

19

OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 393 388**21 Número de solicitud: **201031030**51 Int. Cl.:
B65D 81/28 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **03.07.2010**43 Fecha de publicación de la solicitud: **20.12.2012**43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:
20.12.201271 Solicitante/s:
**UNIVERSIDAD DE MURCIA (50.0%)
AVDA. TENIENTE FLORESTA S/N
30003 MURCIA, ES y
UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA
(50.0%)**72 Inventor/es:
**GARCÍA GARCÍA, Isabel Josefa;
TABOADA RODRÍGUEZ, Amaury;
MARÍN INIESTA, Fulgencio y
LÓPEZ GÓMEZ, Antonio**74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto54 Título: **ENVASE ACTIVO PARA CONSERVACIÓN DE PRODUCTOS VEGETALES FRESCOS.**

57 Resumen:

Envase activo para conservación de productos vegetales frescos. Se describe un recipiente de envasado, y un envase activo que lo comprende, con propiedades de adsorción del etileno, control del vapor de agua y capacidad antimicrobiana, de aplicación a productos vegetales frescos, en especial hortofrutícolas, con el que se modifica la atmósfera en el interior del envase, se controla la humedad y que actúa de barrera frente a los microorganismos, extendiendo la vida útil de los productos envasados, sin necesitar temperaturas bajas de conservación. Este envase activo consta de un recipiente de material biodegradable como el cartón, recubierto en su superficie interna de una lámina de un polímero con capacidad de absorción del etileno y vapor de agua, tal como PLA, en la que se incorporan aceites esenciales naturales con acción antimicrobiana, y de una película de envoltura que se aplica y termosella tras llenar el envase de producto.

ES 2 393 388 A1

DESCRIPCIÓN

ENVASE ACTIVO PARA CONSERVACIÓN DE PRODUCTOS VEGETALES
FRESCOS

5

OBJETO DE LA INVENCION

Esta invención está relacionada, en general, con la tecnología de envases activos para productos frescos hortofrutícolas. El envase objeto de esta invención se caracteriza por tener propiedades adsorbentes del etileno y del vapor de agua, por lo que interacciona con la atmósfera reinante en el interior del envase lleno de producto fresco (eliminando parte del etileno y del vapor de agua), y de esta manera consigue una mejor conservación del producto hortofrutícola que contiene, alargando de forma importante su vida útil comercial. También, el envase activo objeto de esta invención posee propiedades antimicrobianas, porque permite el control de la proliferación de microorganismos patógenos y de deterioro del producto hortofrutícola que se envasa.

20

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

La calidad de los productos vegetales frescos, como las frutas y hortalizas, se ve afectada por distintos factores de envasado, como son, entre otros, la humedad relativa dentro del envase, la contaminación microbiana del propio producto y del envase, y la presencia en la atmosfera dentro del envase de diferentes gases que aceleran la maduración y el deterioro (como el O₂ y el etileno) del producto en cuestión. Por ejemplo, la calidad del tomate fresco está determinada principalmente por el color, la firmeza, la presencia de microorganismos, y otras características sensoriales como el sabor y olor; y estos cambios de color, firmeza y pérdida de acidez en tomates

35

son desencadenados y regulados por la producción de etileno del fruto según demuestran las investigaciones de los autores Carrari y Fernie (Carrari, F., Fernie, A.R.; Metabolic regulation underlying toamto fruit development. *J. Exp. Bot.* 57: 1883-1987. 2006).

Así, la concentración de gases y vapores, producidos principalmente durante la respiración y maduración del producto vegetal, como el O₂, el CO₂, el etileno y el vapor de agua, se ha tratado de controlar de varias maneras en la atmósfera del interior del envase, por medio del uso de diferentes envases activos con propiedades adsorbentes, como los que se describen, por ejemplo, en la patente ES 2246 307 T3. En esta última patente se utiliza como material de construcción del envase una lámina de poliestireno (PS) expandido que contiene una sustancia orgánica o inorgánica que puede adsorber productos volátiles que deterioran la calidad del producto, tales como etileno, vapor de agua, acetaldehído y etanol. Pero, este material PS no es biodegradable. Otra solicitud de patente, como la WO 2007/144444, se caracteriza por incluir sustancias naturales antimicrobianas en el material del envase a través de parafinas como vehículo, la cual se utiliza entonces como recubrimiento en papel o en cartón, para conseguir un control de la proliferación de microorganismos de deterioro de los productos envasados y cierta permeabilidad.

Los aceites esenciales son sustancias naturales, extraídas de plantas, que presentan actividad antimicrobiana. Por ello, se pueden incorporar al material del envase para conseguir un envase activo antimicrobiano, que permite el control de la proliferación de microorganismos patógenos y alterantes en el producto envasado, tal como se expone en la citada solicitud de patente WO 2007/144444, que utiliza los aceites esenciales de tomillo y canela como agentes antimicrobianos; y en la

patente española ES 2144761, que describe un envase activo antimicrobiano que incorpora aceite de romero, de tomillo o su combinación.

Otras patentes, como las patentes US 7,387,205 B1 y US 5 7,128,210 B2, se refieren a sistemas de envasado que utilizan determinados materiales plásticos con distinto grado de permeabilidad a los gases y al vapor de agua, y permiten así controlar hasta cierto punto la composición gaseosa en la atmosfera del interior del envase. Pero, se 10 ha demostrado que estos envases no son adecuados para ciertas hortalizas como el tomate, que tiene una gran producción de etileno. Esta es la razón de que actualmente solo se utilicen comercialmente envases con envolturas macroperforadas para dejar salir el etileno producido por 15 el tomate. Pero, con esta solución no se controla la composición de O₂, CO₂ y la humedad, en la citada atmosfera, ni es posible el control microbiano en el producto, porque el envase está relativamente abierto al exterior.

20 El cartón es uno de los principales materiales utilizados en los envases para productos alimentarios y no alimentarios, ya que, además de ser biodegradable, consigue una serie de características muy apreciadas en el envase, como son la ligereza (poco peso en un envase de gran 25 capacidad), la rigidez y la disponibilidad de una superficie apropiada para la aplicación de recubrimientos que mejoran sus características de impermeabilidad, y permiten una fácil impresión, todo ello a un coste relativamente bajo. Sin embargo, debido a la naturaleza 30 hidrofílica de su composición de celulosa, los cartones son propensos a absorber vapor de agua del aire que le rodea, especialmente cuando se utilizan como material de envasado de productos hortofrutícolas frescos. La absorción de humedad reduce la resistencia mecánica de los cartones, 35 causando su deterioro, y la pérdida de la funcionalidad

principal del envase como es la de continente.

Las parafinas y el polietileno, aplicados sobre la superficie del cartón pueden conseguir una buena barrera a la humedad. Sin embargo, los recubrimientos con estos
5 materiales, que no son biodegradables, provocan dificultades a la hora del reciclaje del cartón, por la imposibilidad de separarlos del cartón después de su uso. Esto puede resolverse con el uso del ácido poliláctico (PLA), que es un biopolímero biodegradable que se obtiene
10 del maíz, que se puede reciclar junto al cartón, y que permite la mejora de la impermeabilidad del cartón recubierto con el mismo.

En ninguna de las patentes encontradas sobre envases activos adsorbentes y antimicrobianos, para frutas y
15 hortalizas, se utiliza el PLA como material adsorbente, o de soporte de sustancias antimicrobianas, en la construcción del envase correspondiente, sea de cartón o de otro material.

Los valores de permeabilidad al vapor de agua de la
20 película de PLA son conocidos por ser dos órdenes de magnitud inferiores a las de la mayoría de los biopolímeros naturales. Por ello, con la reciente reducción de costes en su producción a gran escala, se ha extendido la aplicación de PLA a los envases. En efecto, según el artículo de RMI y
25 colaboradores (J.W. Rhim, J.H. Lee, y S.I. Hong (2007). "Increase in water resistance of paperboard by coating with poly (lactide)". Packaging Technology and Science 20: 393-402), el recubrimiento de cartones con PLA mejora la impermeabilidad al agua, ya que aumenta la hidrofobicidad
30 de su superficie. De estas investigaciones se deduce que la concentración óptima de la solución de PLA para el revestimiento de la superficie del cartón es del 3 % (en peso / volumen, es decir 3 g de PLA por cada 100 mL de solución), para obtener los mejores resultados de
35 impermeabilidad.

El PLA tiene propiedades de adsorción de los gases y vapores, como el CO₂, el etileno, y el vapor de agua. En efecto, según el artículo de los autores Oliveira y colaboradores (Oliveira, N.S., Gonzalves, C.M., Coutinho, J.A.P., Ferreira, A., Dorgan, J., Marrucho, I.M., 2006. Carbon dioxide, ethylene and water vapor sorption in poly(lactic acid). Fluid Phase Equilibria. 250, 116-124), la adsorción del CO₂ y del etileno en el PLA, a temperaturas entre 10 y 40°C, y a presión atmosférica, presenta un mecanismo tipo Langmuir, mientras que la adsorción del vapor de agua se ajusta a la ley de Henry.

Sería interesante disponer de un envase que combinara las propiedades de capacidad de adsorción de gases y vapores que influyen en la calidad y el tiempo de conservación de los productos vegetales envasados, tales como el CO₂, el etileno y el vapor de agua, con la ventaja de contener sustancias antimicrobianas capaces de controlar el crecimiento de los microorganismos que normalmente atacan a estos productos, especialmente si dichas sustancias fueran también de origen natural, en particular de origen vegetal. Dicho envase sería especialmente interesante si, además, todos los elementos que compusieran el recipiente destinado a contener los productos vegetales fueran biodegradables, facilitando con ello su destrucción o su reciclado.

La presente invención proporciona una solicitud a ese problema.

DESCRIPCION DE LA INVENCION

En esta invención se propone el uso del biopolímero biodegradable PLA, o de cualquier otro biopolímero con capacidad de adsorción del etileno y del vapor de agua, como material de recubrimiento de recipientes que forman parte de envases activos para el envasado de productos vegetales frescos, para conseguir que el recipiente, y el

envase formado a partir del mismo, posean propiedades de adsorción del etileno y de soporte de sustancias antimicrobianas y, al mismo tiempo, mejorar la resistencia a la humedad de dicho recipiente, ventaja que es
5 especialmente interesante como el material de base del que está formado el cuerpo del recipiente es un material biodegradable propenso a adsorber vapor de agua del aire que le rodea, como sucede con el cartón.

En esta invención se describe un envase primario
10 activo con propiedades de adsorción del vapor de agua y del etileno, y de soporte de sustancias antimicrobianas, para su aplicación al envasado y conservación de productos vegetales. También se describe el recipiente que forma parte de dicho envase activo, que es el receptáculo
15 destinado a contener los productos vegetales, cuyo cuerpo se recubre con una lámina de PLA u otro polímero biodegradable con propiedades similares de adsorción del vapor de agua y del etileno, lámina que actúa de soporte de sustancias antimicrobianas de origen vegetal. El recipiente
20 como tal, por tanto, posee por sí mismo capacidad de adsorción del etileno producido por los productos que contenga y propiedades de barrera frente a los microorganismos y frente a la humedad. Las condiciones adecuadas de utilización del mismo se consiguen al cubrirlo
25 con una envoltura una vez depositado el producto sobre el mismo, obteniéndose el envase activo de la invención, con el cual puede conseguirse la modificación de la composición de la atmósfera en el interior del envase, reduciendo la cantidad de etileno presente, permitiendo además el control
30 de la humedad dentro del mismo y actuando como barrera a los microorganismos. Todo ello permite extender la vida útil de los productos envasados, sin necesidad de utilizar bajas temperaturas de conservación.

Así, en un primer aspecto, la invención se refiere a
35 un recipiente para el envasado de productos vegetales, que

comprende un cuerpo (2) de material biodegradable, caracterizado porque la superficie interna del recipiente, destinada a estar en contacto con el producto que se envasa, está provista de una lámina de recubrimiento (1) de ácido poliláctico (PLA) o de cualquier otro biopolímero con capacidad de adsorción del etileno y del vapor de agua, lámina que contiene extractos naturales de aceites esenciales con actividad antimicrobiana.

En una realización preferida de este aspecto de la invención, el material biodegradable que forma el sustrato del cuerpo del recipiente es cartón microcorrugado. En otra realización, que puede o no combinarse con la anterior, la lámina de recubrimiento de la superficie interna del recipiente es de ácido poliláctico (PLA). La presencia de PLA resulta especialmente ventajosa cuando el cuerpo del recipiente es de cartón microrrugado, porque el PLA proporciona al cartón una barrera frente a la humedad y disminuye su deterioro.

En un segundo aspecto, la invención se refiere a un envase activo para el envasado de productos vegetales, que comprende el recipiente de envasado de productos vegetales de la invención y una película de envoltura de material plástico sin perforar, que envuelve o cierra el lote compuesto por el recipiente de envasado y los productos vegetales contenidos en el mismo.

En otro aspecto, la invención se refiere al uso del recipiente de envasado de la invención para el envasado de productos vegetales hortofrutícolas, setas o flores cortadas. Los productos hortofrutícolas pueden ser, por ejemplo, verduras, hortalizas o frutas. En una realización preferida de este aspecto de la invención, el recipiente de envasado se envuelve, una vez introducidos los productos vegetales, con una película de envoltura de un material plástico sin perforar, de manera que el conjunto formado por el recipiente de envasado y su contenido queda cerrado.

Finalmente, en un aspecto más, la invención se refiere a un método para la fabricación de un recipiente de la invención, que comprende las etapas de:

5 a) fabricación de la película de PLA con agentes antimicrobianos, que se puede llevar a cabo mediante extrusión de la mezcla, según procedimientos industriales ya establecidos; b) fabricación de planchas de cartón microcorrugado, con la aplicación del film de PLA obtenido en el paso anterior, según procedimientos industriales
10 establecidos; c) realización del corte de las citadas planchas que permita su plegado para la formación de las bandejas correspondientes, con aplicación de los elementos de unión (como adhesivos u otros elementos) necesarios entre los laterales y el fondo de la bandeja; y d) plegado o
15 formado. La etapa c) puede comprender la aplicación sobre los bordes de las paredes de la bandeja de una laca de material plástico a utilizar para termosellar a la bandeja una película de envoltura.

Así, tal como se utiliza en la invención, el término
20 "recipiente para el envasado de productos vegetales" se refiere a un recipiente abierto por su parte superior, que consta de un cuerpo abierto por su parte superior, con una forma que le permite contener los productos vegetales que han de situarse en el mismo. Dicho cuerpo puede adoptar
25 distintas formas, que habitualmente comprenderán una base esencialmente plana y una o más paredes laterales que circundan su perímetro, que determinan una superficie interior del cuerpo del recipiente, destinada a estar en contacto con los vegetales a contener, y una superficie
30 exterior, que estará en contacto con el medio exterior. Tal es la disposición, por ejemplo, del cuerpo en forma de bandeja que muestra el recipiente utilizado en los Ejemplos que se muestran más adelante en la presente solicitud. Tal como se utiliza en la presente solicitud, el recipiente
35 comprende, adicionalmente al cuerpo del mismo, una lámina

que recubre su superficie interior, compuesta por un material polimérico con capacidad de absorción de vapor de agua y etileno, que actúa como soporte de sustancias con actividad microbiana.

5 El término "envase activo", por su parte, se refiere al conjunto formado por el recipiente de envasado y una película de envoltura con la que se cierra el mismo, que cubre completamente la abertura superior del recipiente una vez que los vegetales se han introducido en él, de forma
10 que los vegetales no tienen contacto con el exterior. Dicho envase se considera activo por las propiedades conferidas por los componentes de la lámina de recubrimiento de la superficie interior del recipiente: por una parte, las sustancias antimicrobianas inhiben el crecimiento de los
15 microorganismos que aparecen en los productos hortofrutícolas frescos, ayudando a su conservación; por otra parte, la presencia del PLA u otro polímero biodegradable con capacidad de absorción de etileno y vapor de agua, da lugar a una modificación de la atmósfera
20 reinante en el interior del envase, disminuyendo la cantidad de etileno presente, actuando de barrera frente a la humedad y ayudando con ello a alargar el tiempo de vida útil de los productos vegetales en ellos contenidos, especialmente los más sensibles al etileno.

25 Una realización, no limitante, del envase activo de la invención, se describe en las **Figuras 1, 2 y 3**, y consiste en un envase de cartón microcorrugado, en forma de bandeja abierta por la parte superior, que tiene una aplicación de un recubrimiento **1** de una lámina de PLA sobre el papel
30 interno **2** de la pared de cartón microcorrugado **3**, y que tiene una envoltura **4** de lámina de polietileno de baja densidad (LDPE) de 20 µm de espesor, y sin perforar, que se cierra mediante termosellado de sus lados **5**, y que ha de estar ceñida a la bandeja de cartón. Esa lámina **1** está
35 formada, por una película fina (preferiblemente, de 40 a 70

µm de espesor) de PLA (aplicada, preferiblemente, según una solución al 3%, en peso / volumen de disolvente, dando lugar a un gramaje comprendido entre 10 y 25 g/m²) que contiene aceites esenciales (por ejemplo, de canela u orégano), en una proporción comprendida entre el 2% y el 6% en peso, que es concretamente del 4% en la realización representada. Esta solución de recipiente de envasado **3** y envoltura **4** determina una composición gaseosa (concentración de CO₂, de O₂, de etileno, y de vapor de agua) en la atmósfera **6** del interior del envase, que permite alargar la vida útil de los tomates **7**, u otro producto hortofrutícola envasado, consiguiendo además, una conservación de larga duración y en condiciones de temperatura ambiente, sin necesidad de conservar a baja temperatura. Por ejemplo, en experimentos llevados a cabo por los autores sobre conservación de tomate fresco (variedad *Cherry*), en envases como los que se describen en esta patente, se han conseguido tiempos de conservación de un mes, y a una temperatura de 20°C.

Los aceites esenciales incorporados en la lámina de recubrimiento se pueden seleccionar del grupo de aceites esenciales de canela, tomillo u orégano. Los aceites de tomillo y orégano en particular, al igual que los aceites extraídos de la mostaza silvestre (*Lepidum campestre*) y los de bergamota, contienen, entre otros, el compuesto denominado carvacrol que, además de ser responsable del olor característico a orégano, tiene capacidad de inhibir el crecimiento de distintas bacterias que son contaminantes habituales de distintos alimentos, entre ellos los de origen vegetal, tales como *Escherichia coli*, *Bacillus cereus* y *Pseudomonas aeruginosa*, por lo que, además de los indicados, el aceite esencial puede ser otro cualquier aceite esencial procedente extractos naturales que contenga carvacrol o, incluso, carvacrol puro. En general, puede

utilizarse cualquier aceite esencial de extractos naturales, siempre que dé lugar a la inhibición del crecimiento de microorganismos que aparecen en productos hortofrutícolas frescos, tales como bacterias Gram negativas, Gram positivas, mohos y levaduras, particularmente si son capaces de inhibir el crecimiento de al menos un microorganismo que aparece en los productos hortofrutícolas frescos que se selecciona entre *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Penicillium sp.* y *Rhizopus sp.*

El revestimiento o lámina de recubrimiento **1** de PLA le confiere al cartón **3** propiedades hidrofóbicas y la función de absorción del etileno y del vapor de agua, que produce el fruto, consiguiendo así la disminución de la velocidad de maduración y deterioro de la calidad del mismo; desde el recubrimiento **1** de PLA se liberan los vapores de los citados aceites esenciales que permiten mantener el control del desarrollo microbiano y evitar el deterioro microbiano del fruto; la envoltura **4** de lámina de LDPE (con cierta permeabilidad a los gases y los vapores) de la bandeja de cartón **3** permite la evacuación de parte del vapor de agua que se genera en el interior del envase y la evacuación de parte del etileno generado, obteniendo unas condiciones más adecuadas para la conservación del fruto, ya que retrasa el proceso de maduración y consigue una humedad relativa (HR) idónea, para que no se deshidrate el fruto y, a la vez, que sea insuficiente para el desarrollo microbiano. La envoltura en forma de película **4** evita la comunicación con el ambiente exterior del envase, convirtiéndose en una barrera adicional a la recontaminación microbiana.

La película de envoltura **4** de LDPE, con el espesor seleccionado (preferiblemente superior a 15 μm , siendo concretamente de 20 μm en la realización representada), permite controlar el intercambio de gases y vapores entre

el interior del envase y el aire exterior que lo rodea. Esto logra que se mantenga la atmósfera deseada en el interior del envase, y permite mantener durante su conservación las características organolépticas deseadas en el producto hortofrutícola. La transparencia de la película de envoltura **4** permite visualizar los frutos y apreciar su calidad por parte del consumidor.

Las películas poliméricas más usadas comercialmente como envolturas son polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP) y cloruro de polivinilo (PVC). Para la película de envoltura del envase activo de la invención puede usarse cualquiera de ellas, u otro material polimérico. La permeabilidad al CO₂ de estas películas es usualmente de tres a seis veces mayor que para el oxígeno. La utilización de estas películas como envoltorios es adecuada para frutas y hortalizas, porque se logra un equilibrio adecuado entre los niveles de O₂ y CO₂.

La permeabilidad al vapor de agua (PVA) es de los principales indicadores en la evaluación de las cualidades hidrofóbicas y/o hidrofílicas de las películas aplicadas como revestimiento del papel o cartón. Según datos obtenidos por los autores de esta patente, en el papel no recubierto los valores de PVA son de 3,20±0,21 ng.m/m².s.Pa, mientras que cuando está recubierto con una lámina de PLA son de 2.49±0.22 ng.m/m².s.Pa, poniéndose de manifiesto que este recubrimiento posee propiedades significativas de adsorción y retención del vapor de agua. Esto permite que haya una HR adecuada dentro del envase, pero no excesiva, lo que consigue, tal como se ha indicado anteriormente, el mantenimiento de la hidratación y frescura del producto envasado sin estimular la proliferación de microorganismos de deterioro de la calidad del mismo.

La absorción de agua del PLA es hasta 16 veces menor que la del papel solo, lo cual es concordante con los

valores obtenidos de PVA para estos materiales, ya que el PLA es menos permeable. Asimismo, la película de PLA confiere a la lámina de papel una inferior energía de humectación y un menor trabajo de adherencia a su superficie, lo que implica una mayor resistencia al agua (evaluada a través del ángulo de contacto de una gota de agua sobre una superficie lisa, que se mide a lo largo del tiempo.

10

BREVE DESCRIPCION DE LOS DIBUJOS

La **Figura 1** se muestra una vista general del envase activo objeto de esta invención y sus componentes principales: la bandeja **3** de cartón microcorrugado, y la envoltura plástica **4** del mismo, que encierran al producto **7** envasado.

La **Figura 2** muestra una sección de este envase activo que permite distinguir la pared de la bandeja **3** de cartón microcorrugado, y la pared de la envoltura plástica **4** que está ceñida a la parte superior e inferior de la bandeja **3**.

La **Figura 3** muestra el detalle de un corte de la pared de la bandeja **3** de cartón microcorrugado, cuya capa interna **2** (en contacto con el producto que se envasa), que es de papel, está recubierta por una capa **1** de PLA.

La **Figura 4** muestra un gráfico en el que se representa la evolución a lo largo del tiempo, expresado en días, de la concentración de etileno, en partes por millón (ppm, equivalentes a miligramos por litro) en el interior de envases activos de cartón microcorrugado con tomates *Cherry*, almacenados a 20°C y 55% de humedad relativa, en envases con o sin recubrimiento de PLA y con o sin lámina de envoltura de LPDE según se indica en las leyendas.

La **Figura 5** muestra la evolución del porcentaje de pérdida de peso a lo largo del tiempo, expresado en días,

de los tomates almacenados en las mismas condiciones que en el ensayo de la Figura 4.

La **Figura 6** muestra un gráfico en el que se representa la evolución a lo largo del tiempo, expresado en días, de la concentración de bacterias, expresada como el logaritmo en base 10 de las unidades formadoras de colonia (UFC) detectadas por gramo (UFC/g), de los tomates almacenados en las mismas condiciones que en el ensayo de la Figura 4.

La **Figura 7** muestra un gráfico en el que se representa la evolución a lo largo del tiempo, expresado en días, de la concentración de hongos y levaduras, expresada como el logaritmo en base 10 de las unidades formadoras de colonia (UFC) detectadas por gramo (UFC/g), de los tomates almacenados en las mismas condiciones que en el ensayo de la Figura 4.

La **Figura 8** muestra un gráfico en el que se representa la evolución a lo largo del tiempo, expresado en días, del color, expresada como la relación entre los parámetros a (proporción rojo/verde) y b (proporción amarillo/azul) del color, de los tomates almacenados en las mismas condiciones que en el ensayo de la Figura 4.

La **Figura 9** muestra un gráfico en el que se representa la evolución a lo largo del tiempo, expresado en días, de la firmeza de los tomates, expresada como la fuerza en Kg necesaria para provocar un corte con un penetrómetro), de los tomates almacenados en las mismas condiciones que en el ensayo de la Figura 4.

DESCRIPCIÓN DE UN EJEMPLO PRÁCTICO DE REALIZACIÓN DE
LA INVENCION.

Un modo no exclusivo, de realización y aplicación del envase activo objeto de esta invención, a partir de cartón microcorrugado recubierto con una capa **1** de PLA que contiene aceites esenciales, implicaría llevar a cabo

distintas etapas, que incluirían las de fabricación del propio envase activo, es decir:

- 5 a) Fabricación del cartón microcorrugado: Se toma una plancha de cartón microcorrugado, fabricada según procedimientos industriales ya establecidos. Se realiza el corte de la misma que permita el plegado para la formación de la bandeja correspondiente, con aplicación de los elementos de unión (como adhesivos u otros elementos) necesarios entre los laterales y el fondo de la bandeja; aquí también se incluiría, en su caso, la aplicación de laca del material plástico a utilizar para termosellar esta bandeja, que se realizaría sobre los bordes de las paredes de esta bandeja.
- 10
- 15
- b) Preparación en laboratorio de la mezcla de PLA con aceites esenciales antimicrobianos: El PLA se puede preparar según una disolución en cloroformo (al 3% peso/volumen, es decir 3 g de PLA en 100 mL de cloroformo; siguiendo el procedimiento establecido por el citado artículo de los autores J.W. Rhim, J.H. Lee, y S.I. Hong, (J.W. Rhim, J.H. Lee, y S.I. Hong (2007). "Increase in water resistance of paperboard by coating with poly (lactide)". Packaging Technology and Science 20: 393-402) y se adiciona previo al PLA, el aceite esencial natural, con agitación magnética y según la proporción deseada (en este caso, según una concentración del 4% peso / volumen).
- 20
- 25
- 30 c) Aplicación del recubrimiento **1** de PLA con aceites esenciales a la superficie de la capa **2** de papel del cartón microcorrugado que constituye la cara interna de la bandeja **3** de cartón microcorrugado: Se hace para conseguir un espesor deseado de 40 a 70 micras (μm) sobre la capa **2** del cartón. Para
- 35

ello, se puede utilizar una máquina automática de aplicación de este recubrimiento, consiguiendo un espesor de capa muy homogéneo. El gramaje del recubrimiento (que será de 15 a 20 g/m²) se controla por pesada. En laboratorio, los cartones con el recubrimiento aplicado de PLA se secan en estufa a 100° C durante 24 h. Se sacan de la estufa y se dejan en desecador (a 50% de HR y 25°C) hasta su uso en la formación de la bandeja **3** correspondiente. El gramaje del recubrimiento aplicado se obtiene por diferencia de peso del cartón con y sin recubrimiento, mediante pesada en balanza analítica. También, se mide el espesor de la película **1**, formada sobre la capa interna de papel **2** del cartón, con un micrómetro manual con una precisión de 0.005 mm.

El análisis de la capacidad antimicrobiana del citado recubrimiento de PLA con aceites esenciales se comprueba mediante ensayos sobre placas Petri, donde se adiciona el medio de cultivo específico para el crecimiento de cada tipo de microorganismo (se han ensayado microorganismos Gram (+), Gram (-), mohos y levaduras, con una concentración de inóculo de 10⁴ UFC/mL), y se coloca la muestra de cartón (un disco de cartón microcorrugado con una capa de papel revestida con el PLA y aceite esencial, tal como se ha indicado anteriormente) pegada a la placa Petri, y con la superficie de la capa de papel recubierta de PLA orientada hacia el espacio libre de la placa. Las placas tapadas son selladas con una cinta de parafilm para evitar la salida de los vapores de aceite esencial. La placa Petri, así dispuesta, se incuba en una estufa en las condiciones de crecimiento microbiano. Para el control, se sigue igual procedimiento, pero en lugar de utilizar cartón con aceite esencial, se coloca cartón con revestimiento de

PLA sin aceite esencial, y cartón sin revestimiento, y, además, una placa Petri sin cartón en la tapa de la placa. Se utiliza el método del recuento de células viables para cuantificar el crecimiento microbiano. La mayor disminución de colonias equivale a una mayor actividad antimicrobiana del cartón con la capa de papel recubierta con PLA y aceite esencial. La diferencia observada con los ensayos control ha permitido poner de manifiesto de una manera significativa la capacidad antimicrobiana del vapor de los aceites esenciales liberados desde el recubrimiento con PLA del papel.

Así, los autores de esta patente han podido demostrar que los aceites esenciales de orégano, canela, tomillo y carvacrol, aplicados a la superficie del cartón microcorrugado, en el citado recubrimiento de PLA, según una concentración del 4% (peso / volumen), provocan una inhibición total de las bacterias y hongos evaluados.

d) Llenado de las bandejas anteriormente fabricadas (con recubrimiento de PLA y aceites esenciales) con tomates *Cherry*, y envoltura de estas bandejas con láminas de LDPE: Se utilizan tomates (*Lycopersicum esculentum* Mill.) tipo *Cherry* recolectados cuando tenían una calidad comercial estándar, y se prepara un lote de 20 bandejas de tomates sin defectos. Cada una de estas bandejas se llenan con dos capas de tomates, consiguiendo un peso total por bandeja de 250±15 g. Para todos los frutos de cada bandeja, se determina su peso, diámetro, color (parámetros L*: luminosidad, a*: proporción rojo/verde, b*: proporción amarillo azul), firmeza (según la metodología del Instituto di Coltivazioni arborea, Milán, Italia que se

detalla más adelante). Cada una de las bandejas se envuelven con lámina de polietileno de baja densidad (LDPE), de 20 µm de espesor, y con cierre hermético termosellado (según la **Figura 1**), y se almacenan a 20 °C y 55±5 % HR.

A lo largo de la vida útil de estos tomates así conservados, en envases activos de cartón microcorrugado, con propiedades adsorbentes del etileno y capacidad antimicrobiana, se han determinado los siguientes parámetros de calidad: Pérdida de peso en % respecto del peso inicial; Recuento microbiano; Color; Índice de madurez, y Firmeza.

La pérdida de peso se determina semanalmente por diferencia respecto del peso inicial de los envases conteniendo los tomates, y se mide en balanza con exactitud de ±0,1 g (por ejemplo, de la marca GRAM Precisión, serie BH, de Taiwan).

Para la realización del recuento microbiano en los tomates así conservados, se toman aproximadamente 25 g de tomate y se homogeneizan en 250 mL de suero fisiológico estéril en un equipo, por ejemplo, de la marca Masticator IUL Instruments (de España). Se siembran en placas Petri diferentes cantidades de este homogeneizado, en medios específicos según el tipo de microorganismo a evaluar, y se llevan a estufa para incubación (se analizan Bacterias, Hongos o Levaduras).

El color superficial de cada uno de los tomates se mide con colorímetro, por ejemplo, de la marca Konica (de Minolta Co Ltd., Japón), y una fuente de luz D65. Se miden los parámetros L, a, y b. El cociente a/b es empleado como índice de madurez para el caso de los tomates.

La firmeza se mide con un penetrómetro, por ejemplo, de la marca FT 011 (de 0 a 11 lb, según metodología del Instituto di Coltivazioni arborea, de Milán, Italia),

utilizando una punta de 8.0 mm de diámetro, de aplicación a frutos blandos. Esta punta se coloca perpendicularmente sobre el tomate y se presiona sobre el fruto hasta provocar un corte visible, momento en que se registra la medida.

5 Del análisis de los resultados de evolución de los distintos parámetros de calidad del tomate estudiado, a lo largo de su conservación, se ha podido deducir que las mejores condiciones de conservación de tomates *Cherry* se obtuvieron utilizando envases activos de cartón
10 microcorrugado recubiertos en su cara interior con PLA al 3% (peso/volumen), con aceite esencial de canela u orégano, aplicado al 4% (del peso del recubrimiento de PLA), y envueltos con películas de LDPE de 20 µm de espesor. Se ha podido comprobar que en estas condiciones se mantiene la
15 calidad comercial del tomate hasta 30 días.

En efecto, en la **Figura 4** se muestra la evolución de la concentración de etileno en el interior de los envases activos de cartón microcorrugado con tomates *Cherry*, con y sin recubrimientos de PLA, y envueltos en lámina de LDPE de
20 70 µm (grueso, eje de la izquierda) y 20 µm (delgado, eje de la derecha), en almacenamiento a 20 °C y con 55% HR. Se comprueba que los menores niveles de etileno se mantienen en el caso de bandejas recubiertas con PLA 3%, y envueltas con película LDPE fina (de 20 µm de espesor). Esto hace que
25 los tomates se conserven mejor que en las demás condiciones. En este tipo de bandejas también tienen lugar las menores pérdidas de peso en los tomates (ver **Figura 5**), a lo largo de los citados 30 días; y se tiene un menor desarrollo de bacterias (ver **Figura 6**), y de hongos y
30 levaduras (ver **Figura 7**). Con el envase activo objeto de esta patente, se ha obtenido una menor variación del color (ver **Figura 8**), y de firmeza (ver **Figura 9**).

APLICACIONES INDUSTRIALES

El envase activo con propiedades de adsorción de etileno, control de la humedad y capacidad antimicrobiana, que se describe en esta invención, sería de aplicación al envasado y conservación de productos hortofrutícolas frescos con producción significativa de etileno, cuya vida útil dependa del contacto que mantengan con atmósferas relativamente ricas en etileno, como es el caso de los tomates, los plátanos, los albaricoques, etc.

Este envase activo tiene gran interés en su aplicación al transporte de productos hortofrutícolas frescos a grandes distancias, no haciendo necesaria la refrigeración a bajas temperaturas. El transporte a unas temperaturas entorno a 20°C podrá repercutir positivamente en los costes energéticos de transporte de este tipo de productos.

REIVINDICACIONES

1. Recipiente para el envasado de productos vegetales,
5 que comprende un cuerpo (2) de material biodegradable,
caracterizado porque la superficie interna del recipiente,
destinada a estar en contacto con el producto que se
envasa, está provista de una lámina de recubrimiento (1) de
10 ácido poliláctico (PLA) o de cualquier otro biopolímero con
capacidad de adsorción del etileno y del vapor de agua,
lámina que contiene extractos naturales de aceites
esenciales con actividad antimicrobiana.

2. Recipiente según la reivindicación 1, en el que el
15 cuerpo (2) de material biodegradable es de cartón
microcorrugado.

3. Recipiente según la reivindicación 1 ó 2, en el que
la lámina de recubrimiento (1) es de ácido poliláctico
20 (PLA).

4. Recipiente según la reivindicación 3, en el que la
lámina de recubrimiento (1) de ácido poliláctico tiene un
espesor de 40 a 70 micrómetros (μm).

25 5. Recipiente según la reivindicación 3 ó 4, en el que
el gramaje de la lámina de recubrimiento (1) de ácido
poliláctico está comprendido entre 10 y 25 g/m^2 .

30 6. Recipiente según una cualquiera de las
reivindicaciones anteriores, en el que los agentes
antimicrobianos están incorporados a la lámina de
recubrimiento (1) en una proporción comprendida entre el 2%
y el 6% del peso total de la lámina de recubrimiento.

7. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los extractos naturales de aceites esenciales se seleccionan del grupo de aceites esenciales de canela, tomillo u orégano, aceites esenciales que contengan carvacrol, o combinaciones de los mismos.

8. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que los aceites esenciales incorporados a la lámina de recubrimiento (1) son capaces de inhibir el crecimiento de los microorganismos que aparecen en los productos hortofrutícolas frescos, tales como bacterias Gram negativas, bacterias Gram positivas, mohos y levaduras.

9. Recipiente según la reivindicación 8, en el que los aceites esenciales incorporados a la lámina de recubrimiento (1) son capaces de inhibir el crecimiento de al menos un microorganismo que aparece en los productos hortofrutícolas frescos que se selecciona entre *Escherichia coli*, *Listeria monocytogenes*, *Penicillium sp.* y *Rhizopus sp.*

10. Recipiente según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, que tiene forma de bandeja.

11. Recipiente en forma de bandeja según la reivindicación 10, en el que el sustrato (2) de embalaje es de cartón corrugado, la lámina de recubrimiento (1) es de ácido poliláctico (PLA) y tiene un espesor de 40 a 70 micrómetros (μm), un gramaje comprendido entre 10 y 25 g/m^2 y presenta agentes antimicrobianos incorporados a la lámina de recubrimiento (1) en una proporción comprendida entre el

2% y el 6% del peso total de dicha lámina de recubrimiento.

12. Envase activo para el envasado de productos vegetales, que comprende un recipiente de envasado de una
5 cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 y una película de envoltura de material plástico sin perforar, que envuelve o cierra el lote compuesto por el recipiente de envasado y los productos vegetales contenidos en el mismo.

10 13. Envase activo según la reivindicación 12, en el que la película de envoltura es de un material plástico que se elige entre polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC) u otro material polimérico.

15

14. Envase activo según la reivindicación 13, en el que la película de envoltura cierra el lote compuesto por el recipiente de envasado y los productos vegetales contenidos en el mismo por estar termosellada sobre la
20 superficie exterior del recipiente de envasado o por cubrir la totalidad de la superficie exterior del recipiente de envasado estando termosellados los extremos de la propia película.

25 15. Envase activo según una cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en el que el espesor de la película de envoltura es tal que permite una adecuada densidad de flujo másico a su través de los gases etileno, vapor de agua, CO₂ y O₂.

30

16. Envase activo según la reivindicación 15, en el que la película de envoltura es de polietileno de baja densidad (LDPE) y el espesor de la película es superior a
15 µm.

35

17. Uso de un recipiente de envasado de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para el envasado de productos vegetales hortofrutícolas, setas o flores cortadas.

5

18. Uso según la reivindicación 17 para el envasado de productos vegetales hortofrutícolas que se seleccionan entre verduras, hortalizas o frutas.

10

19. Uso según la reivindicación 17 ó 18, en el que el recipiente de envasado se envuelve con una película de envoltura de material plástico sin perforar una vez introducidos los productos vegetales, de manera que el conjunto del recipiente de envasado y su contenido queda cerrado.

15

20. Uso según la reivindicación 19, en el que la película de envoltura es de un material plástico que se elige entre polietileno de baja densidad (LDPE), polipropileno (PP), cloruro de polivinilo (PVC) u otro material polimérico.

20

21. Uso según la reivindicación 19 ó 20, en el que la película de envoltura se termosella, bien directamente sobre la superficie exterior del recipiente de envasado o bien termosellando los extremos de la propia película de envoltura, una vez que se han introducido los productos vegetales.

25

22. Uso según la reivindicación 19 ó 20, en el que la película de envoltura tiene una porción de su perímetro exterior termosellada sobre la superficie exterior del recipiente de envasado previamente a la introducción de los productos vegetales, termosellándose la parte libre de dicho perímetro exterior una vez que los productos

30
35

vegetales han sido introducidos en el recipiente.

23. Método para la fabricación industrial de un
recipiente de la reivindicación 11, que comprende los
5 siguientes pasos:

- a) fabricación de la película de PLA con agentes antimicrobianos, que se puede llevar a cabo mediante extrusión de la mezcla, según procedimientos industriales ya establecidos;
- 10 b) fabricación de planchas de cartón microcorrugado, con la aplicación del film de PLA obtenido en el paso anterior, según procedimientos industriales establecidos;
- c) realización del corte de las citadas planchas que
15 permita su plegado para la formación de las bandejas correspondientes, con aplicación de los elementos de unión (como adhesivos u otros elementos) necesarios entre los laterales y el fondo de la bandeja; y d) plegado o formado.

20

24. Método según la reivindicación 23, en el que la
etapa c) comprende la aplicación sobre los bordes de las
paredes de la bandeja de una laca de material plástico a
utilizar para termosellar a la bandeja una película de
25 envoltura.

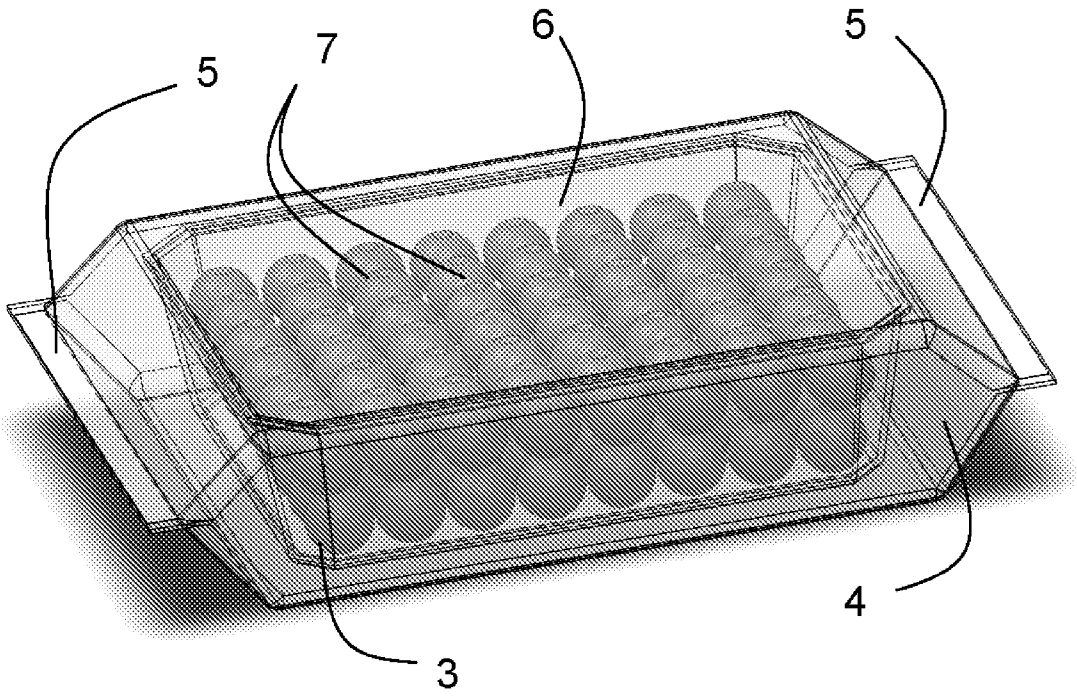


FIGURA 1

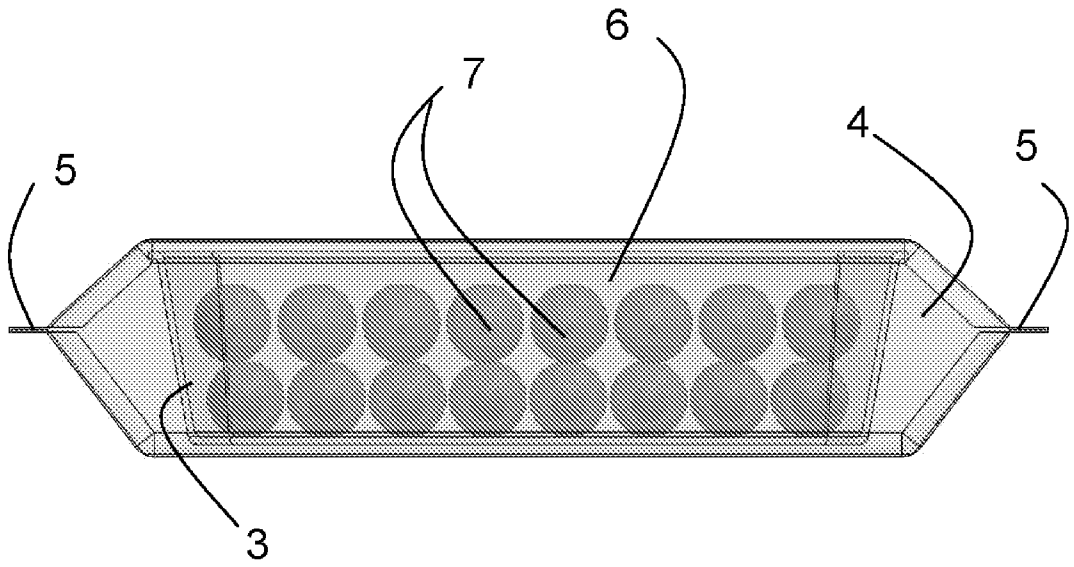


FIGURA 2

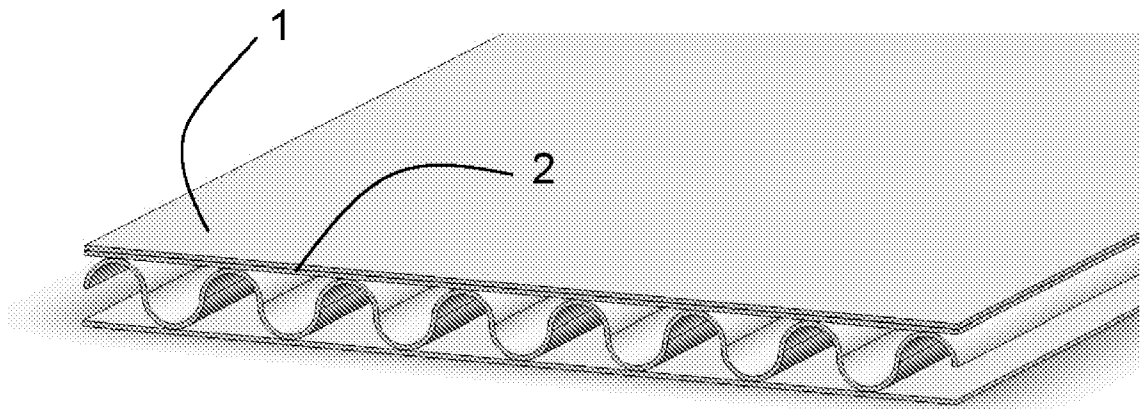


FIGURA 3

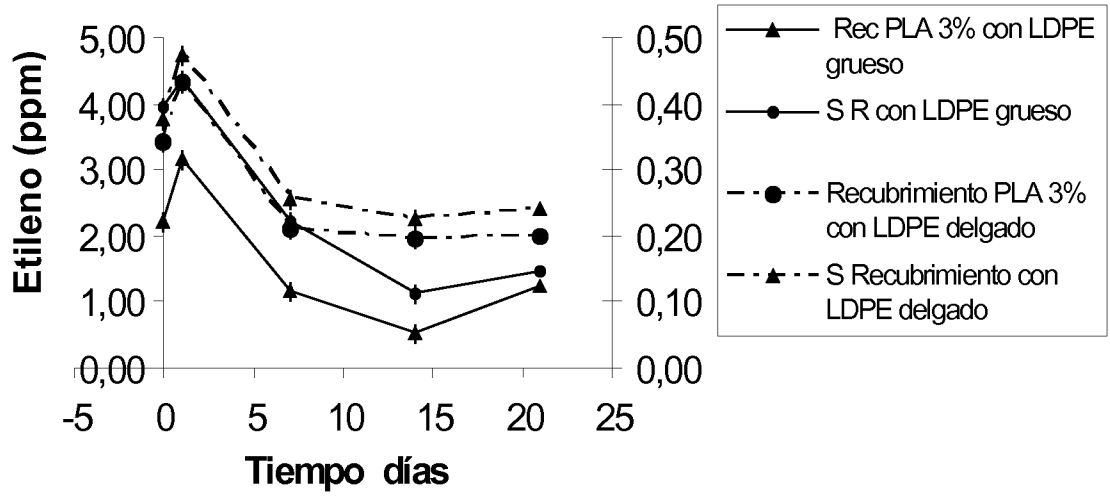


FIGURA 4

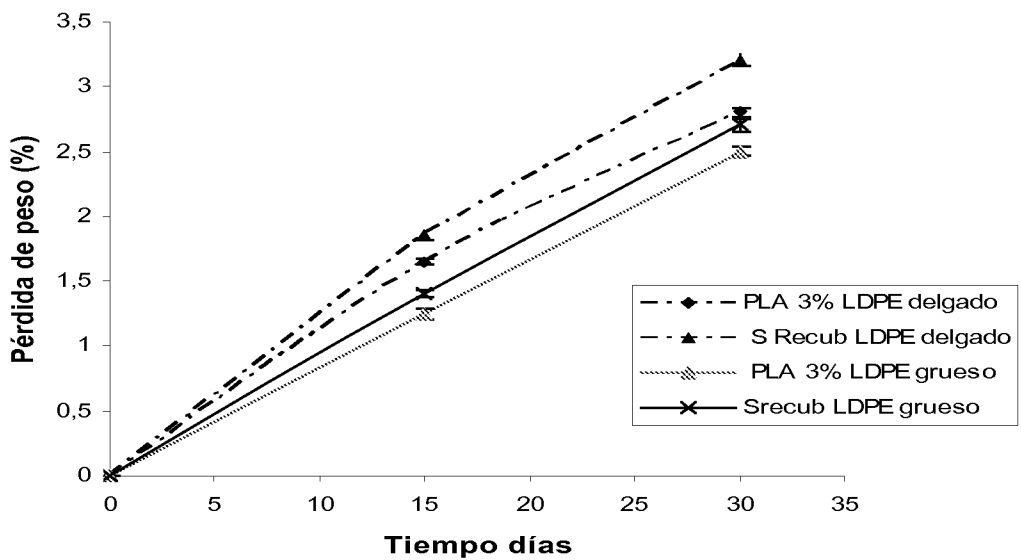


FIGURA 5

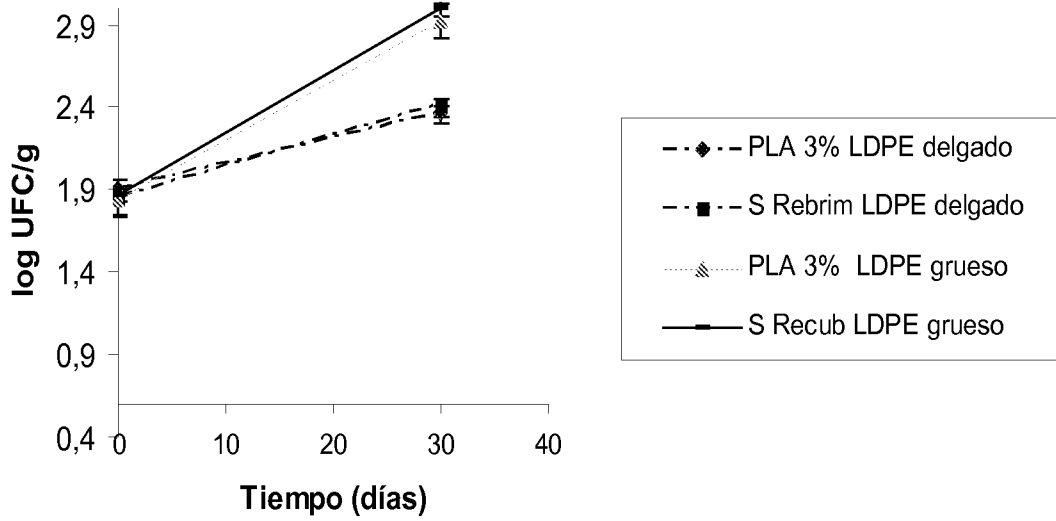


FIGURA 6

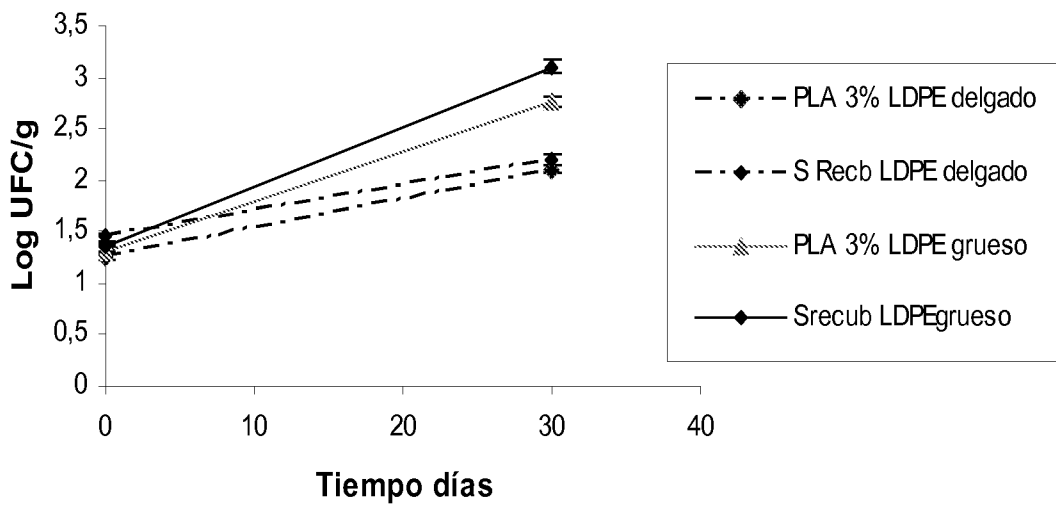


FIGURA 7

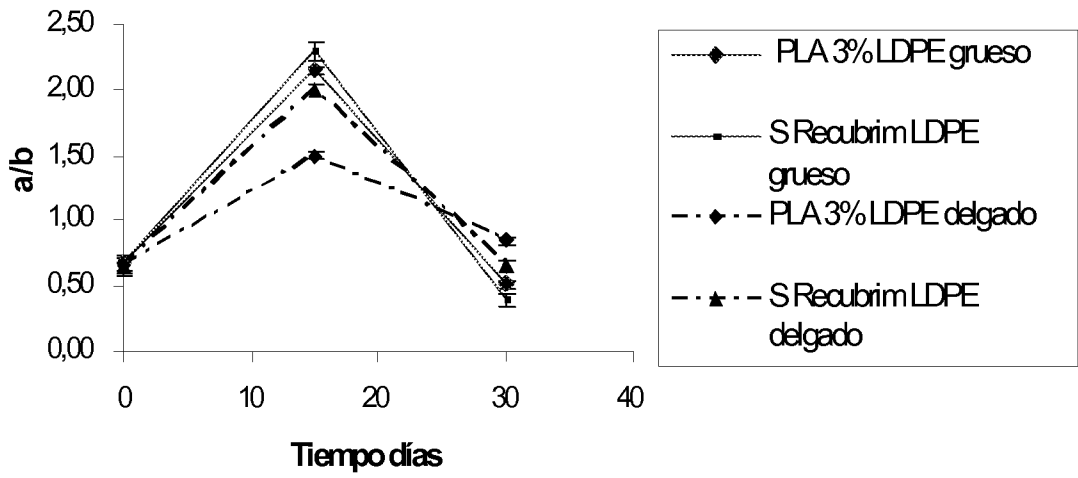


FIGURA 8

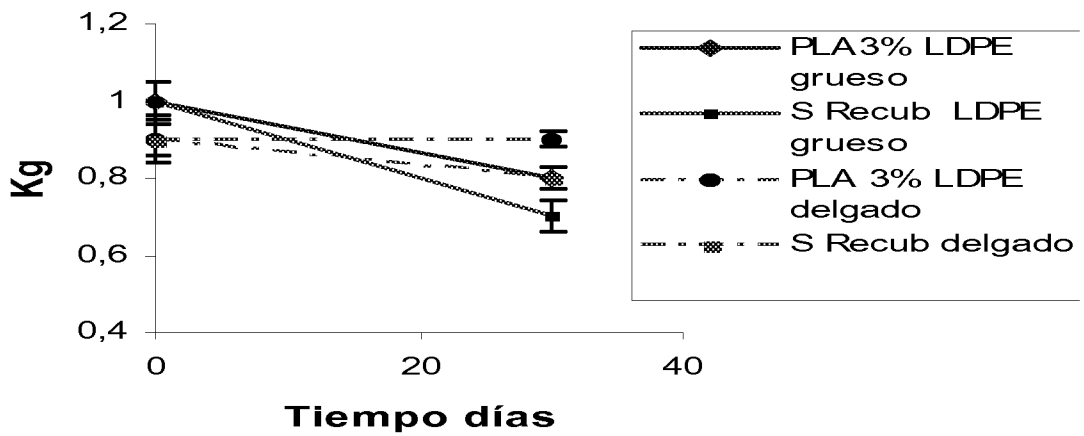


FIGURA 9



OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201031030

②② Fecha de presentación de la solicitud: 03.07.2010

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: **B65D81/28** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2010057658 A2 (UNI. DEGLI STUDI DI FOGGIA [IT]; CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHE [IT]) 27.05.2010, páginas 4,5,11,13.	1,3,6-8,10,17,18
A	OLIVEIRA, N.S. et al. Carbon dioxide, ethylene and water vapor sorption in poly (lactic acid). 2006. <i>Fluid Phase Equilibria</i> . Vol. 250, páginas 116-124.	1-24

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
14.11.2012

Examinador
I. Rueda Molíns

Página
1/4

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

B65D

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, TXT

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 14.11.2012

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones 1-24	SI
	Reivindicaciones	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones 2, 4, 5, 9, 11-16, 19-24	SI
	Reivindicaciones 1, 3, 6-8, 10, 17 y 18	NO

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

Base de la Opinión.-

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

1. Documentos considerados.-

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2010057658 A2 (UNI. DEGLI STUDI DI FOGGIA [IT]; CONSIGLIO NAZIONALE RICERCHE [IT]).	27.05.2010
D02	OLIVEIRA, N.S. et al. Carbon dioxide, ethylene and water vapor sorption in poly (lactic acid). <i>Fluid Phase Equilibria</i> . Vol. 250, páginas 116-124.	2006

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

En las reivindicaciones 1, 3, 6-8, 10, 17 y 18, de la solicitud de patente se reivindica un recipiente, que tiene forma de bandeja, para el envasado de productos vegetales, seleccionados de entre verduras, hortalizas, frutas, setas o flores cortadas, que comprende un cuerpo de material biodegradable, caracterizado porque la superficie interna del recipiente, destinada a estar en contacto con el producto que se envasa, está provista de una lámina de recubrimiento de ácido poliláctico o de cualquier otro biopolímero con capacidad de adsorción del etileno y del vapor de agua, lámina que contiene extractos naturales de aceites esenciales, seleccionados del grupo de aceites esenciales de canela, tomillo u orégano, aceites esenciales que contengan carvacrol, o combinaciones de los mismos, con actividad antimicrobiana, en una proporción comprendida entre el 2% y el 6% del peso total de la lámina de recubrimiento. Dichos aceites esenciales, incorporados a la lámina de recubrimiento son capaces de inhibir el crecimiento de bacterias Gram positivas, bacterias Gram negativas, mohos y levaduras.

El documento D01, que es el que refleja el estado de la técnica más cercano, divulga en las reivindicaciones 9 y 10, un recipiente, como por ejemplo una bandeja (líneas 3-5, página 5) para alimentos hecho de un polímero biodegradable, como el ácido poliláctico y de una sustancia con actividad antimicrobiana, frente a *Pseudomonas* spp. (líneas 4-8, página 11) como puede ser el aceite esencial de tomillo, en una proporción comprendida entre el 1% y el 20% del peso total, tal y como se indica en las líneas 5-8, de la página 4, del documento D01.

Es ampliamente conocido en el estado de la técnica, tal y como muestra el documento D02, como el ácido poliláctico presenta propiedades de adsorción de gases y vapores como el etileno y el vapor del agua.

Por tanto, teniendo en cuenta la información divulgada en el documento D01, las reivindicaciones 1, 3, 6-8, 10, 17 y 18 presentan novedad, pero no actividad inventiva, según lo establecido en los Artículos 6 y 8 de la Ley de patentes 11/1986.