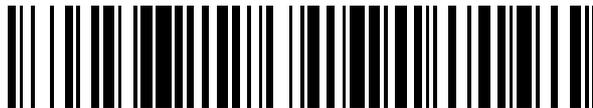


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 770 151**

21 Número de solicitud: 201831311

51 Int. Cl.:

B32B 27/36 (2006.01)

B32B 27/18 (2006.01)

B32B 27/02 (2006.01)

B32B 27/06 (2006.01)

B32B 27/12 (2006.01)

C08L 67/04 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

31.12.2018

43 Fecha de publicación de la solicitud:

30.06.2020

71 Solicitantes:

**NASTEPUR, S.L. (100.0%)
Paseo Gausa (Urb. Monte Picayo, nº11)
46530 Puzol (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**LAGARÓN CABELLO, José María;
TORRES GINER, Sergio;
MELÉNDEZ RODRÍGUEZ, Beatriz;
FIGUEROA LÓPEZ, Kelly Johana;
CABEDO MAS, Luis;
GÁMEZ PÉREZ, José;
SÁNCHEZ SAFONT, Estefanía y
ALDUREID, Abdulaziz**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **ENVASE BIODEGRADABLE, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y SU USO PARA CONTACTO, TRANSPORTE Y/O ALMACENAJE DE PRODUCTOS PERECEDEROS**

57 Resumen:

Envase biodegradable, su procedimiento de obtención y su uso para contacto, transporte y/o almacenaje de productos perecederos.

La presente invención se refiere a un envase biodegradable que comprende una capa estructural termoconformable con resistencia al rasgado y bajo coste y opcionalmente una capa barrera adhesiva, una capa activa adhesiva y/o una capa de contacto directo con producto; todas ellas basadas en polímeros biodegradables. Además, la presente invención se refiere a su proceso de obtención y a su uso para contacto, transporte y/o almacenaje de productos perecederos.

ES 2 770 151 A1

DESCRIPCIÓN

Envase biodegradable, su procedimiento de obtención y su uso para contacto, transporte y/o almacenaje de productos perecederos

5

La presente invención se refiere a un envase biodegradable que comprende una capa estructural termoconformable con resistencia al rasgado y bajo coste y opcionalmente una capa barrera a gases y vapores autoadhesiva, una capa activa autoadhesiva y/o una capa de contacto directo con producto; todas ellas basadas en polímeros biodegradables. Además, la presente invención se refiere a su proceso de obtención y a su uso para contacto, transporte y/o almacenaje de productos perecederos.

10

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

15

20

25

30

Actualmente, el envasado de alimentos abarca el mayor consumo de materiales plásticos, alrededor de un 40 % de los mismos [C. Silvestre, D. Duraccio, S. Cimmino, Food packaging based on polymer nanomaterials, Progress in Polymer Science 36(12) (2011) 1766-1782]. Los plásticos convencionales presentan dos grandes problemas medioambientales, por una parte, la mayoría derivan de fuentes fósiles no renovables (típicamente petróleo), y por otra, pueden tardar cientos de años en descomponerse en el medio ambiente, acumulándose en diferentes medios naturales. En este sentido, los bioplásticos se perfilan como una fuente medioambientalmente mucho más sostenible dado que pueden ser obtenidos a partir de fuentes naturales y biodegradables, es decir, que pueden ser transformados en sustancias simples por la acción directa de organismos vivos, y ser así eliminados más rápidamente del medio ambiente. Sin embargo, los bioplásticos continúan sin posicionarse en el mercado de los materiales plásticos empleados para el envasado de alimentos debido a que muchos provienen y compiten con las mismas fuentes que los alimentos y su desempeño es inferior a la de los plásticos convencionales, especialmente en propiedades de barrera a moléculas de bajo peso molecular (por ejemplo, vapor de agua y oxígeno). Esto puede suponer un problema tanto para garantizar el suministro de las materias primas, como la calidad y seguridad de ciertos productos alimenticios que requieren un envasado de alta barrera. Uno de los biopolímeros con propiedades barrera que más interés están despertando son los polímeros microbianos denominados polihidroxialcanoatos (PHA). Los inconvenientes de estos biopolímeros,

son su elevado coste, mala o nula termoconformabilidad y su excesiva fragilidad y mala resistencia al rasgado. En este sentido, diversos trabajos científicos han reportado que tanto el poli(3-hidroxi-butirato) (PHB) como el poly(3-hidroxi-butirato-co-valerato) (PHBV) poseen una elevada rigidez y límite elástico pero una escasa ductilidad y tenacidad, debido principalmente a su elevada cristalinidad, lo que limita su aplicación en el desarrollo de envases alimentarios. Por ejemplo, films de PHBV obtenidos por técnicas de termo-compresión presentan valores de módulo de Young en el rango de 1000–3000 MPa y un límite elástico de 20–40 MPa. Por ello, los films de PHB o PHBV presentan una cierta similitud mecánica con la de polímeros tradicionales, tales como el polietileno tereftalato (PET), poliestireno (PS), polipropileno (PP) o policarbonato (PC), con lo que podrían resultar muy interesantes para el desarrollo de envases rígidos [Savenkova, L.; Gercberga, Z.; Nikolaeva, V.; Dzene, A.; Bibers, I.; Kalnin, M. Mechanical properties and biodegradation characteristics of phb-based films. *Process Biochemistry* 2000, 35, 573-579]. Sin embargo, los films de PHBV también excesivamente frágiles, presentando valores de deformación a la rotura inferiores a un 6%, lo que hace necesario su modificación para su empleo en aplicaciones de envasado. Asociada a esta fragilidad se encuentra uno de los principales problemas de estos materiales para su aplicación en el envasado alimentario: la baja resistencia a rasgado que presenta y que compromete su procesado y posterior manipulación. La elevada cristalinidad de estos materiales también restringe su procesabilidad mediante procesos de termoconformado. De hecho, el PHB y PHBV solo pueden ser termoconformados en un estrecho rango de temperaturas, próximas a sus puntos de fusión. Esta circunstancia provoca la aparición de un fenómeno de “sagging” antes de su estiramiento, lo que asocia una pérdida considerable de estabilidad mecánica. Esta característica, por lo tanto, limita las posibles geometrías y su empleo generalizado para la obtención de envases por termoconformado en comparación con polímeros tradicionales.

El empleo de sistemas multicapas permite obtener envases con elevada barrera e, incluso, diferentes funcionalidades como, por ejemplo, propiedades activas o bioactivas. Esta metodología está ampliamente desarrollada en la industria para los polímeros convencionales, lo que actualmente permite obtener envases con las propiedades físicas requeridas para la conservación de alimentos. Sin embargo, en el caso de los biopolímeros, y especialmente en los polihidroxialcanoatos (PHA), la generación de multicapas biodegradables de alta barrera es inviable sin el empleo de

adhesivos sintéticos no biodegradables.

En este contexto, el desarrollo de patentes con el objetivo de obtener multicapas a partir de biopolímeros en el campo de los envases es escaso. Por ejemplo, ciertas
5 estructuras multicapa de biopolímeros pueden obtenerse mediante el empleo, como adhesivos, de mezclas binarias a partir de los biopolímeros empleados en las otras capas (exteriores). En este caso, mediante una mezcla de polibulieno adipato-co-tereftalato (PBAT) con un poliéster alifático, típicamente polilactido (PLA) o polihidroxicanoato (PHA), se pueden generar estructuras multicapa de PBAT con
10 polilactido PLA o polihidroxicanoatos PHAs con unas propiedades mecánicas adaptadas a las necesidades del material de envase. Sin embargo, estas estructuras siguen careciendo de alta barrera a gases o incluso vapor de agua a no ser que sean laminadas con substratos metálicos (por ejemplo, metalizado). En cualquier caso las multicapas necesitan de capas adhesivas biodegradables, no son termoconformables
15 y/o siguen teniendo problemas de resistencia al rasgado.

De acuerdo a estos antecedentes, es necesario desarrollar nuevos envases biodegradables termoconformables y con resistencia al rasgado que superen las desventajas mencionadas anteriormente.

20 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un envase biodegradable para alimentos basado preferiblemente en la bioeconomía circular, esto es que usa como materias primas residuos agroalimentarios, que comprende una capa estructural termoconformable, de
25 bajo coste y con resistencia al rasgado basada en polihidroxicanoatos (PHAs) que opcionalmente comprende una capa barrera autoadhesiva, una capa activa autoadhesiva y/o una capa para contacto directo con el producto perecedero, particularmente con un alimento. Todas las capas mencionadas están basadas en polímeros biodegradables, preferiblemente derivadas de residuos agroalimentarios,
30 urbanos o industriales y están hechas preferiblemente por un proceso electrodinámico de electroestirado. Dichas capas confieren adicionalmente al envase propiedades adhesivas, barrera y activas, así como resistencia al rasgado a la capa estructural.

Los principales componentes poliméricos biodegradables y de origen renovable de las

capas que forman el envase de la presente invención son los polihidroxicanoatos PHAs. Por ejemplo, y sin sentido limitativo, el poli(3-hidroxiбутирато) y el poli(3-hidroxiбутирато-co-3-valerato), que son un homopolíéster y un copolíéster, respectivamente, y que presentan una buena resistencia mecánica y propiedades barrera relativamente elevadas al oxígeno y al vapor de agua.

Además, la presente invención se refiere a su proceso de obtención que comprende una etapa de fabricación de la capa estructural termoconformable mediante extrusión en fundido y

- 10 • opcionalmente una etapa de fabricación de la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos,
 - opcionalmente una etapa de fabricación de la capa activa autoadhesiva mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una
15 combinación de ambos,
 - opcionalmente una etapa de fabricación de la capa para el contacto directo con el producto mediante extrusión en fundido, procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de los dos últimos,
- y una etapa de termoconformado final.

20 Por último, la presente invención se refiere al uso del envase de la presente invención para el contacto, transporte o el almacenamiento de productos perecederos tales como cosméticos farmacéuticos, biomédicos, electrónicos y alimentarios.

25 En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un envase biodegradable (a partir de aquí “el envase de la presente invención”) caracterizado por que comprende una capa estructural termoconformable (a) configurada para que aporte rigidez al envase y resistencia mecánica, resistencia al rasgado y capacidad para ser termoconformado, de espesor de entre 0,015 mm y 10 mm, que comprende una resina
30 y aditivos funcionales.

La resina comprende:

- una matriz polimérica que aporta rigidez, seleccionada de entre polihidroxicanoatos (PHAs), por ejemplo y sin sentido limitativo, preferiblemente PHB o PHBV; PLA y una
35 combinación de los mismos, en un contenido de hasta un 75% con respecto al total de

la resina;

- una segunda fase polimérica biodegradable de alta ductilidad, llamada elastomérica, -por ejemplo, y sin sentido limitativo- seleccionada de entre poliuretanos, polihidroxialcanoatos elastoméricos, elastómeros termoplásticos biodegradables, policaprolactonas y poliácido láctico en un contenido de hasta un 50% con respecto al total de la resina;

donde la suma de los porcentajes en peso de la matriz polimérica y de la segunda fase polimérica no excede el 100 % en la resina;

10 Ejemplo de esta segunda fase polimérica sin sentido limitativo son poliuretanos termoplásticos (TPU), polihidroxialcanoatos (PHAs) del tipo PHBV con contenidos altos de HV, es decir, mayor a 7 mol%, polihidroxitirato octanoato (PHBO), polihidroxitirato hexanoato (PHBH), SCL-PHA, MCL-PHA y LCL-PHA, siendo los polihidroxialcanoatos (PHAs) de longitud de cadena corta, media y larga.

Más ejemplos de una segunda fase polimérica y sin sentido limitativo son elastómeros termoplásticos biodegradables, policaprolactona (PCL), oligómeros de PLA, polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT), polibutilen succinato (PBS), o polibutilen succinato-co-adipato (PBSA) y almidones termoplásticos (TPS).

La resina arriba descrita puede llevar todo tipo de aditivos de proceso típicamente empleados por la industria del plástico con la función de, y sin sentido limitativo, nuclear, plastificar, estabilizar y facilitar el procesado de los polímeros. Estos aditivos vienen típicamente incorporados en los plásticos comerciales que componen los materiales componentes de la resina.

El envase de la presente invención comprende además de la resina arriba descrita, otros aditivos, denominados aditivos funcionales en esta invención, que se seleccionan de entre

- una carga rígida mineral en un contenido de hasta 70 phr (70 partes por cada 100 partes de resina),
- aditivos compatibilizantes en un contenido de hasta 10 phr (10 partes por cada 100 partes de resina y

- una combinación de los mismos.

La carga mineral está configurada para abaratar y/o proveer de resistencia al rasgado y estabilidad durante el termoconformado en un contenido de hasta 70 phr
5 preferiblemente se selecciona de entre arcillas, carbonato cálcico, hidrotálcitas o hidróxidos dobles, nitruro de boro, dióxido de titanio, con o sin organomodificación, y una combinación de los mismos.

10 Como por ejemplo y sin sentido limitativo talco, arcillas laminares y tubulares, carbonato cálcico, hidrotálcitas o hidróxidos dobles, nitruro de boro, dióxido de titanio, con o sin organomodificación, y una combinación de los mismos.

Los aditivos compatibilizantes son capaces de reaccionar químicamente con los polímeros y/o cargas mencionadas anteriormente, en un contenido de hasta 10 phr,
15 preferiblemente se seleccionan de entre peróxidos, isocianuratos, disiocianatos, acrilatos, resinas epoxi y compuestos con funcionalidad epóxido, fosfatos, fosfitos, policarbodiimida, aceites vegetales multi-funcionalizados con grupos acrilato, epóxido o maléico, y una combinación de los mismos.

20 Como por ejemplo y sin sentido limitativo:

- peróxidos tales como peróxido de dicumilo (DCP), di-(2-terc-butilperoxiisopropil)-benceno (BIB), peróxido orgánico de 2,5-dimetil-2,5-di(terc-butilperoxi)-hexano, peróxido de diamilo (DAPO), peróxido de tert-butilo cumilo (TBCP), peróxido de di-terc-butilo (DTBP) y otros peróxidos orgánicos

25 - isocianuratos como isocianurato de triglicidilo (TGIC) y tris[2-(acriloiloxi)-etil] isocianurato

- disiocianatos como diisocianato de hexametileno (HMDI), polidiisocianato de hexametileno (pHDI), diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,4-fenileno, diisocianato de 1,3-fenileno, 4,4'-metilenbis(isocianato de fenilo), 4,4'-
30 diisocianato de difenilmetano, diisocianato de tolueno (TDI), 1,3-bis(isocianatometil) benceno y diisocianato de trans-1,4-ciclohexileno

- acrilatos como metacrilato de glicidilo, poli (metacrilato de glicidilo), poli (etileno-co-glicidil metacrilato) y poli (etileno-co-metil acrilato-co-glicidil metacrilato).

35 - resinas epoxis tales como oligómeros de estiro-acrilato funcionalizados con

- grupos epóxido (en inglés “Epoxy-based Styrene–Acrylic Oligomers, ESAOs”) y otros compuestos con funcionalidad epóxido como diglicidil éter, resorcinol diglicidil éter, bisfenol A diglicidil éter, diglicidil 1,2-cyclohexanodicarboxilato, poli (etilenglicol) diglicidil éter, glicerol diglicidil éter, 1,4-butanodiol diglicidil éter y bisfenol F diglicidil éter.
- 5 - fosfatos,
- fosfitos tales como fosfito de tris(nonilfenilo) (TNPP) y tris (2,4-di-terc-butilfenil) fosfito,
- policarbodiimida (PCDI),
10 - aceites vegetales multi-funcionalizados con grupos acrilato, epóxido o maleico, y una combinación de los mismos.

En una realización preferida del envase de la presente invención, la capa estructural termoconformable (a) además comprende como aditivo funcional

- 15 - una carga rígida renovable y/o biodegradable en un contenido de hasta 40 phr,

La carga rígida renovable y/o biodegradable, proviene preferentemente de residuos agroalimentarios, municipales o industriales y está configurada para abaratar y facilitar el termoconformado en un contenido de hasta 40 partes por cada 100 partes de resina (phr), es decir, 40 g añadidos a cada 100 g de resina de polímeros haciendo por tanto un total de 140 g, preferiblemente se selecciona de entre celulosa, cargas lignocelulósicas y una combinación de los mismos;

25 Como por ejemplo y sin sentido limitativo, celulosas y cargas lignocelulósicas derivadas de residuos tales como harina de almendra o de nuez, fibras vegetales diversas procedente de hoja, tallo, raíz, fruto o cáscara incluidos residuos de jardín y parque de primer uso o reciclado.

30 Preferiblemente, el envase de la presente invención tiene un espesor de entre 0,015 mm y 10 mm, que son espesores utilizados para obtener, por ejemplo, bandejas termoconformadas. Más preferiblemente, el envase termoconformable de la presente invención tiene un espesor de entre 0,1 y 1 mm.

En una realización preferida del envase de la presente invención, La matriz polimérica de polihidroxicanoato se selecciona de entre poli(3-hidroxitirato), poly(3-

35

hidroxibutirato-co-valerato), poliácido láctico y una combinación de los mismos. En otra realización más preferida aún del envase de la presente invención la matriz polimérica de polihidroxicanoato es de polihidroxibutirato (PHB).

5 En una realización preferida de la segunda matriz polimérica de la capa estructural termoconformable (a) del envase de la presente invención, ésta contiene polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) y poly(3-hidroxibutirato-co-valerato) (PHBV), donde la concentración molar de HV en el PHBV es de entre 1 y 80, y más preferentemente de entre 7 y 60.

10

En una realización preferida del envase de la presente invención, dicho envase comprende:

- o una resina que comprende
 - una matriz polimérica de polihidroxicanoato en un porcentaje en peso de un 60% con respecto al total de la resina,
 - una segunda fase polimérica biodegradable elastomérica en un porcentaje en peso de un 40% con respecto al total de la resina,
- o una carga mineral de carbonato cálcico, con o sin organomodificación, en un contenido de 20 phr (20 partes por cada 100 partes de resina)
- 20 o y un aditivo compatibilizante en un contenido de 2 phr (2 partes por cada 100 partes de resina)

En la presente invención se entiende por “carga mineral de carbonato cálcico con o sin organomodificación” por aquella carga de carbonato cálcico de cualquier origen, precipitado o natural, que o bien se usa en su estado de obtención o con un tratamiento mecánico para controlar su tamaño y dispersión de tamaños o bien se modifica químicamente, lo que se denomina también carbonato cálcico recubierto, con algún compuesto de naturaleza orgánica y/o con sus sales con el objetivo de facilitar su disgregado y reducción de tamaño y/o para reducir su hidrofiliidad y así aumentar su compatibilidad con matrices plásticas. De entre los organomodificados los más interesantes para la aplicación de esta invención son aquellos grados que usan modificaciones orgánicas permitidas por la legislación de contacto alimentario.

En otra realización preferida del envase de la presente invención, dicho envase comprende:

35

- o una resina que comprende
 - una matriz polimérica de polihidroxialcanoato en un porcentaje en peso de un 50% con respecto al total de la resina,
 - una segunda fase polimérica biodegradable elastomérica en un porcentaje en peso de un 50% con respecto al total de la resina,
- o una carga renovable y biodegradable de celulosa en un contenido de 10 phr (10 partes por cada 100 partes de resina),
- o una carga mineral de carbonato cálcico, con o sin organomodificación, en un contenido de 20 phr (20 partes por cada 100 partes de resina)
- o y un aditivo compatibilizante en un contenido de 2 phr (2 partes por cada 100 partes de resina)

Opcionalmente, el envase de la presente invención puede contener además capas configuradas para incrementar la resistencia al rasgado y proveer de propiedades barrera, activas y de contacto:

En una realización preferida el envase de la presente invención, éste además comprende una capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , preferiblemente de entre 1 μm y 25 μm , situada sobre la capa estructural (a), que comprende un recubrimiento en forma de fibras electroestiradas de polímeros y biopolímeros con propiedades barrera a gases y vapores, especialmente propiedades barrera al oxígeno, tales como y sin sentido limitativo, polihidroxialcanoatos (PHAs), proteínas, polisacáridos, lípidos, poliácido láctico (PLA), alcohol polivinílico (PVOH), copolímeros de etileno-vinil alcohol (EVOH29, EVOH32, EVOH44, etc.), policloruro de vinilideno (PVDC), ácido poli(láctico-co-glicólico) (PGLA) y ácido poliglicólico (PGA);

De forma adicional, las fibras del recubrimiento pueden contener partículas, incluidas aquellas de tamaño nanométrico y/o láminas de espesor nanométrico en su interior configuradas para incrementar las propiedades barrera de la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), especialmente propiedades barrera a oxígeno. Dichas partículas y/o láminas se encuentran en un porcentaje en peso de entre 0,01% y 40% con respecto al total polimérico de la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b).

Ejemplos de nanopartículas sin sentido limitativo son nanocristales de celulosa

(CNC), celulosa nanofibrilada (NFC), celulosa microfibrilada (MFC) y nanocelulosa bacteriana (BNC), con o sin organomodificación.

5 Ejemplos de láminas de espesor nanométrico son aquellas formadas por, sin sentido limitativo, nanoarcillas, hidrotalcitas o hidróxidos dobles laminares, derivados del carbono tales como grafeno, nanotubos y nanofibras de carbono, con o sin organomodificación, y una combinación de los mismos.

10 En otra realización preferida del envase de la presente invención, el envase de la presente invención además comprende una capa barrera a gases y vapores obtenida por casting (b) de celulosa (CNC), celulosa nanofibrilada (NFC), celulosa microfibrilada (MFC), nanocelulosa bacteriana (BNC), con o sin organomodificación, y una combinación de los mismos.

15 Para facilitar el anclaje a la capa estructural (a) existen varias opciones:

20 En una realización preferida del envase de la presente invención, éste además comprende una capa autoadhesiva, situada entre la capa (a) y (b) y/o sobre la capa (b), de fibras electroestiradas de polímeros y biopolímeros seleccionadas de entre polihidroxiálcanoatos, proteínas, polisacáridos, lípidos, poliácido láctico, alcohol polivinílico, copolímeros de etileno-vinil alcohol, policloruro de vinilideno, ácido poli(láctico-co-glicólico y ácido poliglicólico.

25 - En otra realización preferida del envase de la presente invención, a la capa estructural termoconformable (a) del envase se le puede aplicar un tratamiento de activación de la superficie tal como, y sin sentido limitativo, un tratamiento corona o similar, si fuera necesario, para facilitar la adhesión con la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b).

30 - En la presente invención se entiende por “tratamiento corona” como aquel tratamiento de activación de la superficie de la capa estructural termoconformable (a) que consiste en la aplicación de una descarga de plasma sobre la superficie de la película polimérica y que favorece la adhesión de una segunda capa.

35 Cabe señalar que la ventaja de utilizar una capa autoadhesiva, situada entre la capa

(a) y (b) y/o sobre la capa (b), de fibras electroestiradas de polímeros y biopolímeros para actuar como adhesivo sería que la adhesión no necesita ser promocionada adicionalmente con tratamientos de activación superficiales como es el tratamiento tipo corona. La unión de las capas se realiza mediante un tratamiento térmico a
5 temperaturas moderadas ("annealing") opcionalmente bajo presión, bien antes, o durante el proceso de termoconformado final del envase.

Preferentemente, el envase de la presente invención comprende además al menos una capa activa electroestirada autoadhesiva (c) seleccionada de entre
10 - una capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo antimicrobiano, o
- una capa activa autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada
15 sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) que consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente un polihidroxialcanoato, que comprende al menos un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos.

20 La capa activa autoadhesiva (c) es antimicrobiana y está configurada para aumentar la resistencia al rasgado, dar propiedades adhesivas e impedir la formación o el crecimiento de patógenos en el envase. Dicha capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c) tiene un espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , preferiblemente de entre
25 1 μm y 25 μm , y está situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b). Dicha capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c) consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente es un polihidroxialcanoato (PHA) que comprende un agente activo antimicrobiano, donde dicho agente activo antimicrobiano puede estar basado en:

30 - compuestos orgánicos antimicrobianos tales como aceites esenciales y extractos naturales, como por ejemplo orégano, canela, clavo, menta, romero, té verde, jengibre, limón, ajo, pimienta negra, nuez moscada, comino, eucalipto, hinojo, lima, mejorana, albaricoque, albahaca, tomillo, cúrcuma, lavanda, vainilla, cilantro, antocianinas, extractos fenólicos, quinonas, saponinas, flavonoides, taninos, cumarinas, terpenoides,
35 alcaloides, ácidos orgánicos como por ejemplo láctico, málico, cítrico, acético,

propiónico, benzoicos, polímeros como quitosano, enzimas, por ejemplo lisozima, lactoferrinas, lactoperoxidasa, glucosa oxidasa, ϵ -polilisina, peroxidasa, y bacteriocinas, como por ejemplo natamicina, pediocina y nisina y mezclas de todos ellos.

- 5 - compuestos inorgánicos antimicrobianos tales como materiales metálicos, como por ejemplo micro- o nanopartículas de plata (AgNPs), de oro (AuNPs), de cobre (CuNPs), de platino (PtNPs) y óxidos metálicos como por ejemplo óxido de cinc (ZnO), óxido de titanio (TiO₂), óxido de magnesio (MgO) y mezclas de todos ellos.
- 10 La capa activa autoadhesiva (c) que comprende al menos un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos, está configurada para aumentar la resistencia al rasgado, proporcionar propiedades adhesivas y conferir otras propiedades activas al envase diferentes de las
- 15 propiedades antimicrobianas. Dicha capa activa (c) tiene un espesor de entre 0,1 μ m y 100 μ m, preferiblemente de entre 1 μ m y 25 μ m, y está situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), y consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente es un polihidroxialcanoato (PHA) que comprende al menos un agente activo seleccionado de entre compuestos
- 20 secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos.

Ejemplos sin sentido limitativo son:

- 25 - compuestos "secuestradores" de oxígeno orgánicos, tales como ácido ascórbico, catecol, sales de ascorbato, poliamidas secuestradoras de oxígeno, y/o inorgánicos tales como hierro (Fe), óxido de cerio, paladio (Pd), cobalto (Co) catalizado y mezclas de todos ellos.
- absorbedores de humedad, tales como copolímeros de almidón, carboximetilcelulosa (CMC), sales de poliácridato, tierra de diatomeas, silica gel, propane-1,2-diol y polivinil alcohol (PVOH)
- 30 - reguladores de sabor, tales como triacetato de celulosa, ácido cítrico, papel acetilado, carbón activado, zeolitas, arcillas y ascorbato
- absorbedores de etileno, tales como cloruro de paladio (PdCl₂), sulfato de cobre (CuSO₄), plata (Ag), óxido de titanio (TiO₂), níquel (Ni), silica gel-potasio y arcillas
- 35 - una combinación de los mismos

En otra realización preferida del envase de la presente invención, éste además comprende una capa activa autoadhesiva (c) de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una
5 capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno, antimicrobiano y una combinación de los mismos.

10 En una realización preferida el envase de la presente invención comprende además una capa para el contacto directo con el producto (d) configurada para estar en contacto directo con el producto envasado, limitar la migración de los agentes activos y/o actuar como barrera funcional frente a la migración. Dicha capa para el contacto
15 directo con el producto se sitúa sobre la capa activa y tiene un espesor de entre 10 μm y 100 μm , preferiblemente por debajo de 50 μm , hecha sin sentido limitativo de polímeros biodegradables de contacto con el producto; preferiblemente basada en polihidroxialcanoatos (PHAs).

Otro aspecto de la presente invención se refiere al procedimiento de obtención del
20 envase mencionado anteriormente que está caracterizado por comprender una etapa de fabricación de la capa estructural termoconformable (a) mediante extrusión en fundido y

- opcionalmente una etapa de fabricación de la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos
25 o una combinación de ambos
- opcionalmente una etapa de fabricación de la capa activa autoadhesiva (c) mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos,
- opcionalmente una etapa de fabricación de la capa para el contacto directo con
30 el producto (d) mediante extrusión en fundido, procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o combinación de los dos últimos, es decir, una combinación de procesos electrodinámicos y procesos aerodinámicos.
- y una etapa de termoconformado final.

35 La capa estructural termoconformable (a) se fabrica mediante extrusión en fundido.

La capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) se fabrica mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos, preferiblemente mediante el proceso electrodinámico de electroestirado.

5

Las capas activas autoadhesivas (c) seleccionada de entre

10 - una capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo antimicrobiano, o

15 - una capa activa autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) que consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente un polihidroxialcanoato, que comprende al menos un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos; y

20 - una combinación de las mismas se fabrican mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos.

La capa autoadhesiva (c) de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno, antimicrobiano y una combinación de los mismos se fabrican mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos.

30

Ejemplos de “procesos electrodinámicos” en la presente invención son el electroestirado (en inglés electrospinning) o el electrosprayado (en inglés electrospraying).

Ejemplos de “procesos aerodinámicos” en la presente invención son el hilado por soplado (en inglés solution blow spinning) o el esprayado por soplado (en inglés solution blow spraying).

- 5 La capa para el contacto directo con el producto (d) se fabrica mediante extrusión en fundido, por ejemplo y sin sentido limitativo extrusión por casting o por soplado, procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o combinación de los dos últimos, es decir, una combinación de procesos electrodinámicos y procesos aerodinámicos.
- 10 En una realización preferida del procedimiento de la presente invención, cuando éste comprende todas las capas, dicho procedimiento está caracterizado por que comprende las siguientes etapas:
- i) fabricación de una capa estructural termoconformable (a) mediante extrusión en fundido;
 - 15 ii) fabricación de una capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) sobre la estructura obtenida en (i) mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos;
 - iii) fabricación
 - al menos una capa activa autoadhesiva (c) sobre la estructura obtenida en
 - 20 (ii) seleccionada de entre
 - una capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un
 - 25 agente activo antimicrobiano, o
 - una capa activa autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) que consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente un polihidroxialcanoato, que comprende al menos un
 - 30 agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos; y
 - una combinación de las mismas;
 - o una capa activa autoadhesiva de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm ,
 - 35 situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que

5 consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno, antimicrobiano y una combinación de los mismos;

mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos;

10 iv) fabricación de una capa para el contacto directo con el producto (d) sobre la estructura obtenida en (iii) mediante extrusión en fundido, procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de los dos últimos, es decir, una combinación de procesos electrodinámicos y procesos aerodinámicos;

y

15 v) termoconformado de la estructura final obtenida en la etapa (iv)

Más preferiblemente, la etapa (iii) de dicho procedimiento se lleva a cabo mediante un proceso electrodinámico de electroestirado.

20 Más preferiblemente, la etapa (iv) de dicho procedimiento se lleva a cabo mediante un proceso de extrusión por casting o por soplado.

25 En otra realización preferida del procedimiento de la presente invención, la etapa (iv) además comprende una etapa (iv'), entre la etapa (iv) y la etapa (v), de tratamiento térmico, a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la capa estructural (a).

30 El envase biodegradable de la presente invención se selecciona, sin sentido limitativo, de la lista que consiste en bandejas, platos, bolsas, blísteres, filmes, botellas, tarrinas, cubiertos y cuchillos, vasos, cápsulas de café y pajitas. Las bandejas pueden ser mono o multicapa termoconformadas.

35 El último aspecto de la presente invención se refiere al uso del envase descrito anteriormente para contacto, transporte y/o almacenaje de productos. Preferiblemente se trata de productos perecederos tales como cosméticos, farmacéuticos, biomédicos, de cuidado personal y productos alimentarios.

A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra "comprende" y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y figuras se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

10 FIG. 1 Microscopia electrónica de barrido (SEM) del ENVASE 3, que muestra la buena dispersión y adhesión de la mezcla del polímero rígido y elastomérico, gracias a la adición del aditivo compatibilizante Joncryl ADR-4400.

15 FIG. 2 Microscopia electrónica de barrido (SEM) del ENVASE 5, que muestra la buena dispersión y adhesión de la mezcla polímero rígido, elastomérico, aditivo compatibilizante y carbonato cálcico.

20 FIG. 3. Difracción de Rayos X de los ENVASES 3 y ENVASE 5, donde se observa que el mineral actúa como antinucleante, reduciendo la cristalinidad de la resina y evitando su fragilidad.

25 FIG. 4. Esquema del proceso de obtención del sistema multicapa del ejemplo ENVASE 10 basado en: estructura monocapa de composite de PHB (descrita en el ejemplo del ENVASE 2), capa barrera de fibras electroestiradas de EVOH, capa activa de fibras electroestiradas de PHBV20 conteniendo cinamaldehído y capa de contacto alimentario.

EJEMPLOS

30 A continuación, se ilustrará la invención mediante unos envases obtenidos por los inventores, que pone de manifiesto la efectividad del producto de la invención.

ENVASE 1:

Para la fabricación de la capa estructural se emplea un polihidroxicanoato (PHA) del tipo comercial PHB 309, un homopolíéster biodegradable producido y comercializado por Biomer (Krailling, Alemania). El procesado se realiza en una extrusora de doble husillo corrotante modelo D30 de Construcciones Mecánicas Dupra, S.L. (Alicante, España). Los husillos presentan un diámetro (D) de 25 mm y una relación de longitud/diámetro (L/D) de 24. El equipo presenta 4 zonas individuales de calefacción. Las condiciones de trabajo para su procesado fueron 185/180/175/170 °C y 40 rpm.

Los hilos extruidos, tras su paso por una boquilla anular, se peletizan en una cuchilla al aire. Los pellets resultantes se procesan en una extrusora mono husillo Haake Rheomex 252p con un husillo Maddock y un L/D de 25 aclopada a una boquilla de extrusión plana preparada para obtener una película o films (de hasta 250 micras) o láminas (por encima de 250 micras) y se calandra para hacer una bobina con espesor controlado. La capa estructural resultante se obtuvo en forma de lámina con un espesor promedio de 0,45 mm. Todas las muestras fueron envejecidas durante 15 días a 25 °C y 40% de humedad relativa para asegurar el desarrollo completo de la cristalinidad del material, antes de proceder a su caracterización física y de termoconformado.

20

El estudio de las propiedades mecánicas se llevó a cabo en ensayos a tracción hasta rotura en dirección MD (dirección de extrusión de la lámina) de acuerdo a la norma ASTM D638 (probeta Tipo IV) en una máquina universal de ensayos AGS-X 500N de Shimadzu Corp. (Kioto, Japón). La resistencia al rasgado se determinó según la norma UNE-EN ISO 6383 en materiales en forma de película y con la geometría especificada por la norma. La medida consiste en fijar a cada una de las dos mordazas de tracción una de las dos tiras resultantes del corte en el extremo izquierdo, tirar de ellos y registrar la fuerza necesaria para que el corte se propague hasta alcanzar el borde de la muestra por el extremo opuesto al del inicio del corte. Los resultados que se muestran se corresponden con el valor máximo de fuerza necesaria para la propagación de la grieta en dirección transversal a la de extrusión dividida por el espesor de la probeta analizada. La resistencia típica al rasgado de una lámina de un material comercial actual del que se hacen las bandejas (PET) en las condiciones de ensayo similares a las empleadas en la presente invención es de unos 40 N/mm. La rigidez mecánica de una bandeja de PP es típicamente de 1300 MPa. Estos datos se

35

utilizaron como referencia para asegurar la resistencia al rasgado y de rigidez mecánica mínima de los envases desarrollados en esta invención.

5 La capa estructural se termoconformó en la termoconformadora (SB 53c, Illig, Helmut Roegele, Alemania) a 600°C durante 30 segundos y seguidamente se aplica el vacío forzando a la lámina a adquirir la forma del molde.

10 Los resultados se muestran en la Tabla 1. Esta muestra de Envase 1 presenta un elevado módulo elástico y una resistencia al rasgado deficiente. Además, la elongación a rotura es baja y la termoconformabilidad es mala.

Tabla 1. Propiedades mecánicas y de termoconformabilidad de los ENVASES 1-10.

Muestra	Módulo elástico (MPa)	Elongación a rotura (%)	Resistencia al rasgado, (N/mm)	Termoconformabilidad
ENVASE 1	2600 ✓	4,5 ✗	10,3 ✗	✗
ENVASE 2 (bajo coste, de residuos)	2710 ✓	4,1 ✗	8,0 ✗	✓
ENVASE 3	1490 ✓	19,3 ✓	75,2 ✓✓	✓
ENVASE 4 (bajo coste, de residuos)	1780 ✓	4,1 ✗	8,9 ✗	≈
ENVASE 5 (muy bajo coste)	1610 ✓	35,4 ✓	71,4 ✓✓	✓
ENVASE 6 (muy bajo coste, de residuos)	1410 ✓	9,1 ≈	40,5 ✓	✓

ENVASE 7 (muy bajo coste, de residuos)	1400 ✓	91,5 ✓✓	68,6 ✓✓	✓✓
ENVASE 8	2560 ✓	4,5 ✗	20 ≈	✗
ENVASE 9	2680 ✓	4 ✗	15 ≈	✓
ENVASE 10	2500 ✓	4,3 ✗	18 ≈	✓

Nota: ✓✓ Excelente, ✓ Bueno, ≈ Regular, ✗ Malo

ENVASE 2:

- 5 Para la fabricación de la capa estructural se emplea como material base PHB 309, el mismo biopolímero empleado para la obtención del ENVASE 1. A éste se le añaden 10 g de lignocelulosa procedente de residuos para reducir el coste por cada 100 gramos de PHB, es decir, en una concentración de 10 phr, donde dicha lignocelulosa se ha suministrado por Unió Coop (Tarragona, España) a partir de la molienda mecánica y
- 10 posterior tamizado de cáscara de almendra y avellana, y con una granulometría controlada por debajo de 200 micrómetros. Asimismo, se introducen DCP y TGIC, al 0,25 y 1 phr, respectivamente, para favorecer la compatibilidad de las partículas de lignocelulosa con la matriz de PHB. Ambos reactivos fueron adquiridos en Sigma Aldrich S.A (Madrid, España).
- 15 Toda la mezcla se procesa en una extrusora de doble husillo y se obtiene lamina que luego se termoconforma en bandeja en las mismas condiciones descritas para la obtención del ENVASE 1. Las propiedades mecánicas se determinan, posteriormente, tras 15 días de envejecimiento en las mismas condiciones aplicadas en el ENVASE 1.
- 20 La Tabla 1 incluye los resultados obtenidos. Esta capa estructural presenta un módulo elástico superior al del envase descrito en el ejemplo ENVASE 1, una baja elongación a rotura, menor resistencia al rasgado, pero una termoconformabilidad mejorada.

ENVASE 3:

Con el objetivo de mejorar la elongación a rotura, la resistencia al rasgado y la termoconformabilidad de la capa estructural descrita en el ejemplo ENVASE 1, al material de base PHB (PHB 309, Biomer) se le añade un 40% de un elastómero biodegradable comercial PBAT con referencia comercial Ecoflex F blend C1200 y 2 phr de Joncryl ADR-4400, ambos de BASF S.A. (Barcelona, España).

El mezclado de todos estos aditivos se realiza en las mismas condiciones empleadas en los ENVASES 1 y 2, obteniéndose láminas con un espesor promedio de 0,45 mm. De la misma forma descrita para los ejemplos anteriores, la lámina obtenida se procesa por termoconformado para generar una bandeja. La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos la lámina y características de termoconformabilidad. Esta capa estructural presenta un módulo elástico inferior al del envase descrito en el ejemplo ENVASE 1, pero una elevada elongación a rotura, una resistencia al rasgado buena y una buena termoconformabilidad. Estos buenos resultados mecánicos se atribuyen a una interacción íntima entre ambos polímeros favorecida por el uso del compatibilizante Joncryl ADR-4400, como se puede observar en la Figura 1.

ENVASE 4:

En otro ejemplo se emplea como material base de PHB (PHB 309, Biomer) y se le añade un 40% de un elastómero biodegradable comercial PBAT (Ecoflex F blend C1200, BASF) y 2 phr de Joncryl ADR-4400 (BASF). Con el objetivo de mejorar la rigidez del envase con respecto al ejemplo descrito en el ENVASE 3, se añaden 10 g de lignocelulosa por 100 g de resina polimérica (PHB/PBAT). La lignocelulosa se ha obtenido/producido por Unió Coop (Tarragona, España), según lo descrito en el ejemplo del ENVASE 2.

El mezclado de todos estos aditivos se realiza en las mismas condiciones empleadas en los ENVASES 1-3, obteniéndose láminas con un espesor promedio de 0,45 mm. De la misma forma descrita para los ejemplos anteriores, la lámina obtenida se procesa por termoconformado para generar una bandeja. La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos de la lámina y las características de termoconformabilidad. La lámina obtenida presenta una rigidez (módulo de elasticidad) mayor a la del ENVASE 3

descrito en el ejemplo anterior pero una elongación a rotura y una resistencia al rasgado inferiores. La termoconformabilidad es aceptable, pero peor que el ENVASE 3.

5 **ENVASE 5:**

En un nuevo ejemplo, al material base de PHB (PHB 309, Biomer) se le añade un 40% de un elastómero biodegradable comercial PBAT (Ecoflex F blend C1200, BASF) y 2 phr de Joncryl ADR-4400 (BASF). Con el objetivo de reducir el coste y equilibrar las propiedades mecánicas con respecto al envase descrito en los ejemplos ENVASE 3 y ENVASE 4, se añaden 20 g de carbonato cálcico (Omya, Oftringen, Suiza) por cada 100 g de resina de biopolímero, es decir, 20 phr.

El mezclado de todos estos aditivos se realiza en las mismas condiciones empleadas en los ENVASES 1-4, obteniéndose láminas con un espesor promedio de 0,45 mm. De la misma forma descrita para los ejemplos anteriores, la lámina obtenida se procesa por termoconformado para generar una bandeja. La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos de la lámina y las características de termoconformabilidad. Este envase presenta un módulo elástico y una elongación a rotura superiores a los del envase descrito en el ejemplo ENVASE 3 y una resistencia al rasgado excelente. La termoconformabilidad es buena. Este cambio en el comportamiento se atribuye a un efecto antinucleante del carbonato por el hecho de estar bien disperso en la resina (ver morfología en Figura 2) e inhibir el desarrollo de la cristalinidad del PHB. En la Figura 3 se presentan los patrones de difracción de rayos X para los envases 3 y 5 y se puede comprobar que la adición del carbonato cálcico conduce a un descenso de la cristalinidad total de la muestra.

ENVASE 6:

En este ejemplo, al material base de PHB se le añade un 50% de un elastómero biodegradable comercial PBAT (Ecoflex F blend C1200, BASF) y 2 phr de Joncryl ADR-4400 (BASF). Asimismo, se añaden 10 g de lignocelulosa y 20 g de carbonato cálcico por 100 g de resina polimérica (PHB/PBAT), es decir, 10 y 20 phr, respectivamente. La lignocelulosa se ha obtenido/producido por Unió Coop (Tarragona, España), según lo descrito en el ejemplo del ENVASE 2. Se emplea el

mismo carbonato cálcico que el descrito en EJEMPLO 5. Se debe remarcar que este ejemplo no presentó suficiente resistencia al rasgado cuando la resina contenía un 40% de PBAT, como en los casos anteriores. Por tanto, se incrementó el contenido de PBAT a un 50%.

5

El mezclado de todos estos aditivos se realiza en las mismas condiciones empleadas en los ENVASES 1-5, obteniéndose láminas con un espesor promedio de 0,45 mm. De la misma forma descrita para los ejemplos anteriores, la lámina obtenida se procesa por termoconformado para generar una bandeja. La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos de la lámina y características de termoconformabilidad. Este envase presenta un módulo elástico y una elongación a rotura aceptables. La resistencia al rasgado y la termoconformabilidad son buenas.

10

ENVASE 7:

15

Para la fabricación de este envase se emplea PHB (PHB 309, Biomer) como material base y se le añade un 12% de PHBV elastomérico de bajo coste y obtenido a partir de residuos producido, a escala de planta piloto, en la Universidad NOVA (Lisboa, Portugal). Para la obtención de este copoliéster biodegradable se emplearon cultivos microbianos mixtos alimentados con frutas fermentadas que fueron obtenidos a partir de pulpas de fruta suministradas por SumolCompal S.A. (Portugal) obtenido como residuo industrial de la industria de zumo. La fracción de HV en el copolímero es de aproximadamente 20 mol% (PHBV20). También se incorpora un 40% de elastómero biodegradable comercial PBAT (Ecoflex F blend C1200, BASF S.A.) y 2 phr de Joncryl ADR-4400 (BASF S.A.). Asimismo, se añaden 20 g de carbonato cálcico por 100 g de resina polimérica, es decir, 20 phr con respecto a PHB/PHBV/PBAT.

20

25

El mezclado de todos estos aditivos se realiza en las mismas condiciones empleadas en los ENVASES 1-5, obteniéndose láminas con un espesor promedio de 0,45 mm. De la misma forma descrita para los ejemplos anteriores, la lámina obtenida se procesa por termoconformado para generar una bandeja. La Tabla 1 muestra sus resultados mecánicos de la lámina y características de termoconformabilidad. Este envase presenta un módulo elástico aceptable y una elongación a rotura, resistencia al rasgado y termoconformabilidad excelentes.

35

Cuando a esta mezcla se le añade adicionalmente un 10 phr de microcelulosa de residuos, como en ejemplos anteriores, se incrementa la rigidez del material (1650 MPa) manteniendo todas las demás propiedades dentro del rango de aceptabilidad y por tanto también se puede considerar un material adecuado para hacer un envase óptimo, cuando se necesita reducir todavía más el coste e incrementar la rigidez.

ENVASE 8:

El objetivo de este ejemplo es mostrar una bandeja bicapa de acuerdo a la presente invención con propiedades mecánicas adecuadas para su empleo como envase. La lámina obtenida en el ejemplo del ENVASE 1 se emplea como capa estructural y sobre ella se deposita mediante la técnica de electroestirado (electrospinning) una capa que consiste en fibras electroestiradas elastoméricas de PHBV20 derivadas de residuos de fruta. La obtención del PHBV20 se detalló en el ejemplo del Envase 7.

Para generar las fibras se prepara una disolución de PHBV20 8% (peso/vol) en cloroformo/butanol 75:25 (vol/vol), ambos disolventes obtenidos en Sigma Aldrich S.A. (Madrid, España), que se agita a temperatura ambiente durante 24 h. Para ello se emplea un dispositivo de planta piloto Fluidnatek® LE-10 de alto rendimiento fabricado por Bioinicia S.L. (Valencia, España). El equipo es operado por medio de un inyector de aguja motorizado, escaneando horizontalmente hacia un colector de rodillo donde se dispone la capa estructural. La Tabla 2 incluye las condiciones de procesamiento mediante electroestirado de PHBV20. Este experimento se lleva a cabo en condiciones ambientales, es decir, 25 °C y 40 % HR.

25

Tabla 2. Condiciones óptimas seleccionadas durante el electrospinning para PHBV20.

Muestra	Concentración (% en peso)	Voltaje (kV)	Caudal (ml/h)	Distancia aguja- colector (cm)	Tiempo (h)
PHBV20	8	13	6	21,5	2

La estructura multicapa resultante se somete a termoconformado en el equipo en condiciones descritas en los ejemplos anteriores. A la vez que se obtiene la bandeja se sellan las capas, quedando de esta manera formado el envase bicapa. La capa del film electroestirado, tras el termoconformado, presenta un espesor de

aproximadamente 10 micras. Los resultados mecánicos se midieron cuando la estructura bicapa se sometió a un proceso de annealing a 125 °C durante 5 segundos, para promover la formación de un film a partir de las fibras por coalescencia y por tanto con adherencia entre capas.

5

La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos de la lámina bicapa y las características de termoconformabilidad. Este envase presenta un alto módulo elástico, una baja elongación a rotura, mayor resistencia al rasgado que el ENVASE 1 y termoconformabilidad mejorada. Por tanto, la ruta de aplicar capas electroestiradas sobre el sustrato conduce a un material con mayor resistencia al rasgado y mejor termoconformabilidad.

10

ENVASE 9:

15

El objetivo de este ejemplo es mostrar una lámina bicapa de acuerdo a la presente invención con propiedades mecánicas y barrera. La lámina obtenida en el ejemplo del ENVASE 2 se emplea como capa estructural y sobre ella se deposita una capa barrera que consiste en fibras electroestiradas de PHBV/BNC mediante la técnica de electroestirado (electrospinning). Para ello se utiliza PHBV comercial ENMAT™ Y1000P, producido por Tianan Biologic Materials (Ningbo, China) en forma de pellets, cuya fracción molar de HV en el copolímero es del 3 %.

20

Para generar las fibras se prepara una disolución de PHBV comercial 10% en tetrafluoroetileno (TFE), ≥99% pureza, de Sigma Aldrich S.A. (Madrid, España). Sobre esta disolución se incorpora un 10% de una disolución de BNC. La celulosa bacteriana se obtuvo a partir de cepas de *Gluconacetobacter xylinum* 735 (Colección Española de Cultivos Tipo). La capa de celulosa bacteriana fue cortada en pequeñas piezas y hervidas, durante varias veces, en agua destilada primero y posteriormente en una disolución de hidróxido sódico (NaOH) al 10% (vol/vol) para eliminar las células bacterianas y el medio de cultivo absorbido. Después, el pH de la disolución resultante fue reducido hasta un valor de 7 hirviendo en agua destilada en repetidas ocasiones. Más tarde, las piezas de celulosa bacteriana fueron secadas para eliminar toda el agua absorbida y, a continuación, tratadas con una disolución de ácido sulfúrico (H₂SO₄) en agua al 50% (vol/vol) empleando un ratio de celulosa en ácido de aproximadamente 7 g/L. Finalmente, se produjo la formación del BNC en forma de un

30

35

precipitado blanco tras 10 ciclos de centrifugación y lavado con agua. El contenido de BNC en agua se ajustó al 2%. Además, se añadió un agente tensioactivo Tween 80 (Sigma Aldrich S.A., Madrid, España) en 2 gramos por cada 100 gramos de TFE, para mejorar el procesado de la suspensión antes de electroestirar. La Tabla 3 refleja los porcentajes empleados.

Tabla 3. Proporción de componentes en la disolución PHBV/CNC

PHBV (g)	Disolución BNC (g)	TFE (g)	% de BNC en PHBV	Tween (g)
10	10	100	2	2

A continuación, se electroestira la disolución preparada en base PHBV sobre la citada capa estructural mediante la técnica de electroestirado. El proceso se realiza mediante un dispositivo de planta piloto Fluidnatek® LE-10 de alto rendimiento fabricado por Bioinicia S.L. (Valencia, España). El equipo es operado por medio de un inyector de aguja motorizado, escaneando horizontalmente hacia un colector de rodillo donde se dispone la capa estructural. La Tabla 4 incluye las condiciones de procesamiento mediante electroestirado de PHBV. Estos experimentos se llevan a cabo en condiciones ambientales, es decir, 25 °C y 40 % HR.

Tabla 4. Condiciones óptimas seleccionadas durante el electrospinning para PHBV comercial.

Muestra	Concentración (% en peso)	Voltaje (kV)	Caudal (ml/h)	Distancia aguja-colector (cm)	Tiempo (h)
PHBV	10	19	6	15	2

La estructura bicapa resultante se somete, a continuación, a tratamiento térmico en una prensa de platos calientes modelo 4122 de Carver, Inc. (Indiana, USA) a 160°C durante 5 segundos sin presión. El film electroestirado, tras el annealing (recocido), presenta un espesor de aproximadamente de 10 micras.

La lámina bicapa, con las capas ya selladas, se somete a termoconformado en el equipo y condiciones descritas en los ejemplos anteriores. La capa del film electroestirado, tras el termoconformado, presenta un espesor de aproximadamente

10 micras.

La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos de la lámina bicapa y las características de termoconformabilidad. Como puede observarse, este envase presenta unas propiedades mecánicas similares a las del ENVASE 2, pero con una mayor resistencia al rasgado.

Como se puede observar en la Tabla 5, las propiedades barrera del envase bicapa desarrollado son superiores en términos de barrera a oxígeno frente al envase monocapa de PHB descrito en el EJEMPLO 2.

Tabla 5. Valores de permeanza al vapor de agua (WVP), D -limoneno (LP) y oxígeno (OP) de la multicapa obtenida. Se incluyen los valores del PHB monocapas a modo de control.

15

Estructura	WVP x 10 ¹⁷ (kg·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	LP x 10 ¹⁷ (kg·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	OP x 10 ²¹ (m ³ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)
ENVASE 2	0,72 ± 0,04	0,83 ± 0,08	0,32 ± 0,02
ENVASE 9	0,60 ± 0,04	0,78 ± 0,08	< 0,01*

* No detectable en equipo de medición

ENVASE 10:

El objetivo de este ejemplo es mostrar una bandeja multicapa completa de acuerdo a la presente invención con propiedades mecánicas, barrera y activas. Con este fin, sobre la capa estructural descrita en el ejemplo del ENVASE 2 se deposita, inicialmente una capa barrera de fibras electroestiradas de EVOH44 (grado Soarnol de Nippon Goshei, Japón). Sobre esta estructura bicapa se deposita, a continuación, otra capa de fibras electroestiradas del PHBV20 elastomérico derivado residuos de frutas, tal y como se explicó arriba, a la cual se incorpora aceite esencial enriquecido en cinamaldehído en la disolución antes de electroestirar (Cinnamomum, Sigma-Aldrich S.A., Madrid, España).

En la primera capa electroestirada, de fibras de EVOH44, los disolventes empleados son TFE, ≥ 99 % pureza, adquirido de Sigma Aldrich S.A. (Madrid, España) e isopropanol, 99.5% pureza, obtenido de Acros Organics (Geel, Bélgica). Para generar

las fibras se prepara una disolución de EVOH44 al 6 % en una mezcla de isopropanol / agua 70:30 (vol/vol) y se agita a 70°C durante 24 h. Posteriormente, la disolución se procesa mediante electrospinning usando un dispositivo de planta piloto Fluidnatek® LE-10 de Bioinicia S.L. (Valencia, España). Seguidamente, para dotar al envase de propiedades activas, se electroestira otra capa, en este caso de PHBV20, sobre la estructura obtenida. Para ello, se prepara una disolución de PHBV20 8% en cloroformo/butanol 75:25 (vol/vol), obtenidos de Sigma Aldrich S.A. (Madrid, España), a la cual se incorpora cinamaldehído al 10%. Esta mezcla se agita a temperatura ambiente durante 24 h en un recipiente herméticamente cerrado. La Tabla 6 incluye las condiciones de procesamiento de cada material. Todos los experimentos se llevaron a cabo en condiciones ambientales, es decir, 25°C y 40 % HR.

Tabla 6. Condiciones óptimas seleccionadas durante el electrospinning para la disolución de EVOH y PHBV20 conteniendo cinamaldehído.

Muestra	Concentración (% en peso)	Voltaje (kV)	Caudal (ml/h)	Distancia aguja-colector (cm)	Tiempo (h)
EVOH44	6	15	5	16	2
PHBV20/cinamaldehído	8	12	6	15	1

15

De esta manera se logra la deposición de fibras de PHBV20 con aceite esencial de orégano sobre la superficie de la capa de EVOH44 de una forma homogénea. Finalmente, se incorpora un film de 25 micras de espesor de PHBV con un contenido de HV del 8 mol.% (PHBV8) con referencia comercial BV301025 de Goodfellow Cambridge Ltd (Huntingdon, Reino Unido), permitido para contacto alimentario obtenido mediante extrusión soplado. La finalidad de este film monocapa es estar en contacto directo con el producto a envasar y evitar migraciones del resto de las capas sobre éste, es decir, actuar como una capa de contacto alimentario. La Figura 4 describe el proceso seguido y la estructura multicapa finalmente obtenida.

20
25

Para generar un envase final con las propiedades deseadas, la estructura multicapa es finalmente procesada por termoconformado, siguiendo las mismas condiciones descritas en los ejemplos anteriores. A la vez que se obtiene la bandeja se sellan las

capas, quedando de esta manera el envase multicapa formado. En este caso, el film se fija manualmente al marco de la termoconformadora, pero también podría ser incorporado en línea en forma de bobina durante el termoconformado. Los resultados mecánicos se generaron sobre la estructura multicapa sometida a un proceso de annealing para adherir las capas antes del ensayo.

La Tabla 1 muestra los resultados mecánicos y características de termoconformabilidad del envase multicapa obtenido. Como puede observarse, este envase presenta unas propiedades mecánicas y una termoconformabilidad similares a las del ENVASE 2, pero con una mayor resistencia al rasgado.

Como se puede observar en la Tabla 7, las propiedades barrera del envase bicapa desarrollado son superiores en términos de barrera frente al envase monocapa basado en PHB descrito en el ejemplo del ENVASE 2.

Tabla 7. Valores de permeanza al vapor de agua (WVP), D -limoneno (LP) y oxígeno (OP) de la multicapa obtenida. Se incluyen los valores del PHB monocapa a modo de control.

Estructura	WVP x 10 ¹⁷ (kg·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	LP x 10 ¹⁷ (kg·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)	OP x 10 ²¹ (m ³ ·m ⁻² ·Pa ⁻¹ ·s ⁻¹)
ENVASE 2	0,72 ± 0,04	0,83 ± 0,08	0,32 ± 0,02
ENVASE 10	0,10 ± 0,02	0,33 ± 0,08	< 0,01*

* No detectable en equipo de medición

Finalmente, la actividad antimicrobiana del envase final se evaluó por medio de la norma industrial japonesa JIS Z 2801 (ISO 22196: 2007) contra cepas de *S. aureus* (ATCC 6538p) y cepas de *E. coli* (ATCC 25922). Para ello, una suspensión de microorganismos se depositó sobre la cara de la capa de contacto alimentario en muestras de tamaños 1,5 x 1,5 cm² en abierto. Éstos son incubados a 25 °C y a una humedad relativa de 95 % durante 24 h. Posteriormente las bacterias se recuperan con tampón fosfato salino PBS, se diluyen 10 veces y se incuban a 37 °C durante 24 h para cuantificar el número de bacterias viables por recuento de placa convencional. La actividad antimicrobiana se evaluó a los 1, 8 y 15 días. El valor de la actividad antimicrobiana (R) se calcula determinando $\log_{10} (N_0/N_t)$, donde N_0 es el promedio del número de células viables de bacterias en la pieza de prueba no tratada después de

24 h y N_t es el número promedio de células viables de bacterias en la muestra antimicrobiana después de 24 h. Los resultados se incluyen en la Tabla 8.

5 Tabla 8. Valores de R frente a *E. coli* y *S. aureus* de las estructuras multicapa (envase) desarrolladas con cinamaldehído. El ENVASE 2 se emplea como control del ensayo.

Bacterias	Días	ENVASE 2 Log (UFC/ml)	ENVASE 10 Log (UFC/ml)	R
<i>S. aureus</i>	1	6,80 ± 0,09	4,50 ± 0.11	2,3 ± 0,09
	8	6,76 ± 0,21	4,06 ± 0.19	2,7 ± 0,23
	15	6,89 ± 0,19	3,79 ± 0.15	3,1 ± 0,17
<i>E. coli</i>	1	6,69 ± 0,07	4,89 ± 0.55	1,8 ± 0,27
	8	6,72 ± 0,33	4,62 ± 0.17	2,1 ± 0,31
	15	6,79 ± 0,45	4,39 ± 0.19	2,4 ± 0,33

10 Como puede observarse, por sus valores de $R > 2$, el envase multicapa descrito en la presente invención presenta una alta efectividad biocida frente a bacterias presentes en alimentos. Esto se debe a la capacidad de liberar el aceite esencial de cinamaldehído de forma eficiente.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Envase biodegradable caracterizado por que comprende una capa estructural termoconformable (a) de espesor de entre 0,015 mm y 10 mm que comprende
- o una resina que comprende:
 - una matriz polimérica de polihidroxicanoato en un porcentaje en peso de hasta un 75% con respecto al total de la resina,
 - 10 • una segunda fase polimérica biodegradable seleccionada de entre poliuretanos, polihidroxicanoatos elastoméricos, elastómeros termoplásticos biodegradables, policaprolactonas, poliácido láctico y una combinación de los mismos, en un porcentaje en peso de hasta un 50% con respecto al total de la resina,
 - 15 donde la suma de los porcentajes en peso de la matriz polimérica y de la segunda fase polimérica no excede el 100 % en la resina;
 - o aditivos funcionales seleccionados de entre
 - una carga rígida mineral en un contenido de hasta 60 partes por cada 100 partes de resina,
 - 20 • aditivos compatibilizantes en un contenido de hasta 10 partes por cada 100 partes de resina y
 - una combinación de los mismos.
- 25 2. Envase biodegradable según la reivindicación 1, donde la capa estructural termoconformable (a) además comprende una carga rígida renovable y/o biodegradable en un contenido de hasta 40 partes por cada 100 partes de resina como aditivo funcional.
- 30 3. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde el espesor del envase es de entre 0,1 mm y 1 mm.
- 35 4. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la matriz polimérica de polihidroxicanoato se selecciona de entre poli(3-hidroxi-butilato), poly(3-hidroxi-butilato-co-valerato), poliácido láctico y una combinación de los mismos.

5. Envase biodegradable según la reivindicación 4, donde la matriz polimérica de polihidroxicanoato de la capa estructural termoconformable (a) es de poly(3-hidroxi-butirato).
- 5 6. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la segunda fase polimérica biodegradable contiene polibutilen adipato-co-tereftalato (PBAT) y poly(3-hidroxi-butirato-co-valerato) (PHBV) y donde la concentración molar de HV en el PHBV es de entre 1 y 80.
- 10 7. Envase biodegradable según la reivindicación 7, donde la concentración molar de HV en el PHBV es de entre 7 y 60.
8. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde la carga rígida biodegradable se selecciona de entre celulosa, cargas lignocelulósicas y una combinación de los mismos.
- 15 9. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, donde la carga mineral se selecciona de entre arcillas, carbonato cálcico, hidrotálcitas o hidróxidos dobles, nitruro de boro, dióxido de titanio y una combinación de los mismos, con o sin organomodificación.
- 20 10. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, donde los aditivos compatibilizantes se seleccionan de entre peróxidos, isocianuratos, disiocianatos, acrilatos, resinas epoxi y compuestos con funcionalidad epóxido, fosfatos, fosfitos, policarbodiimida, aceites vegetales multi-funcionalizados con grupos acrilato, epóxido o maleico, y una combinación de los mismos.
- 25 11. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende
- 30 o una resina que comprende
- una matriz polimérica de polihidroxicanoato en un porcentaje en peso de un 60% con respecto al total polimérico de resina,
 - una segunda fase polimérica biodegradable elastomérica en un porcentaje en peso de un 40% con respecto al total polimérico de la
- 35 resina,

- una carga mineral de carbonato cálcico, con o sin organomodificación, en un contenido de 20 partes por cada 100 partes de resina
- y un aditivo compatibilizante en un contenido de 2 partes por cada 100 partes de resina.

5

12. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, que comprende

- una resina que comprende
 - una matriz polimérica de polihidroxialcanoato en un porcentaje en peso de un 50% con respecto al total de la resina,
 - una segunda fase polimérica biodegradable elastomérica en un porcentaje en peso de un 50% con respecto al total de la resina,
- una carga renovable y biodegradable de celulosa en un contenido de 10 partes por cada 100 partes de resina,
- una carga mineral de carbonato cálcico, con o sin organomodificación, en un contenido de 20 partes por cada 100 partes de resina,
- y un aditivo compatibilizante en un contenido de 2 partes por cada 100 partes de resina.

13. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que además comprende una capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa estructural (a), que comprende un recubrimiento en forma de fibras electroestiradas de polímeros y biopolímeros con propiedades barrera a gases y vapores.

25

14. Envase biodegradable según la reivindicación 13, donde la composición de la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) se selecciona de entre polihidroxialcanoatos, proteínas, polisacáridos, lípidos, poliácido láctico, alcohol polivinílico, copolímeros de etileno-vinil alcohol, policloruro de vinilideno, ácido poli(láctico-co-glicólico y ácido poliglicólico).

30

15. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 13 ó 14, donde la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) además comprende partículas y/o láminas de espesor nanométrico en un porcentaje en peso de entre 0,01% y 40% con respecto al total polimérico de la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b).

35

16. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, que además comprende una capa barrera a gases y vapores obtenida por casting (b) de nanocristales de celulosa, celulosa nanofibrilada, celulosa microfibrilada, nanocelulosa bacteriana, con o sin organomodificación, y una combinación de los mismos.

17. Envase biodegradable según la reivindicación 16, que además comprende una capa autoadhesiva, situada entre la capa (a) y (b) y/o sobre la capa (b), de fibras electroestiradas de polímeros y biopolímeros seleccionadas de entre polihidroxicanoatos, proteínas, polisacáridos, lípidos, poliácido láctico, alcohol polivinílico, copolímeros de etileno-vinil alcohol, policloruro de vinilideno, ácido poli(láctico-co-glicólico y ácido poliglicólico).

18. Envase biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, donde la capa estructural termoconformable (a) ha recibido un tratamiento corona para facilitar la adhesión con la capa barrera (b).

19. Envase biodegradable, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 18, que además comprende al menos una capa activa autoadhesiva (c) seleccionada de entre

- una capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxicanoato, que comprende un agente activo antimicrobiano, o
- una capa activa autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) que consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente un polihidroxicanoato, que comprende al menos un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos; y
- una combinación de las mismas.

20. Envase biodegradable, según la reivindicaciones 13 a 18, que además comprende una capa activa autoadhesiva (c) de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre

la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno, antimicrobiano y una combinación de los mismos.

21. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, que además comprende una capa para el contacto directo con el producto envasado (d), situada sobre la capa activa autoadhesiva (c), de espesor de entre 10 μm y 100 μm que consiste en una capa de un polímero biodegradable, preferiblemente de un polihidroxialcanoato.

22. Procedimiento de obtención del envase según la reivindicación 21, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

i) fabricación de una capa estructural termoconformable (a) mediante extrusión en fundido;

ii) fabricación de una capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) sobre la estructura obtenida en (i) mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos;

iii) fabricación de

- al menos una capa activa autoadhesiva (c) sobre la estructura obtenida en (ii) seleccionada de entre

- una capa activa antimicrobiana autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo antimicrobiano, o

- una capa activa autoadhesiva (c), de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b) que consiste en una capa electroestirada de un polímero biodegradable, preferiblemente un polihidroxialcanoato, que comprende al menos un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno y una combinación de los mismos; y

- una combinación de las mismas;

- o una capa activa autoadhesiva de espesor de entre 0,1 μm y 100 μm , situada sobre la capa barrera a gases y vapores autoadhesiva (b), que consiste en una capa electroestirada de polímero biodegradable, preferiblemente de polihidroxialcanoato, que comprende un agente activo seleccionado de entre compuestos secuestradores de oxígeno, absorbedores de humedad, reguladores de sabor, absorbedores de etileno, antimicrobiano y una combinación de los mismos;

5 mediante procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o una combinación de ambos;

10 iv) fabricación de una capa para el contacto directo con el producto (d) sobre la estructura obtenida en (iii) mediante extrusión en fundido, procesos electrodinámicos, procesos aerodinámicos o combinación de procesos electrodinámicos y procesos aerodinámicos; y

v) termoconformado de la estructura final obtenida en la etapa (iv).

15

23. Procedimiento según la reivindicación 21, donde las etapas (ii) y (iii) se llevan a cabo mediante un proceso electrodinámico de electroestirado.

20 24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 o 23, donde la etapa (iv) se lleva a cabo mediante un proceso de extrusión por casting o por soplado.

25 25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 22 a 24, donde la etapa (iv) además comprende una etapa (iv'), entre la etapa (iv) y la etapa (v), de tratamiento térmico a una temperatura inferior a la temperatura de fusión de la capa estructural (a).

25

26. Envase biodegradable según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 21, donde el envase se selecciona de la lista que consiste en bandejas, platos, filmes, bolsas, blísteres, botellas, tarrinas, cubiertos y cuchillos, vasos, cápsulas de café y pajitas.

30 27. Uso del envase según la reivindicación 26 para contacto, transporte y/o almacenaje de productos perecederos.

FIG. 1

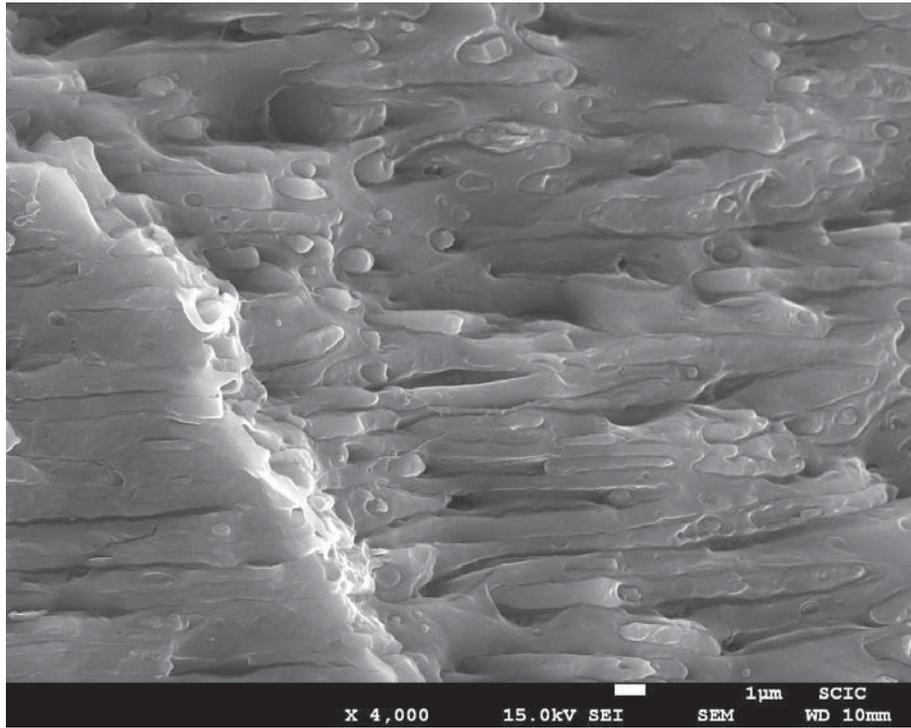


FIG. 2

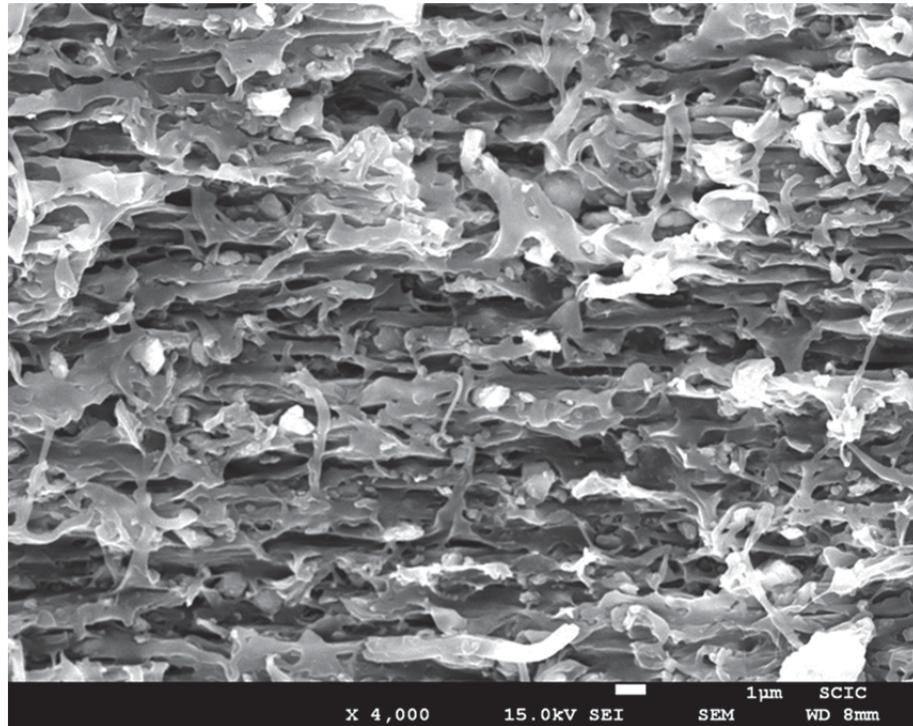


FIG. 3

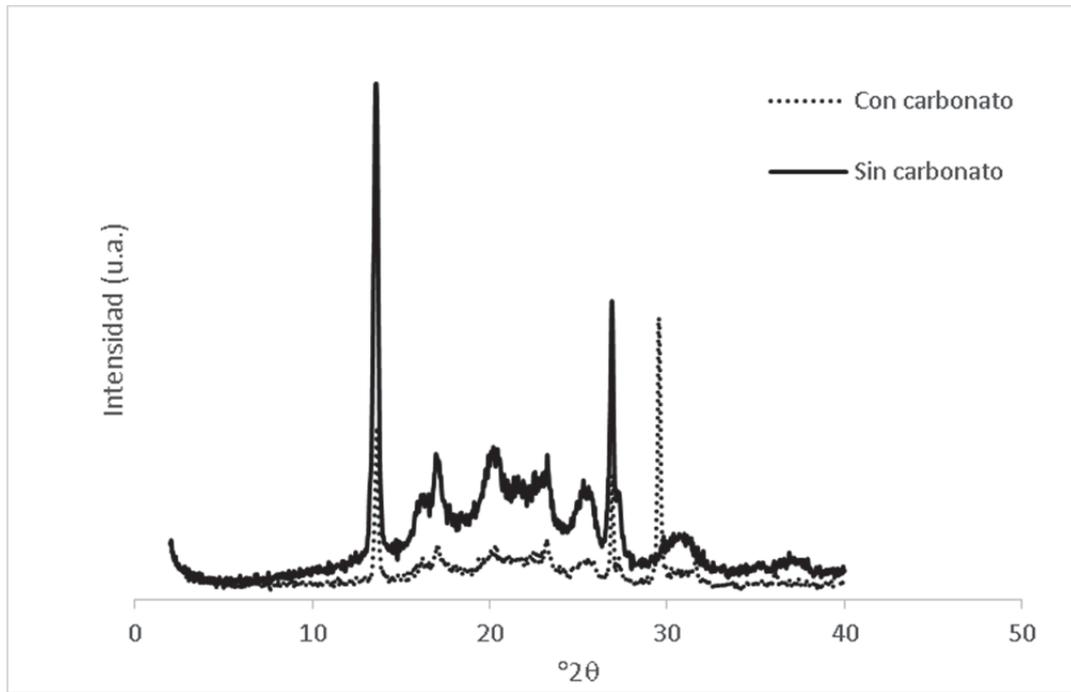
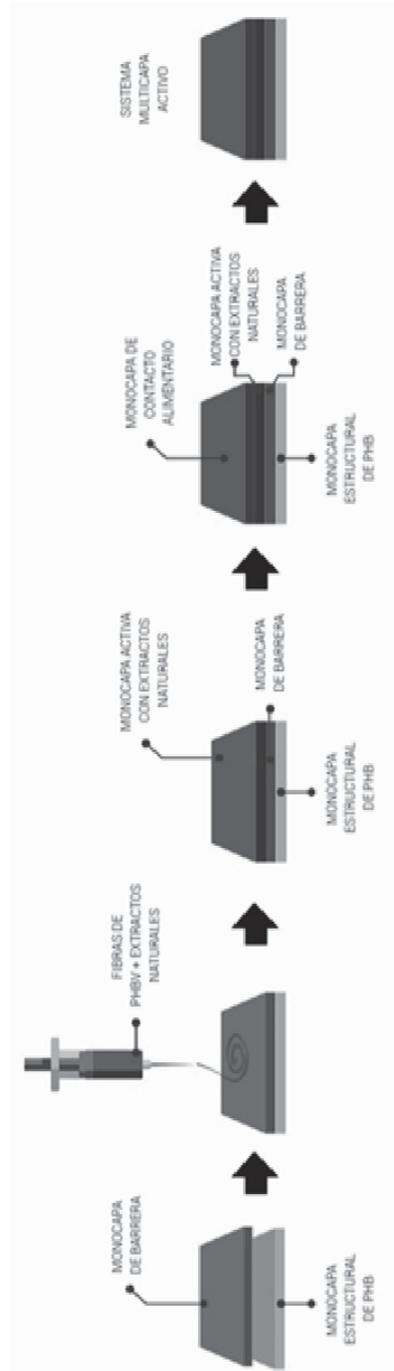


FIG. 4





OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud: 201831311

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2018

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	EP 2913362 A1 (US PACIFIC NONWOVENS INDUSTRY LTD) 02/09/2015, Reivindicaciones 1, 6, 7, 14-16 y 20; párrafos 1, 20, 28-44, 57,68 y 69; tablas 6A y 7A.	1-5, 7-12, 26 y 27
Y		13-25
Y	FABRA M J et al. "Nanostructured interlayers of zein to improve the barrier properties of high barrier polyhydroxyalkanoates and other polyesters". JOURNAL OF FOOD ENGINEERING. April 2014 Elsevier Science Ltd. UK. , 31/03/2014, Vol. 127, Páginas 1 - 9, ISSN 0260-8774 (print), <DOI: doi:10.1016/j.jfoodeng.2013.11.022>. Ver resumen; introducción, párrafo 1; apartados 2.1., 2.2.y 3.1.; tablas 1 y 2.	13-25
Y	JOSE FABRA MARIA et al. "Improving the barrier properties of thermoplastic corn starch-based films containing bacterial cellulose nanowhiskers by means of PHA electrospun coatings of interest in food packaging". FOOD HYDROCOLLOIDS, DEC 2016. , 30/11/2016, Vol. 61, Páginas 261-268, ISSN 0268-005X(print) ISSN 1873-7137(electronic), <DOI: doi:10.1016/j.foodhyd.2016.05.025>. ver resumen.	15, 16
Y	XINGHUAN LIN et al. "Preparation and characterization of PHB/PBAT-based biodegradable antibacterial hydrophobic nanofibrous membranes". POLYMERS FOR ADVANCED TECHNOLOGIE, 01/2018, Vol. 29, Páginas 481-489, <DOI: doi:10.1002/pat.4137 >. Ver resumen.	17-25
X	QUILES-CARRILLO L et al. "In Situ Compatibilization of Biopolymer Ternary Blends by Reactive Extrusion with Low-Functionality Epoxy-Based Styrene-Acrylic Oligomer". JOURNAL OF POLYMERS AND THE ENVIRONMENT, 20181026 Springer New York LLC, US. , 26/10/2018, Vol. 27, Páginas 84 - 96, ISSN 1566-2543, <DOI: doi:10.1007/s10924-018-1324-2>. Ver resumen; experimental; table 1.	1, 3, 4, 6, 7, 10, 26 y 27
X	ARRIETA M P et al. "Bionanocomposite films based on plasticized PLA-PHB/cellulose nanocrystal blends". CARBOHYDRATE POLYMERS, 20150102 APPLIED SCIENCE PUBLISHERS, LTD. BARKING, GB. , 02/01/2015, Vol. 121, Páginas 265 - 275, ISSN 0144-8617, <DOI: doi:10.1016/j.carbpol.2014.12.056>. Ver resumen; apartado 2.3.	1-5, 8

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe
07.10.2019

Examinador
N. Martín Laso

Página
1/3



②① N.º solicitud: 201831311

②② Fecha de presentación de la solicitud: 31.12.2018

③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
A	RO 131883 A0 (INST DE CHIMIE MACROMOLECULARA PETRU PONII) 30/05/2017, (Resumen) World Patent Index [en línea]. Londres (Reino Unido) Thomson Publications, LTD. [Recuperado el 01/10/2019] DW 201747, N° de acceso 2017-344438.	1-27
A	SCAFFARO ROBERTO et al. "Antimicrobial additives for poly(lactic acid) materials and their applications: current state and perspectives". APPLIED MICROBIOLOGY AND BIOTECHNOLOGY, 20180716 Springer Berlin Heidelberg, Berlin/Heidelberg, , 16/07/2018, Vol. 102, Páginas 7739 - 7756, ISSN 0175-7598, <DOI: doi: 10.1007/s00253-018-9220-1>. Ver resumen; tabla 1.	1-27

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
07.10.2019

Examinador
N. Martín Laso

Página
2/3

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

B32B27/36 (2006.01)
B32B27/18 (2006.01)
B32B27/02 (2006.01)
B32B27/06 (2006.01)
B32B27/12 (2006.01)
C08L67/04 (2006.01)

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

B32B, C08L

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-DB, NPL, XPESP, CAS.