



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 315 352**

51 Int. Cl.:
G01N 15/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **02711556 .7**

96 Fecha de presentación : **18.01.2002**

97 Número de publicación de la solicitud: **1468269**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.10.2004**

54

Título: **Método y dispositivo que permite determinar la penetración de sustancias gaseosas a través de una membrana.**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2009

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2009

73

Titular/es: **Difftech AS.**
Frederik A. Dahls vei 20
1432 ÅS, NO

72

Inventor/es: **Larsen, Hanne y**
Kohler, Achim

74

Agente: **Ponti Sales, Adelaida**

ES 2 315 352 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).

ES 2 315 352 T3

DESCRIPCIÓN

Método y dispositivo que permite determinar la penetración de sustancias gaseosas a través de una membrana.

5 Esta invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo para medir la penetración de gases a través de un material de embalaje. Más específicamente, se refiere a un procedimiento para predecir la velocidad de transmisión de una sustancia gaseosa a través de las paredes de un embalaje en función del tiempo a partir de un número limitado de concentraciones medidas de la sustancia gaseosa en el interior del embalaje. Aún más específicamente, la invención se refiere a un procedimiento y a un dispositivo que es eficaz, versátil y relativamente económico para comprobar las velocidades de transmisión de oxígeno en embalajes empleados por ejemplo en las industrias alimentaria y farmacéutica.

Antecedentes

15 Aproximadamente un 80% de todos los productos de alimentación son sensibles a la pérdida o absorción de vapor de agua, sabores, y olores. Por lo tanto, estos productos de alimentación deben ser almacenados en un ambiente protegido de uno o más de estos gases. Especialmente, el oxígeno puede plantear un problema serio puesto que es sabido que la penetración de oxígeno en embalajes de alimentación es perjudicial para el sabor, la textura, el color, la nutrición, y/o a la fecha de caducidad de los alimentos. El oxígeno está implicado en muchas reacciones que afectan a la fecha de caducidad de los alimentos, por ejemplo al crecimiento de microbios, cambios de color en carnes frescas y curadas, oxidación de lípidos y el carácter rancio resultante, y el envejecimiento de la fruta y de la verdura. Por lo tanto, la fecha de caducidad de varios alimentos está determinada por la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) del material empleado para embalar los alimentos, especialmente durante el almacenamiento a largo plazo.

25 Se estima que en 1991, más de 10.000 nuevos productos de alimentación fueron introducidos solo en los EEUU, un mercado en el que las ventas totales alcanzaron miles de millones de dólares anuales. Los productos de alimentación se suelen vender en pequeñas unidades que son a menudo embaladas individualmente. Por lo tanto, el coste del material de embalaje se vuelve un factor de competitividad vital, y es cada vez más importante encontrar materiales con un óptimo balance entre el precio y las propiedades de aislamiento contra estos gases.

30 Este reto se ha traducido en un aumento de embalajes de aislamiento en la industria alimentaria, puesto que proporcionan una manera práctica y económica de embalar productos de alimentación y ofrecer al mismo tiempo una buena protección contra los gases perjudiciales del aire ambiente. El sector "plástico de barrera" del mercado de embalajes para alimentación es el de crecimiento más rápido, y hay una actividad a nivel mundial para lograr nuevos y mejorados materiales de barrera de plástico para el embalaje de alimentos, que puedan ofrecer una mejor protección contra la penetración de gas y una mayor fecha de caducidad para una amplia gama de productos.

35 Como consecuencia, hay un crecimiento espectacular del número y tipos de embalajes con barrera de plástico disponibles para los diseñadores de embalajes. Por lo tanto, el reto es el de cuantificar la demanda de alimentos a empacar, y encontrar el material de barrera adecuado para cada aplicación particular. Por lo tanto, hay una demanda creciente para someter a prueba las propiedades de barrera de los materiales de embalaje, especialmente con respecto a la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR).

Antecedentes

45 Normalmente, en los métodos comerciales de prueba de embalajes para alimentos, se emplea actualmente un procedimiento isostático aprobado por la ASTM con una celda de permeación dinámica (sistema de gas circulante) con un detector coulométrico específico sensible al oxígeno. En este procedimiento, la penetración de oxígeno se determina haciendo pasar una corriente de gas con un contenido conocido de oxígeno preestablecido por un lado de una hoja de embalaje y un gas sin oxígeno por el otro lado y midiendo el contenido de oxígeno en esta última corriente de gas tras pasar por el material de embalaje. El procedimiento precisa de unas condiciones normalizadas para dar resultados comparables, y se realiza normalmente a 23°C con un 0,50 ó 0,75% de humedad relativa. También, puesto que el procedimiento mide la penetración de oxígeno real en tiempo real a través del material de barrera, el sensor de oxígeno debe necesariamente ser capaz de detectar concentraciones muy diluidas de oxígeno. Como consecuencia, el detector se sobresatura y puede quedar dañado si se expone a mayores concentraciones de oxígeno tales como por ejemplo la del aire ambiente. Al emplear el procedimiento, se tiene que tener cuidado con no sobreexponer el sensor de oxígeno. Por lo tanto, el procedimiento convencional es engorroso, costoso, y tiene una capacidad limitada por lo que suele restringirse a la verificación de materiales de embalaje en condiciones de temperatura y humedad no realistas.

60 Es sabido que tanto la temperatura como la humedad del aire afectan a la penetración de oxígeno a través de materiales de barrera [1]. También, convertir un material plano en un embalaje suele cambiar la permeación debido a efectos tales como el estiramiento, el termosoldado, y los eventuales defectos que se crean durante el proceso de conversión [1]. Además, del artículo de Carina Flodin y otros citado en la página 13 se conoce un procedimiento en el que un gas no inerte se inyecta en un embalaje para compensar la extracción de una muestra de gas. Por lo tanto, hay una necesidad de un procedimiento eficaz y fiable que permita determinar las velocidades de transmisión de oxígeno en embalajes cerrados en función del tiempo bajo unas temperaturas, de presión barométrica, y de humedad relativa de uso esperadas.

Objetivo de la invención

El principal objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento y un dispositivo para determinar la velocidad de transmisión de una sustancia gaseosa en un embalaje en función del tiempo.

Otro objetivo de esta invención es proporcionar un procedimiento y un dispositivo para determinar la velocidad de transmisión de oxígeno en embalajes bajo condiciones de uso de temperatura, presión barométrica, y humedad relativa realistas que se pueden esperar para una gran variedad de, por ejemplo, productos de alimentación o farmacéuticos.

Descripción de la invención

Los objetivos de la invención se pueden obtener con lo descrito en las reivindicaciones adjuntas y en la siguiente descripción de la invención.

La siguiente descripción de la invención se orientará al caso específico de determinar la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) en un embalaje para alimentos. Sin embargo, debe entenderse que el concepto inventivo es de naturaleza general y se puede emplear para determinar las velocidades de penetración de cualquier sustancia gaseosa en cualquier embalaje, independientemente de los materiales o dimensiones implicados.

El marco teórico que forma la base del procedimiento de la invención está desarrollado y está minuciosamente descrito en un artículo escrito por los inventores [2], y el artículo se adjunta en su totalidad como referencia. Aquí solamente se dará un breve resumen de este:

En el caso de la determinación de las velocidades de transmisión de oxígeno en un embalaje para alimentos, se tiene que la presión de oxígeno parcial en el interior del embalaje en función del tiempo puede darse en general como:

$$\frac{dp}{dt} = -\kappa(p - p_0) \quad (1)$$

Donde κ está determinada por:

$$\kappa = D \cdot S \cdot \frac{A}{V \cdot L} \cdot k \cdot T \quad (2)$$

Aquí, p_0 es la presión parcial de oxígeno en el aire ambiente, p es la presión parcial de oxígeno en el interior del embalaje, t es el tiempo, D es la constante de difusión, S es el coeficiente de solubilidad, A es la superficie del embalaje, V es el volumen del embalaje, L es el espesor del material de barrera, T es la temperatura del gas en el embalaje, y k es la constante de Boltzmann. Se asume lo siguiente: La ley de Henry es válida para describir la absorción de oxígeno en la superficie exterior (la que está frente al aire ambiente) y la superficie interior (la que está orientada hacia el interior del embalaje) del material de embalaje, la ley de Fick de la difusión describe la difusión a través de la masa del material, y la presión parcial de oxígeno en el interior del embalaje está gobernada por la ley de los gases ideales.

Así, integrando la ecuación (1) a partir de un punto de referencia (p_1, t_1) a un punto ($p(t), t$), se obtiene la presión parcial de oxígeno dentro del embalaje en función del tiempo:

$$p(t) = p_0 + (p_1 - p_0) e^{-\kappa(t-t_1)} \quad (3)$$

donde p_1 es la presión parcial de oxígeno en el embalaje medida en el instante t_1 . Hay que notar que la ecuación (3) se puede emplear para determinar κ solamente a partir de dos medidas de la presión parcial de oxígeno dentro del embalaje, puesto que al aplicar la ecuación (3) para dos medidas diferentes se obtiene que:

$$\kappa = \frac{1}{(t_1 - t_2)} \ln \left(\frac{(p_2 - p_0)}{(p_1 - p_0)} \right) \quad (4)$$

donde p_2 es la presión parcial de oxígeno en el instante t_2 . Por lo tanto κ se puede determinar sin conocer las características del material y dimensionales del embalaje. Esto permite determinar el producto de la constante de difusión, a menudo desconocida, y el coeficiente de solubilidad para el material de embalaje, puesto que las otras constantes y variables en la ecuación (2) se pueden medir/determinar directamente.

Sin embargo, en el campo de los materiales para el embalaje de alimentos, es habitual operar con la velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) como medida de la penetración de oxígeno en el embalaje en lugar de la concentración de oxígeno obtenida que es el resultado de la ecuación (3). La OTR se suele expresar como dV_{Oxygen}/dt , donde el volumen de oxígeno V_{Oxygen} se refiere a la presión de la atmósfera estándar. Así, derivando la ecuación (3) en el tiempo y empleando la ley de los gases ideales para sustituir dp/dt con dV_{Oxygen}/dt , la velocidad de transmisión de oxígeno se puede dar como:

$$\frac{dV_{\text{Oxygen}}}{dt} = \frac{V\kappa}{P_{\text{atm}}} (p_0 - p_1) e^{-\kappa(t-t_1)} \quad (5)$$

Hay que notar que las ecuaciones 4 y 5 (o sus equivalentes, las ecuaciones 3 y 4) constituyen una herramienta especialmente práctica para predecir la penetración de oxígeno en embalajes de alimentación en función del tiempo, puesto que todo lo que necesita como entrada son las dos medidas de la concentración de oxígeno real en el gas dentro del embalaje en dos instantes de tiempo diferentes y el volumen del embalaje. También, puesto que la ecuación 3 es una expresión teórica general de la presión parcial de oxígeno dentro del embalaje (o flujo volumétrico de oxígeno en el embalaje, Ecuación 5) debido a la difusión a través de las paredes del embalaje que se basa en fenómenos físicos fundamentales implicados cuando las moléculas de oxígeno se difunden a través de un material, proporcionará una predicción robusta y fiable válida para prácticamente cualquier condición ambiental que el embalaje se pueda encontrar siempre que las condiciones ambientales sean esencialmente estables durante las medidas. Esta es una gran ventaja puesto que las expresiones relativas a la difusión de masa precisarán normalmente del conocimiento de coeficientes característicos tales como la constante de difusión. Pero normalmente la constante de difusión depende mucho de las características del material de embalaje en cuestión y las condiciones externas tales como la temperatura, la humedad del aire etc., de modo que en la práctica, la constante de difusión es muy difícil de obtener. Por lo tanto, puesto que la ecuación 3 (o ecuación 5) está relacionada con la realidad con solamente dos medidas de la fácilmente accesible presión parcial de oxígeno dentro del embalaje, el procedimiento de la invención se vuelve una manera práctica y robusta para predecir la concentración de oxígeno en función del tiempo que puede ser realizada en casi cualquier condición. Estas incluyen incluso embalajes a temperaturas por debajo de 0°C.

Tal como se ha mencionado, los procedimientos consolidados en el mercado para medir la OTR medirán normalmente la penetración de oxígeno a través del material de barrera en el caso en el que uno de los lados del material haga frente a una corriente de gas con un contenido de oxígeno constante y el otro lado haga frente a un gas libre de oxígeno. Por lo tanto, la fuerza de empuje para el proceso de difusión es siempre máxima en el procedimiento convencional, en contraste con el procedimiento de la invención en el que el proceso de difusión se enfrenta a una concentración de oxígeno creciente dentro del embalaje lo cual resulta en una reducción correspondiente de la fuerza de empuje. Para poder comparar valores de la OTR tal como se determinan mediante el procedimiento de la invención con valores convencionales, y que son los estándar en el campo de los embalajes para alimentos, se deberían utilizar los valores para el periodo inicial cuando no hay concentración de oxígeno en el interior del embalaje y el oxígeno en el aire ambiente es expuesto a una fuerza de empuje máxima para penetrar en el material de barrera. Es decir, se debería comparar la OTR como la determinada en el instante t_0 cuando la presión parcial del oxígeno dentro del embalaje es cero. El instante t_0 se puede hallar poniendo $t_1=t_0$ y $p(t_0)=0$ en la ecuación (3):

$$t_0 = t_1 - \frac{1}{\kappa} \ln\left(\frac{p_0}{p_0 - p_1}\right) \quad (6)$$

Al introducir t_0 en la ecuación (5), la velocidad de transmisión de oxígeno en el instante cero se puede dar como:

$$\left. \frac{dV_{\text{Oxygen}}}{dt} \right|_{t=t_0} = \frac{p_0 V \kappa}{P_{\text{atm}}} \quad (7)$$

En embalajes para alimentos en los que el alimento consume todo el oxígeno que entra en el embalaje (debido a reacciones con los alimentos, por ejemplo el crecimiento de microbios, cambios de color en carnes frescas y curadas, oxidación de lípidos y consecuente carácter rancio, y envejecimiento de frutas y verduras), es la velocidad de trans-

ES 2 315 352 T3

misión de oxígeno en el instante cero tal como se establece en la ecuación (7) la expresión correcta puesto que no se constituirá una presión parcial de oxígeno significativa en el gas dentro del embalaje.

5 El procedimiento de la invención se basa en explotar las expresiones teóricas para predecir la OTR en un embalaje. Es decir, el procedimiento de la invención se puede resumir tal como se expone a continuación:

- determinar el volumen interno del embalaje,
- 10 - limpiar el embalaje con cantidades suficientes de gas inerte para asegurar que el interior del embalaje queda prácticamente libre de la sustancia gaseosa en cuestión,
- permitir que el embalaje quede expuesto a aire/gas ambiente durante un primer periodo de tiempo en condiciones prácticamente estables, y medir la primera concentración de la sustancia gaseosa dentro del embalaje al final de este primer periodo,
- 15 - permitir que el embalaje quede expuesto al aire ambiente durante un segundo periodo de tiempo bajo las mismas condiciones estables ambientales que durante el primer periodo, y medir la segunda concentración de la sustancia gaseosa dentro del embalaje al final de este segundo periodo,
- 20 - emplear las medidas primera y segunda de las concentraciones de gas en una o varias de las ecuaciones. (3-7) para predecir la velocidad de penetración de la sustancia gaseosa en el embalaje en función del tiempo.

El procedimiento de la invención tiene una ventaja sobre los procedimientos del estado de la técnica puesto que suministra la velocidad de penetración de una sustancia gaseosa en un embalaje para todos los periodos de tiempo, independientemente de las condiciones ambientales siempre que sean bastante estables durante las medidas. Los procedimientos convencionales para medir la OTR se limitan a condiciones estandarizadas que simulan un embalaje libre de oxígeno (fuerza de empuje máxima alcanzable en el proceso de difusión). El procedimiento de la invención se puede aplicar a cualquier tipo de embalaje para alimentos en cualquier condición que se pueda encontrar, incluyendo temperaturas por debajo de 0°C. También hay que destacar que el procedimiento de la invención no precisa que el interior del embalaje al principio del primer periodo esté totalmente libre de la sustancia gaseosa. Lo único necesario es que la concentración dentro del embalaje sea suficientemente baja comparada con la concentración fuera del embalaje para que se dé un proceso de difusión. En la práctica, esto significa que el interior debería tener un contenido bastante bajo de la sustancia gaseosa al principio de las medidas, y esto facilita considerablemente llevar a cabo en la práctica el procedimiento de la invención puesto que una eliminación total de una sustancia gaseosa es difícil de alcanzar.

35 En general, se tiene que un proceso de difusión a través de un material de barrera es inicialmente inestable, y el tiempo transitorio de establecimiento de las condiciones estables depende del material. Por lo tanto, se debería asegurar que se establecen condiciones estables antes de realizar la primera determinación de la concentración de oxígeno dentro del embalaje. Para el procedimiento isostático convencional y establecido comercialmente, se ha desarrollado un procedimiento estandarizado para determinar cuándo empieza el periodo estable. Este procedimiento se describe en *Standard Specifications*, sección F1307-90 de la *American Society for Testing and Specification of Materials* (ASTM). En el caso de la determinación de la OTR en embalajes de alimentación, se recomienda emplear el mismo instante inicial, t_1 , para realizar la primera determinación de la presión parcial de oxígeno en el interior del embalaje cuando se usa el procedimiento de la invención.

45 Es importante que el embalaje esté sellado durante las pruebas y que vaya siendo limpiado con gas inerte para asegurar que el interior del embalaje esté prácticamente libre de oxígeno o de la sustancia gaseosa en cuestión. Es decir, también hay que asegurarse de que el equipo para extraer muestras del gas dentro del embalaje no cause una fuga de aire/gas ambiente en el embalaje. Es obvio para el experto en la materia que se puede emplear cualquier procedimiento conocido para limpiar el embalaje y extraer muestras de gas siempre que el interior del embalaje no esté expuesto a aire ambiente. Por lo tanto, tales métodos de extracción de muestras deberían considerarse como soluciones equivalentes a nuestra solución preferida tal como se da en los ejemplos, y por lo tanto incorporados en la invención.

55 También, se puede emplear cualquier procedimiento convencional para medir la concentración del gas en cuestión dentro del embalaje, incluyendo por ejemplo analizadores que deben tener muestras de gas extraídas del interior del embalaje y analizadores que pueden detectar la concentración de gas a través de la pared de material. También se prevén analizadores que extraen una muestra de gas, determinan la concentración de gas y luego vuelven a inyectar la muestra de gas en el embalaje.

60 En el caso de emplear analizadores que requieren extraer muestras de gas que está siendo subsecuentemente descargado, es preferible emplear analizadores que sean capaces de detectar la concentración de gas en una muestra de gas relativamente pequeña (del orden de 10 ml o menos), puesto que el valor predicho de la OTR depende del volumen del embalaje (ver la ecuación (5)). Por lo tanto, un cambio en el volumen del embalaje inducirá un error en la estimación, y este error debería minimizarse minimizando el volumen de la muestra de gas extraída.

Lista de figuras

La figura 1 ilustra una realización preferida del dispositivo para extraer muestras de gas de embalajes.

5 La figura 2 es un gráfico que ilustra un procedimiento de medida descrito en el artículo de Larsen H. y otros citado en la página 13.

Descripción detallada de la invención

10 La invención se describirá con más detalle con referencia a los dibujos adjuntos y a ejemplos de realizaciones preferidas. Sin embargo, estos solamente se ofrecen a título ilustrativo y por lo tanto no se deberían interpretar como limitativos del alcance de la invención.

15 Ejemplo 1

Predicción de la OTR en embalajes para alimentos

20 Tal como se ha mencionado, los costes asociados a los materiales de embalajes de alimentos en la industria alimentaria son un factor competitivo vital.

Por lo tanto, cuando se investiga la OTR en embalajes para alimentos, se debería emplear un equipo de análisis tan simple como sea posible aunque con una precisión suficiente para reducir costes. Un instrumento preferido es el analizador de oxígeno MOCON/Toray LC-700F con una celda de óxido de zirconio (Modern Controls Inc, Minnesota, USA) con una precisión sistemática de 2% en el intervalo 0-50% O₂ (con dos decimales) y 3% en el intervalo 0-0,5% O₂ (con tres decimales). Se prefiere emplear gas nitrógeno puro como gas inerte puesto que el N₂ puro es relativamente económico y el aire ambiente está compuesto de 21% de oxígeno siendo el resto principalmente nitrógeno, de modo que se obtienen prácticamente unas condiciones reales durante las medidas puesto que el N₂ puro se parece prácticamente al aire privado de oxígeno. El embalaje debería limpiarse con cantidades suficientes de N₂ puro antes de las medidas con la finalidad de asegurar que el interior del embalaje está casi libre de oxígeno.

El analizador de oxígeno LC-700F de MOCON/Toray precisa de la extracción de una muestra de gas del interior del embalaje y su inserción en una celda de óxido de zirconio. La muestra de gas se va descargando después de la medida. Por lo tanto, es necesario un dispositivo de recogida de muestras de sellado del embalaje durante la prueba y la toma de muestras. Es preferible obtener estas introduciendo por la pared del embalaje un perno hueco roscado en ambos extremos y dotado de una pestaña central que contiene una junta de sellado. Entonces puede ser sellado de manera estanca al aire sobre el embalaje por ejemplo presionando firmemente el material de embalaje entre la pestaña con la junta de sellado roscado en un perno de retención con otra junta de sellado sobre el extremo del perno que se proyecta internamente, de modo que la única vía de escape del gas en el embalaje es a través del interior del perno hueco. Así, si el interior hueco del cilindro está sellado con respecto al aire ambiente, por ejemplo roscando con un tapón roscado con una barrera séptica sobre el extremo del perno hueco que se proyecta hacia el exterior, se pueden extraer muestras de gas del interior del embalaje sin romper el sellado introduciendo una aguja de una jeringa a través de la barrera séptica.

45 Preferentemente se compensa la extracción de la muestra de gas introduciendo en primer lugar una cantidad idéntica de gas inerte antes de la toma de muestras. (Esta realización no forma parte, sin embargo, de la invención). Un ejemplo de una realización preferida de una jeringa para cantidad idéntica de gas se ilustra en la figura 1. La jeringa 1 se conecta a una fuente 4 de nitrógeno puro y a una aguja 3 mediante una válvula de cuatro vías 2. De esta manera, la jeringa puede limpiarse con nitrógeno puro antes de introducir la aguja en el embalaje a través del sellado séptico, y la jeringa puede ser rellenada con la cantidad controlable de gas nitrógeno puro que hay que inyectar en el embalaje. Entonces, la jeringa puede ser rellenada con una cantidad idéntica del gas del interior del embalaje, y la jeringa con aguja es extraída del embalaje e introducida en el analizador de oxígeno. Finalmente, la muestra de gas se inyecta con la finalidad de obtener la concentración de oxígeno de la muestra.

55 Otra ventaja con la realización preferida es que en el caso de un material de embalaje flexible, se pueden emplear una jeringa de aguja y una barrera séptica para vaciar el embalaje de gas e inyectar entonces un gas inerte durante varios ciclos para sacar prácticamente todo el oxígeno de dentro del embalaje.

60 En la figura 2 se ilustra esquemáticamente un proceso de medida típico, y que se puede describir tal como sigue:

- El embalaje se limpió mediante el perno hueco abierto con nitrógeno durante un minuto hasta que el nivel de oxígeno fue cercano a cero, marcado con el punto A en la figura 2. Después de la limpieza, el puerto de muestreo (perno hueco) fue sellado colocando el tapón provisto de la barrera séptica. El embalaje de prueba fue acondicionado en aire ambiente (21% oxígeno) durante 18-24 horas (que corresponde al tiempo de acondicionamiento empleado en los procedimientos convencionales). Normalmente, durante este periodo de tiempo los embalajes establecerán un régimen permanente, marcado con B en la figura 2.

ES 2 315 352 T3

- En el punto marcado con C en la figura 2, se inyectaron 10 ml de N_2 en el embalaje de prueba con la jeringa especialmente diseñada. El embolo de la jeringa fue empujado y estirado de 2 a 3 veces para mezclar el gas dentro del embalaje. Se inyectaron los 10 ml de N_2 para compensar el cambio de volumen al extraer 10 ml del volumen total en la siguiente etapa. La inyección de 10 ml de N_2 en el embalaje reduce la concentración de O_2 , que disminuye desde el punto C al D en la figura 2.
- En el punto D, se extrajo una muestra de 10 ml de gas y se inyectó en el analizador de oxígeno. Se registró la medida de la presión parcial de O_2 en la muestra de gas extraída como nivel de oxígeno p_1 en el instante t_1 . Después de recoger las muestras, tal como se muestra en la figura 2, la velocidad de entrada se reduce desde la velocidad R_c en C hasta la velocidad R_D en D, que es igual a la velocidad R_E en E.
- En el punto marcado F en la figura 2, se extrajo la muestra final de 10 ml de gas y se inyectó en el analizador de oxígeno. El instante t_2 tendrá lugar típicamente unos 3 a 6 días después de t_1 . La concentración de oxígeno obtenida se registró como p_2 en el instante t_2 .
- Finalmente, se calculó la velocidad de transmisión de oxígeno en el conjunto del embalaje, expresada como ml de O_2 /día, convirtiendo las concentraciones de oxígeno medidas p_1 y p_2 a unidades de ml de O_2 /día, y empleando las ecuaciones (4) y (5) para dar la curva marcada con la línea a trazos entre los instantes t_0 y t_1 , y la curva a trazo grueso entre los instantes t_1 y t_2 (la curva se extiende entre los puntos D y F, respectivamente).

El proceso tal como se muestra en la figura 2 combinado con la utilización de la ecuación exponencial tiene las ventajas siguientes:

- El embalaje no tiene que estar totalmente libre de oxígeno desde el inicio en A.
- Se tiene en cuenta el cambio en la velocidad de entrada debido a la etapa C y la D, porque la concentración de O_2 inicial se registra después de inyectar 10 ml de nitrógeno (D).
- El valor de la OTR se puede calcular fácilmente en el instante t_0 empleando la ecuación (7), que era el instante en que la presión de oxígeno era cero cuando se simula un proceso en régimen estable. Este será el valor más correcto al compararlo con valores de la OTR obtenidos de manera convencional cuando se miden con el procedimiento isostático.

El instrumento Toray siempre se calibró antes de empezar las medidas de cada serie de concentraciones de O_2 inicial o final. El instrumento se calibró con aire en la parte superior de la escala y con un gas de referencia que contiene 0,21% de O_2 en N_2 en la parte baja de la escala.

Ejemplo 2

Para realizar una herramienta para los fabricantes y/o consumidores de materiales de embalajes para alimentos, se prevé que el procedimiento de la invención se pueda emplear para realizar pruebas de análisis en profundidad para un material de embalaje en varias condiciones que se puedan dar durante la manipulación del embalaje para alimentos durante su uso comercial, y emplear estas pruebas para elaborar gráficos del valor de la OTR en función del tiempo para un conjunto de condiciones ambientales esperadas.

Estos gráficos pueden constituir un instrumento muy útil para realizar pruebas rápidas de materiales de embalaje, puesto que proporcionan un banco de datos que se puede emplear para comprobar si los embalajes nuevos se comportan como los embalajes empleados en las pruebas de análisis en profundidad. Es decir, se pueden emplear pruebas de análisis en profundidad de un determinado material de embalaje en las condiciones que se encuentran en tiendas de alimentación según el procedimiento de la invención para elaborar gráficos (tal como el gráfico que va de t_0 a F en la figura 2) de la velocidad de transmisión de oxígeno en función del tiempo (para un embalaje vacío, sin consumo de oxígeno) en esas condiciones. Así, por ejemplo un fabricante etc. del material de embalaje de alimentos puede llevar a cabo las pruebas rápidas sacando un embalaje vacío de la línea de producción, dejarlo permanecer durante un determinado periodo de tiempo en condiciones esperadas, y extraer entonces una muestra de gas y medir la concentración de oxígeno dentro del embalaje. Este valor indicará inmediatamente si el último embalaje se comportaba como los embalajes empleados en las pruebas de análisis en profundidad, puesto que la concentración de oxígeno obtenida de la prueba rápida debería aparecer en el gráfico de prueba de la pantalla si los valores de la OTR son iguales.

Hay que notar que en este caso, solamente es necesario realizar una única determinación (medida) de la concentración de oxígeno dentro del embalaje. Por lo tanto, no es necesario aplicar un dispositivo de recogida de muestras (como por ejemplo el perno hueco con barrera séptica del ejemplo 1) al embalaje que selle al embalaje. Lo único necesario es un dispositivo que pueda extraer una muestra de gas e inyectarla en el analizador de oxígeno. De esta manera, el embalaje puede ser descargado a continuación (puesto que no es necesario extraer dos muestras de gas).

ES 2 315 352 T3

Se prevé que este dispositivo pueda presentarse en forma de unidad integrada de bolsillo que contenga un dispositivo de penetración, un analizador de oxígeno, y medios para visualizar la concentración de oxígeno determinada. También puede contener medios para almacenar las pruebas de análisis en profundidad y software para realizar la comparación entre la prueba rápida y las pruebas de análisis en profundidad, para que el dispositivo sea muy práctico para su uso en grandes series de pruebas rápidas.

Por lo tanto, este dispositivo constituirá una manera muy simple y relativamente económica para obtener pruebas rápidas en la industria del envasado de alimentos. Actualmente, los procedimientos convencionales para medir la OTR son tan engorrosos y costosos, que la realización de pruebas rápidas con regularidad de materiales de embalajes es prácticamente irrealizable.

Ejemplo 3

15 *Verificación del procedimiento de la invención*

Con la finalidad de verificar el procedimiento de la invención para medir la penetración de oxígeno en embalajes, se midieron cinco materiales de barrera diferentes empleando un dispositivo de transmisión de oxígeno convencional y el procedimiento de la invención tal como se describe en el ejemplo 1. Los embalajes y materiales fueron:

- 20 1) botellas de policloruro de vinilo (PVC) de 300 ml (Grathwol AS, Glostrup, Dinamarca);
- 25 2) bandejas termoformadas de 960 ml; red superior: un laminado de 20 Pm de poliamida (PA) y 60 Pm de polietileno (PE), red de base: laminado de PVC de 530-550 Pm y de PE de 45 Pm con 3% acetato vinílico de etileno (EVA) (Dixie Union, Alemania);
- 30 3) botellas de 540 ml de polietileno de alta densidad (HDPE)- (MG Plast AS, Moss, Noruega);
- 4) botellas de 500 ml de polipropileno (PP) (MG Plast AS, Moss, Noruega); y
- 5) Taza de 175 ml de PS (Dynopack Stjørdal, Noruega).

Se predijo que los embalajes seleccionados tendrían diferentes valores de la OTR en el rango del equipo de transmisión de oxígeno y que serían no-higroscópicos (influencia mínima de la variación de la humedad relativa en el ambiente).

Se acondicionaron en la misma sala embalajes para sendas medidas, mediante el equipo de transmisión de oxígeno y mediante el procedimiento de la invención, y se registraron la temperatura y la humedad relativa en la sala con un Novasina ms1 Hygro Measuring System (Defensor AG, CH-8808 Pfäffikon SZ) durante el periodo experimental. La temperatura en la sala acondicionada variaba entre 19,3 y 23°C y la humedad relativa entre 14 a 23%. Se analizaron cuatro embalajes idénticos en el equipo transmisión de oxígeno, y un mínimo de cuatro fueron realizados con el procedimiento de la invención con dos conjuntos de tiempos transcurridos entre las medidas de las concentraciones de O₂ inicial y final. Los datos experimentales se evaluaron estadísticamente mediante un test ANOVA de dos vías y por regresión lineal (Minitab 12).

Las medidas de transmisión de oxígeno se realizaron empleando un Mocon Ox-tran 100 twin (Modern Controls Inc, Minnesota, USA). Se aplicaron especificaciones estándar F 1307 - 90 de la American Society for Testing and Materials (ASTM).

El permeante era oxígeno en aire ambiente; por lo tanto el gradiente era de 0,21 atm. Los embalajes fueron acondicionados unas 18-24 horas antes de medir los valores de transmisión de oxígeno.

Los resultados se resumen en la tabla 1. A partir de la tabla, es evidente que el procedimiento de la invención dio los mismos valores de la OTR comparado con el procedimiento de transmisión de oxígeno en todo el rango de valores de la OTR para los cinco diferentes tipos de todos los embalajes empleados en el experimento. La precisión del procedimiento de la invención fue satisfactoria a pesar de que la desviación estándar puede esperarse ligeramente mayor al usar el procedimiento de la invención comparado con el Procedimiento de transmisión de oxígeno. Por lo tanto, el procedimiento de la invención puede considerarse como una alternativa de procedimiento fiable y precisa al procedimiento de transmisión de oxígeno para medir la OTR de cualquier embalaje. El equipo que se necesita para el procedimiento de la invención es relativamente económico y la capacidad es alta, y el procedimiento es flexible con respecto al intervalo de los valores de la OTR y al tamaño del embalaje.

65

ES 2 315 352 T3

TABLA 1

Comparativa entre las velocidades de transmisión de oxígeno para cinco embalajes obtenidas con un instrumento de transmisión de oxígeno (Ox-Tran) y el procedimiento de la invención

5

10

15

20

25

30

35

40

Embalaje	Velocidad de transmisión de oxígeno ^a		
	Ox-Tran Media±Desviación estándar	Δt^b	Procedimiento de la invención Media ±Desviación estándar
Botella de PVC	0,06±0,01	3	0,06±0,02
Bandeja termoformada	0,23±0,01	3	0,26±0,04
Botella de HPDE	0,43±0,02	1	0,43±0,02
Botella de PP	1,00±0,04	1	1,00±0,03
taza de polistireno	1,48±0,06	1	1,48±0,07
Repetibilidad del procedimiento de la invención: (Botella de HPDE ^c):		3	0,38±0,01
^a ml de O ₂ /día			
^b tiempo transcurrido = días entre las medidas de las concentraciones de O ₂ final e inicial			
^c esta botella de HDPE tenía un número de producción diferente del de las botellas de HDPE de más arriba			

Aunque se haya descrito el procedimiento de la invención como un procedimiento para determinar la penetración de oxígeno en embalajes para alimentos, es obvio que para un experto en la materia el procedimiento de la invención se puede aplicar para determinar la penetración de cualquier otra sustancia que pueda difundirse a través de un material, simplemente sustituyendo el gas nitrógeno (si es necesario) y aplicando un gas inerte apropiado y empleando un equipo de análisis que sea capaz de detectar la sustancia en cuestión. También es bastante obvio que el procedimiento no se limita de ningún modo a embalajes para alimentos, sino que se puede emplear para cualquier tipo de embalajes de cualquier tamaño, forma, material, uso previsto etc.

50

Referencias

1. Demorest RL. *J. Plastic Film & Sheeting*. 1992; 8: 109-123.

55

Larsen H., Kohler A., and Magnus E. M. (2000), "Ambient Oxygen Ingress Rate method - an alternative method to Ox-Tran for measuring oxygen transmission rate of whole packages", *Technol. Sci*, 13: 233-241.

Carina Flodin y otros: "Oxygen Permeance: a Method Applied to Modified Atmosphere Packages Containing Fresh Plant Foods", *Packaging Technology and Science*, 12, 185-191 (1999).

60

Referencias citadas en la descripción

Esta lista de referencias citadas por el solicitante está prevista únicamente para ayudar al lector y no forma parte del documento de patente europea. Aunque se ha puesto el máximo cuidado en su realización, no se pueden excluir errores u omisiones y la OEP declina cualquier responsabilidad en este respecto.

65

ES 2 315 352 T3

Documentos que no son patentes citados en la descripción

• **DEMAREST RL.** *J. Plastic Film & Sheeting.*, 1992, vol. 8, 109-123 [0048]

5 • **LARSEN H.; KOHLER A.; MAGNUS E.M.** Ambient Oxygen Ingress Rate method - an alternative method to Ox-Tran for measuring oxygen transmission rate of whole packages. *Technol. Sci.*, 2000, vol. 13, 233-241 [0048]

10 • **CARINA FLODIN et al.** Oxygen Permeance: a Method Applied to Modified Atmosphere Packages Containing Fresh Plant Foods. *Packaging Technology and Science*, 1999, vol. 12, 185-191 [0048]

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para determinar la velocidad de penetración de una sustancia gaseosa en un embalaje cerrado hecho de un material de embalaje, que comprende:

- limpiar el embalaje con un gas inerte durante un periodo de tiempo suficiente para asegurar que el interior del embalaje solamente contiene pequeñas cantidades de la sustancia gaseosa, y entonces sellar herméticamente el embalaje contra la atmósfera ambiente,
- exponer el embalaje cerrado a una atmósfera ambiente que contiene una cantidad conocida de la sustancia gaseosa durante un primer periodo de tiempo especificado,
- al alcanzar el final del primer periodo de tiempo, determinar una primera concentración de la sustancia gaseosa en el interior del embalaje al final del primer periodo de tiempo,
- permitir que el embalaje sea expuesto al gas ambiente durante un segundo periodo de tiempo,
- al alcanzar el final del segundo periodo de tiempo, determinar una segunda concentración de la sustancia gaseosa en el interior del embalaje al final del segundo periodo de tiempo, y
- emplear las dos concentraciones medidas de la sustancia gaseosa en la siguiente ecuación:

$$\frac{dV_{\text{Oxygen}}}{dt} = \frac{V\kappa}{p_{\text{atm}}} (p_0 - p_1) e^{-\kappa(t-t_1)}$$

para predecir la velocidad de penetración de la sustancia gaseosa en el embalaje cerrado en función del tiempo.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por el hecho de que la sustancia gaseosa es oxígeno, y por el hecho de que el gas inerte es nitrógeno puro.

3. Procedimiento para realizar pruebas rápidas para evaluar las velocidades de penetración de oxígeno en un embalaje vacío cerrado con respecto a un valor de referencia, **caracterizado** por el hecho de que el procedimiento comprende:

1) en el caso en que no se dispone del valor de referencia:

- establecer un conjunto de valores de referencia de la velocidad de transmisión de oxígeno para todos los periodos de tiempo llevando a cabo una serie de pruebas de análisis en profundidad de embalajes hechos del mismo material y de dimensiones idénticas al de dicho embalaje para un conjunto de condiciones a las que se espera que esté el embalaje durante su manipulación comercial empleando el procedimiento según la reivindicación 2 ó 3, salvo que las velocidades de transmisión de oxígeno deben darse a partir de la concentración de oxígeno obtenida empleando la siguiente ecuación:

$$p(t) = p_0 + (p_1 - p_0) e^{-\kappa(t-t_1)},$$

- llevar a cabo las pruebas rápidas de dicho embalaje, donde las pruebas rápidas implican en primer lugar limpiar el embalaje vacío con gas inerte de manera que se elimina la práctica totalidad de dicha sustancia gaseosa, dejar el embalaje expuesto a la atmósfera ambiente durante un determinado periodo de tiempo, y determinar entonces la concentración de oxígeno de dicho embalaje vacío, y
- comparar dicha concentración de oxígeno determinada después del periodo de tiempo con el valor de referencia para determinar si las velocidades de transmisión de oxígeno de dicho embalaje son iguales a las de los embalajes de referencia, o

2) en el caso de que se disponga de valores de referencia:

- llevar a cabo las pruebas rápidas de dicho embalaje, donde las pruebas rápidas implican en primer lugar limpiar el embalaje vacío con gas inerte de manera que se elimine la práctica totalidad de dicha sustancia gaseosa, dejar el embalaje expuesto a la atmósfera ambiente durante un determinado periodo de tiempo, y determinar entonces la concentración de oxígeno de dicho embalaje vacío, y

ES 2 315 352 T3

- comparar dicha concentración de oxígeno determinada después del periodo de tiempo con el valor de referencia para determinar si las velocidades de transmisión de oxígeno de dicho embalaje son iguales a las de los embalajes de referencia.

5 4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por el hecho de que el embalaje es de productos de alimentación o farmacéuticos.

10 5. Dispositivo para determinar pruebas rápidas de la velocidad de penetración de una sustancia gaseosa en un embalaje cerrado, en las que el embalaje sometido a prueba es ante todo limpiado con gas inerte, sellado, y entonces expuesto a la atmósfera ambiente durante un cierto periodo de tiempo, y que comprende:

- un inyector que es capaz de extraer muestras de gas del interior del embalaje,
- 15 - un analizador de gas que está en comunicación con el inyector y que determina la concentración de la sustancia gaseosa,
- un equipo informático que está en comunicación con el analizador de gas, y que es capaz de memorizar un conjunto de valores de referencia predeterminados de las velocidades de transmisión en función del tiempo para diferentes condiciones ambientales,
- 20 - un programa informático incorporado en el equipo informático que es capaz de registrar la concentración de gas medida directamente por el analizador de gas y entonces compararla con los valores de referencia, y
- 25 - medios de visualización configurados para mostrar la comparación entre el valor realmente determinado y el valor de referencia de la concentración de gas.

6. Dispositivo según la reivindicación 5, **caracterizado** por el hecho de que la sustancia gaseosa es oxígeno, y por el hecho de que el gas inerte es nitrógeno puro.

30

35

40

45

50

55

60

65

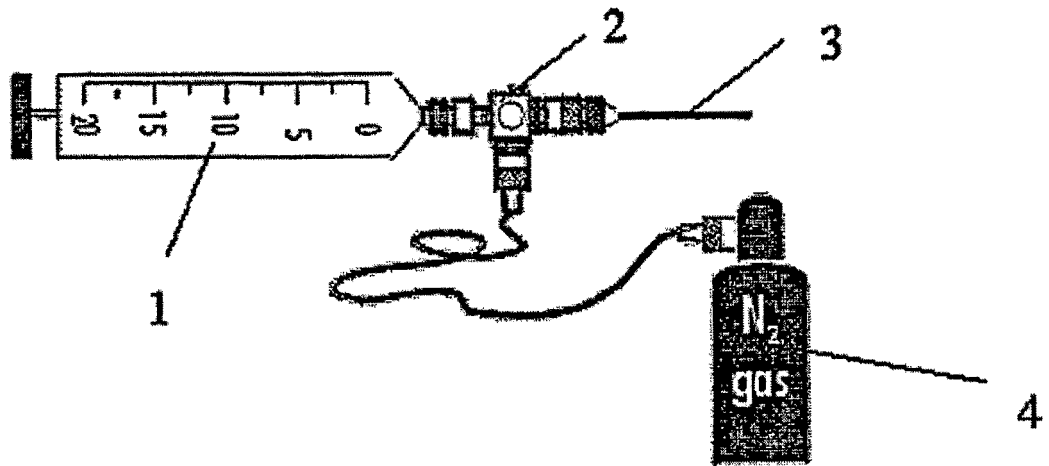


Figura 1

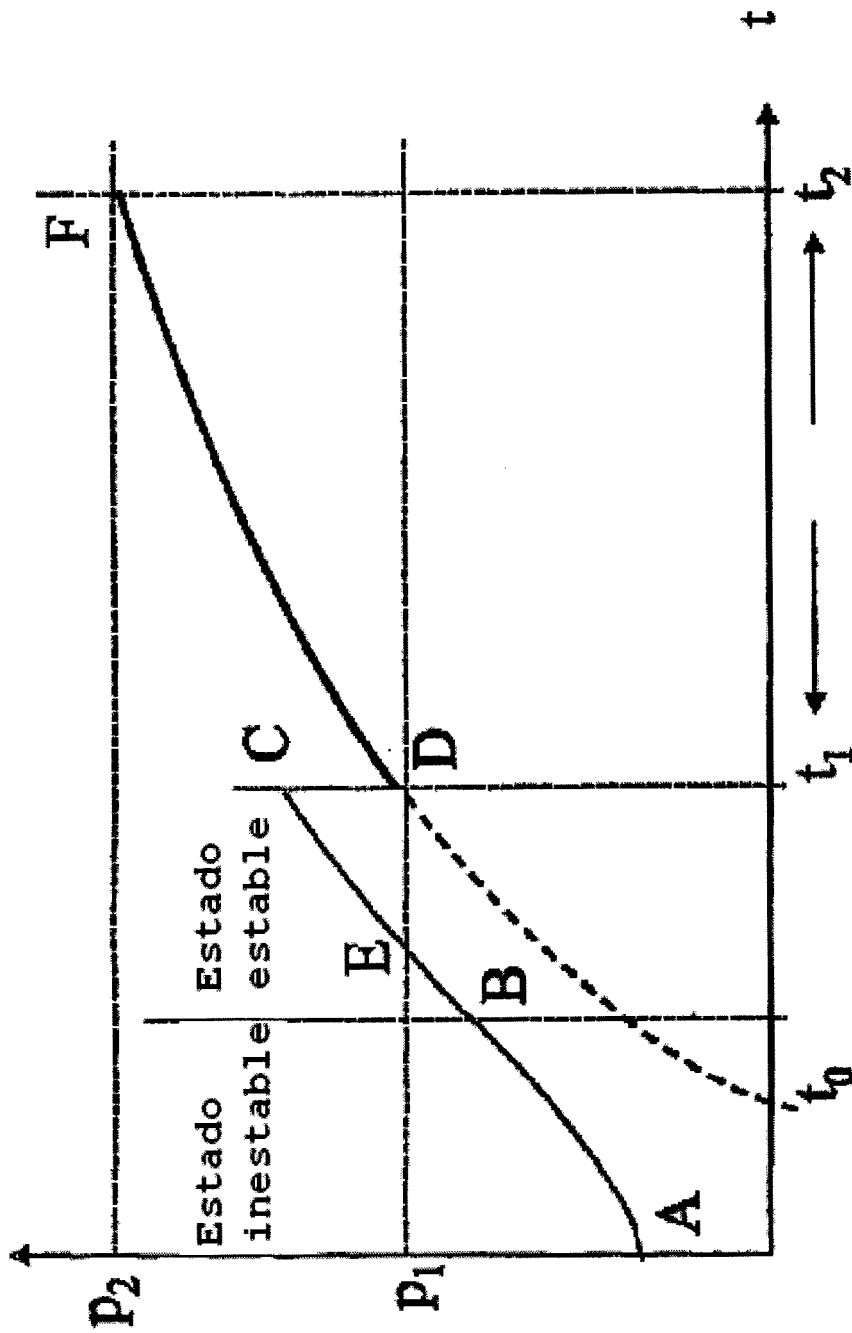


Figura 2