})

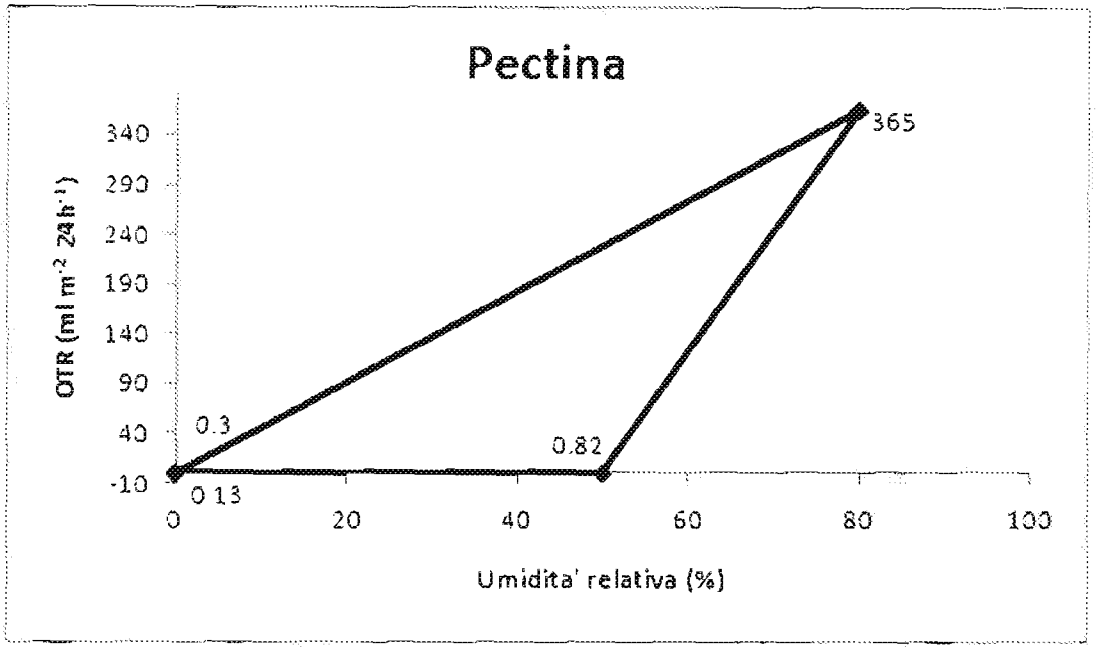


Fig. 3 *(Valori di Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP 20µm) laccato con un biocoating di pectina (2.0 µm) a diversi valori di umidità relativa (0%-50%-70%-0%). OTR OPP non laccato = 1800 ml m^{-2} $24h^{-1}$)*

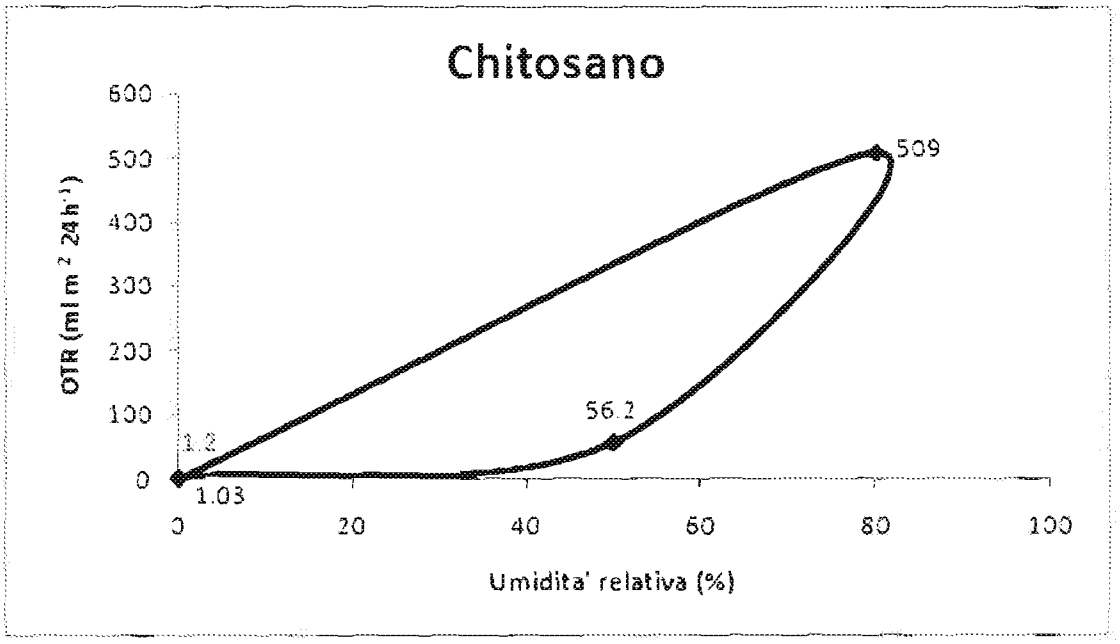


Fig. 4 *(Valori di Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP 20µm) laccato con un biocoating di chitosano (2.0 µm) a diversi valori di umidità relativa (0%-50%-70%-0%). OTR OPP non laccato = 1800 ml m^{-2} $24h^{-1}$)*

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

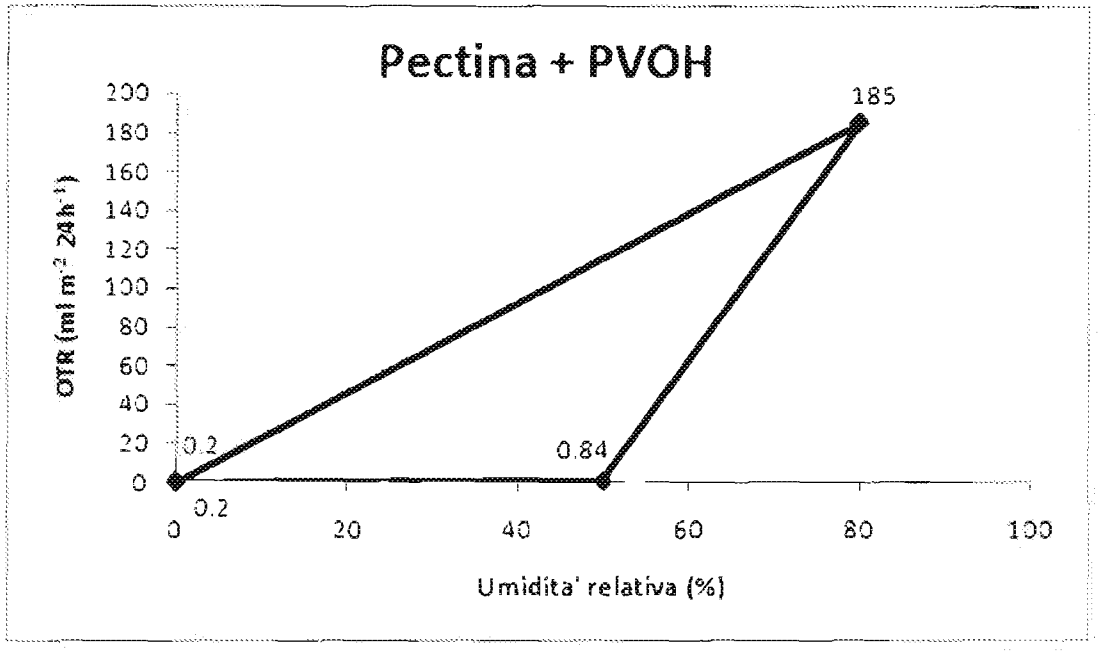


Fig. 5 *(Valori di Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP 20µm)* laccato con un biocoating di pectina e PVOH (2.0 µm) a diversi valori di umidità relativa (0%-50%-70%-0%). OTR OPP non laccato = 1800 ml m^{-2} $24h^{-1}$)

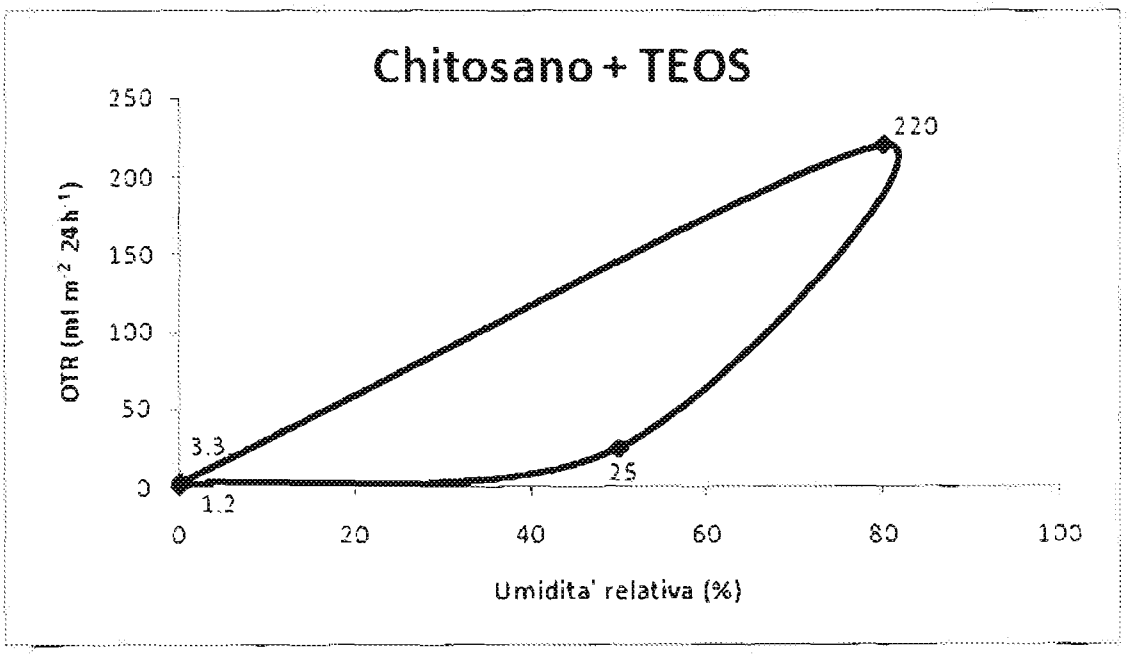


Fig. 6 (Valori di Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di polipropilene orientato (OPP 20µm) laccato con un biocoating di chitosano e TEOS (2.0 µm) a diversi valori di umidità relativa (0%-50%-70%-0%). OTR OPP non laccato = 1800 ml m^{-2} $24h^{-1}$)

STUDIO TOP PATENT
DOTT. ING. ITALO INCOLLINGO

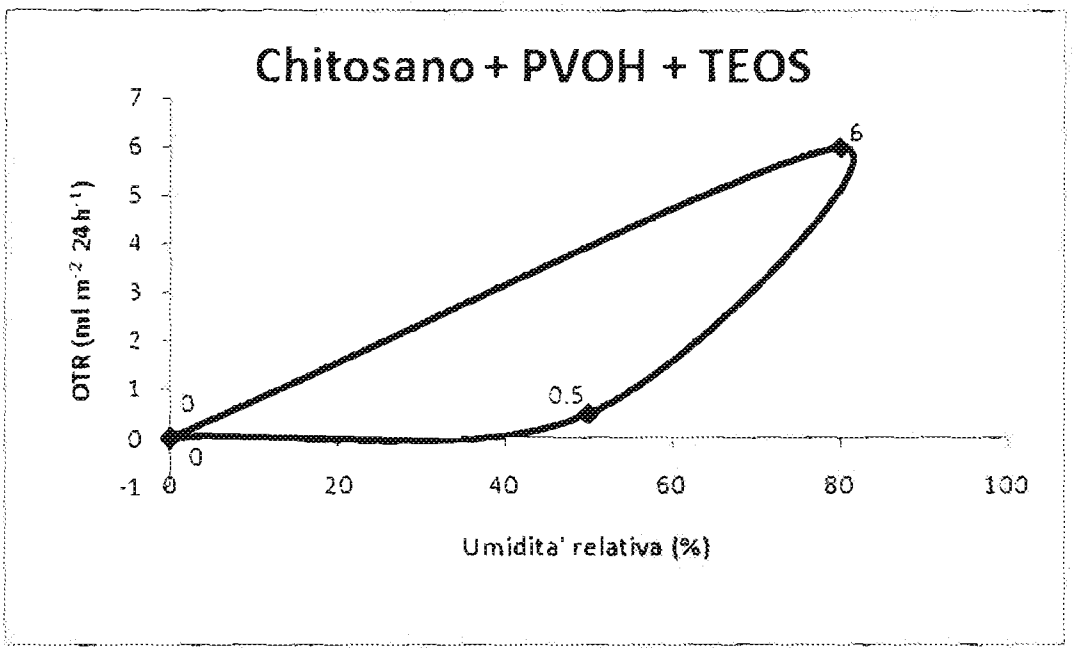


Fig. 7 (Valori di Oxygen Transmission Rate (OTR) di un film di polietilene tereftalato (PET 12 µm) laccato con un biocoating (2.0 µm) di chitosano, PVOH e TEOS a diversi valori di umidità relativa (0%-50%-70%-0%).
OTR PET non laccato = 140 ml m^{-2} $24h^{-1}$)

MI2009 A 0 0 0 1 2 6