

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 830 742**

51 Int. Cl.:

B65D 81/28 (2006.01)

B65D 65/42 (2006.01)

B65D 85/34 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **22.03.2017 PCT/ES2017/070169**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.10.2017 WO17178675**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.03.2017 E 17781973 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.08.2020 EP 3444203**

54 Título: **Receptáculo de cartón para embalaje activo de frutas y hortalizas frescas, y procedimiento de fabricación del mismo**

30 Prioridad:

15.04.2016 ES 201630472

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

04.06.2021

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITECNICA DE CARTAGENA
(100.0%)
Edificio "LA MILAGROSA" Plaza Cronista Isidoro
Valverde s/n
30202 Cartagena (Murcia), ES**

72 Inventor/es:

LOPEZ GOMEZ, ANTONIO

74 Agente/Representante:

GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo

ES 2 830 742 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Receptáculo de cartón para embalaje activo de frutas y hortalizas frescas, y procedimiento de fabricación del mismo

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere al campo tecnológico de embalaje de productos vegetales, como frutas y hortalizas frescas enteras que suelen tener cierta carga microbiana superficial. Concretamente, la presente invención se refiere a un nuevo embalaje de cartón que se caracteriza por tener un recubrimiento activo antimicrobiano, a base de un compuesto polimérico en combinación con aceites esenciales que forman complejos de inclusión con ciclodextrinas. Los vapores de los aceites esenciales se desprenden del embalaje a medida que se alcanzan humedades relativas suficientemente elevadas en las inmediaciones de este recubrimiento, que está junto al producto embalado. Estos vapores tienen una acción antimicrobiana frente a hongos, levaduras y bacterias, que alteran la calidad del producto y son patógenos para los consumidores. Este nuevo embalaje consigue aumentar de forma significativa la seguridad alimentaria y la vida útil de los alimentos que se envasan en el mismo.

Antecedentes de la invención

15 Existe una tendencia muy fuerte en los últimos años a utilizar embalajes que sean biodegradables, para conseguir un impacto medioambiental lo más reducido posible. Este es uno de los motivos del uso creciente del embalaje de cartón ondulado o microondulado. Además, el cartón ondulado, que puede ser de los tipos una sola pared (doble cara), doble pared y triple pared, y con onda grande, onda mediana, onda pequeña y microonda (que se denomina también como cartón microondulado), tiene propiedades mecánicas que se adaptan muy bien a los embalajes que se necesitan en el embalado de frutas y hortalizas frescas. En efecto, las cajas de cartón se utilizan para el embalado a granel de estos productos frescos, usando cajas de distintos tipos y diseños, como por ejemplo los tipos de formatos comprendidos dentro de la norma UNE 137005:2005. Para el embalado de pequeñas cantidades (normalmente menos de 1 kg) de frutas y hortalizas las cajas de cartón pueden ser de cartón microondulado o de otro tipo. En estas aplicaciones las cajas de cartón pueden ir envueltas total o parcialmente con una lámina de material polimérico, aplicada según el conocido sistema de *flow-pack* o simplemente como un cubre sobre la parte superior de la caja. En el formato con envoltura total *flow-pack* se utilizan normalmente cajitas o barquetas de cartón microondulado y son aplicadas al embalado de pequeñas cantidades de tomates y otras hortalizas, y frutas como kiwi, uva, cerezas, albaricoques, entre otras.

25 No obstante, los procedimientos habituales de embalado de estas frutas y hortalizas frescas, que implican el simple uso de estas cajas de cartón, sin carácter activo, en sus diferentes formatos, en combinación con la conservación refrigerada a temperaturas cercanas a 1 °C, pueden dar lugar a:

- problemas de seguridad alimentaria, por la presencia de microorganismos patógenos en el embalaje de cartón (tal como lo pone de manifiesto el trabajo científico de Brandwein, M., Al-Quntar, A., Goldberg, H., Mosheyev, G., Goffer, M., Marin-Iniesta, F., López-Gómez, A., y Steinberg, D. (2016), "Mitigation of Biofilm Formation on Corrugated Cardboard Fresh Produce Packaging Surfaces Using a Novel Thiazolidinedione Derivative Integrated in Acrylic Emulsion Polymers", *Frontiers in microbiology*, 7.), y
- 35 – problemas de vida útil del producto, que puede ser relativamente reducida.

Esta es la razón por la que se han propuesto diversas soluciones de embalaje activo para alargar la vida útil de estas frutas y hortalizas frescas.

40 Algunas de estas soluciones de embalaje activo para frutas y hortalizas frescas son las que se presentan en los siguientes documentos:

- Documento WO2011081877 de título "MATURATION OR RIPENING INHIBITOR RELEASE FROM POLYMER, FIBER, FILM, SHEET OR PACKAGING", que se refiere a composiciones de poliolefinas termoplásticas, polímeros, fibras, tejidos, películas, cierres, y laminados que incluyen un polímero y compuesto de ciclodextrina con un inhibidor de la maduración que es volátil. El inhibidor se introduce en esos materiales de embalaje y se libera bajo condiciones controladas de humedad. Con esta solución de embalado se podría controlar el proceso de deterioro de las frutas y hortalizas embaladas. Pero esta propuesta no se refiere a embalajes de cartón, y lo que propone es un material de embalaje que libera sustancias inhibitoras del etileno, pero no sustancias antimicrobianas.
- Documento ES 2393388 B1, de título "ACTIVE PACKAGING FOR FRESH VEGETABLE PRODUCT PRESERVATION", que se refiere a un embalaje activo para conservación de productos vegetales frescos, que se caracteriza por aportar propiedades de adsorción del etileno, control del vapor de agua y capacidad antimicrobiana. Este embalaje activo consta de un receptáculo de material biodegradable como el cartón, recubierto en su superficie interna de una lámina de un biopolímero con capacidad de absorción del etileno y vapor de agua, tal como el ácido poli-láctico (denominado PLA), en la que se incorporan aceites esenciales naturales con acción antimicrobiana, pero no encapsulados en ciclodextrinas.
- 55 – Documento ES2289930, de título "FOOF PATHOGEN INHIBITOR ACTIVE PACKAGING", que consiste en un embalaje activo antimicrobiano que comprende un soporte de papel, cartón, corcho, aluminio, o madera, y un recubrimiento activo del mismo. Y dicho recubrimiento consiste en una formulación de parafina y extractos de plantas naturales, pero no encapsulados en ciclodextrinas.

En estos dos últimos documentos, desde el momento en que se fabrica el embalaje o el material de embalaje correspondiente, las sustancias antimicrobianas descritas (aceites esenciales o extractos de plantas con probada actividad antimicrobiana, tal como se explica en las Patentes Españolas 2393388 B1 y ES 2534529 B1) se liberan continuamente (por evaporación), y no de forma modulada desde el momento en que el producto es embalado. Además, en estos dos documentos las condiciones de fabricación del material del embalaje de cartón (que implica su sometimiento a temperaturas superiores a 100 °C), pueden hacer que se pierdan por evaporación una parte importante de las sustancias antimicrobianas volátiles añadidas en el recubrimiento del cartón.

Por otro lado, la mayoría de las soluciones descritas sobre embalajes activos de cartón se refieren a embalajes activos que tienen solamente una actividad, con excepción de ES2393388 B1. Los documentos mencionados anteriormente, por ejemplo, eran fundamentalmente ejemplos de embalajes antimicrobianos. También, y a modo de ejemplo, el documento WO2007137565 (A1), de título "METHOD FOR INCREASING THE SHELF LIFE OF AGRICULTURAL PRODUCTS WHICH PRODUCE ETHYLENE, DURING TRANSPORT, SALE, PRESENTATION AND/OR STORAGE", se refiere a un recubrimiento o material que se aplica al cartón, o a algunas de sus capas de papel, que tiene actividad de adsorción de etileno. De esta manera, según sus autores, los productos embalados en cajas de cartón abiertas que incluyen este material adsorbente de etileno, pueden conseguir una vida útil más larga. Pero, se puede comprobar experimentalmente que, si la caja de cartón está abierta, y no está envuelto el producto que está embalado en esta caja, aunque sea parcialmente, con alguna lámina de material polimérico, o incluso de papel, este embalaje activo a base de cartón será poco eficaz en su función de control del etileno producido por el producto embalado.

Por otro lado, un compuesto o complejo de inclusión es una forma única de complejo químico en el que una molécula (que se denomina huésped) está encerrada o incluida dentro de otra molécula (que se denomina anfitrión), o dentro de una agregación de moléculas (Marques H.M.C., 2010, "A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volátiles", *Flavour and Fragrance Journal*, 25(5), 313-326). La estereoquímica y, posiblemente, la polaridad, de las moléculas, tanto del anfitrión como del huésped, determinan si se puede producir este complejo de inclusión. En el caso de las ciclodextrinas que son moléculas que pueden actuar de anfitrión en la formación de complejos de inclusión, la principal causa de unión entre estas moléculas y el huésped (considerado como tal a los distintos componentes de los aceites esenciales) es el ajuste geométrico entre las moléculas, por lo que la formación de complejos de inclusión con las ciclodextrinas se produce de forma estereoespecífica. De esta manera, es posible utilizar el anillo de ciclodextrinas para incluir o albergar una molécula parcialmente, bloqueando algunos sitios reactivos del huésped, y dejando otros expuestos al medio.

Las ciclodextrinas pueden ser consideradas como agentes de nanoencapsulación, ya que la formación del complejo de inclusión es equivalente a la encapsulación molecular, porque las moléculas huésped quedan aisladas unas de otras y dispersadas a nivel molecular en una matriz de oligosacárido.

Por todo lo anterior, para conseguir mayor estabilidad térmica de los aceites esenciales, y que no se evaporen rápidamente, se pueden utilizar estos aceites formando complejos de inclusión con ciclodextrinas. De esta manera, los autores de la presente invención han descubierto de manera sorprendente que, si los aceites esenciales se aplican en forma de complejos de inclusión con ciclodextrinas en un recubrimiento sobre el cartón, se pueden evaporar de forma modulada desde la superficie del embalaje de cartón, y solamente cuando el producto está embalado, al generar este vapor de agua y aumentar la humedad relativa del aire entorno a la superficie del cartón.

No obstante, aunque la estabilidad de los aceites esenciales es mayor cuando forman complejos de inclusión con las ciclodextrinas, los aceites esenciales presentan también cierta volatilidad a determinados niveles de temperatura. Esto se puede apreciar en estudios de calorimetría mediante la técnica DSC (*Differential Scanning Calorimetry*, en inglés; en español: calorimetría Diferencial de Barrido), tal como lo muestran Cevallos et al (2010) (Cevallos, P.A.P., Buera, M.P., y Elizalde, B.E. 2010. "Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (cinnamaldehyde and thymol) in betacyclodextrin: effect of interaction with water on complex stability", *Journal of Food Engineering*, vol. 99, págs. 70-75).

Adicionalmente, los autores de la invención han descubierto que cuando el complejo de inclusión entre ciclodextrinas y aceites esenciales se combina con un polímero para ser aplicado al cartón se consigue aumentar la temperatura de fusión de una manera notable. Por ejemplo, en la **Figura 1** se pone de manifiesto que la temperatura de fusión de las β -CD solas es aproximadamente de 157°C (tal como se deduce del pico endotérmico de la curva indicada como **2**). Dicha temperatura de fusión se incrementa cuando se forma un complejo de inclusión entre las β -CD y el aceite esencial (en este caso la combinación de aceite esencial de tomillo con timol), pasando a aproximadamente 162°C (pico endotérmico de la curva indicada como **3**). Cuando este complejo de inclusión se combina además con un copolímero acrílico (que denominamos laca) para ser aplicado en el cartón se consigue incrementar aún más la temperatura de fusión, llegando a aproximadamente 178°C (pico endotérmico de la curva indicada como **4**), siendo en la laca sola de aproximadamente 145°C (según se deduce del pico endotérmico de la curva indicada como **1**).

Esto es de gran relevancia para el éxito del desarrollo de la invención descrita en el presente documento, ya que cuando se fabrica el cartón ondulado, el recubrimiento que se aplica sobre una de sus caras se debe secar (porque es en base agua), y se calienta a temperaturas que pueden ser superiores a 170°C. Estos niveles de temperatura pueden hacer que el complejo de inclusión con las ciclodextrinas se desestabilice y se facilite la pérdida por evaporación del aceite esencial utilizado. Esto sería un problema grave porque los aceites esenciales consiguen su

eficacia si se tiene una adecuada cantidad de masa (mg) de aceites esenciales por cada m² de cartón (aplicado, al menos, en una de sus caras). Si hay una evaporación severa, se puede perder más del 50 % de los aceites esenciales que forman el citado complejo de inclusión con las ciclodextrinas haciendo que el efecto antimicrobiano se vea disminuido o incluso desaparezca. Además, los aceites esenciales suelen tener un coste elevado, y estas pérdidas por evaporación pueden hacer que no sea viable económicamente el uso de aceites esenciales como antimicrobianos aplicados en un recubrimiento del cartón.

Descripción de la invención

Por consiguiente, el objeto principal de la presente invención es un embalaje de cartón para el embalaje activo de frutas y hortalizas frescas, que se caracteriza porque el cartón posee, en al menos en una de las caras interiores del embalaje, un recubrimiento activo antimicrobiano que comprende un compuesto polimérico y complejos de inclusión de ciclodextrinas con aceites esenciales o componentes de estos aceites o mezclas de ambos.

En una realización particular los aceites esenciales (AE) citados anteriormente pueden ser aceites esenciales puros de origen vegetal, seleccionados de entre los que proceden de brotes o yemas, flores, hojas, tallos, ramas, semillas, frutos, raíces, o la madera o corteza, o una mezcla de los mismos. Por ejemplo, puede ser aceite esencial de cítricos, de naranja, limón, mandarina, lima, pomelo, bergamota, citronela, o de orégano, romero, tomillo, hierba de limón, canela, albahaca, hierbabuena, eneldo, árbol de té, clavo, hinojo, pimienta, entre otros muchos.

Como se ha tratado anteriormente, también se puede utilizar uno de los componentes, principales o no, de estos aceites esenciales conocidos por su probado efecto antimicrobiano. Por ejemplo, en una realización particular los componentes de aceites esenciales útiles en el contexto de la presente invención se seleccionan de entre los que son terpenos, o terpenoides, o constituyentes aromáticos o alifáticos, o una mezcla de los mismos.

Otra realización posible contempla el uso de una mezcla de los componentes de aceites esenciales mencionados anteriormente con uno o más aceites esenciales puros, es decir, se pueden utilizar mezclas de los aceites esenciales puros, con o sin la adición de uno o más de sus componentes mayoritarios (como por ejemplo timol, carvacrol, entre muchos otros). Dependiendo de cada aplicación y del tipo de microorganismos cuyo crecimiento se quiera inhibir se hará más apropiado un determinado aceite esencial o una combinación determinada de aceites esenciales, incluyendo, o no, uno o más de sus componentes principales (tal como, por ejemplo, timol, carvacrol, entre otros), tal como se trata en el documento ES 2534529 B1.

Los tipos de ciclodextrinas que se pueden utilizar en la presente invención son α , β y γ ciclodextrinas (α -CD, β -CD, y γ -CD). Cada una de estas ciclodextrinas tiene las características que se muestran en la **Tabla 1** siguiente.

Tabla 1. Características de las ciclodextrinas, de los tipos alfa-ciclodextrinas, beta-ciclodextrinas y gamma-ciclodextrinas, denominadas α -CD, β -CD, y γ -CD, respectivamente.

Característica	α -CD	β -CD	γ -CD
Número de unidades de glucosa	6	7	8
Peso molecular (Da)	972	1135	1297
Número de moléculas de agua en la cavidad	6	11	17
Solubilidad en agua a 25 °C (% p/p)	14,5	1,85	23,2
Semivida en HCl 1M a 60 °C (h)	6,2	5,4	3,0
Diámetro de la cavidad central (nm)	0,5-0,6	0,6-0,8	0,8-1,0
Diámetro exterior (nm)	1,4-1,5	1,5-1,6	1,7-1,8
Altura de la forma toroidal (nm)	0,8	0,8	0,8

Como la cavidad interior de las ciclodextrinas es hidrófoba, estas moléculas son capaces de albergar moléculas hidrófobas más pequeñas (como las moléculas de los distintos componentes de los aceites esenciales) para formar complejos “anfitrión-huésped”, en los que la molécula huésped queda encapsulada por la ciclodextrina. De esta forma, moléculas insolubles en agua (como las de los componentes de los aceites esenciales) pueden llegar a ser completamente solubles mediante un tratamiento con disoluciones acuosas de ciclodextrina, sin que se produzca modificación química alguna en la molécula huésped, ya que no se origina ningún enlace covalente durante la interacción entre la ciclodextrina y la molécula insoluble en agua, tal como establecen los autores Martínez y Gómez (Martínez G. y Gómez M.A., 2007, “Ciclodextrinas: complejos de inclusión con polímeros”, Revista Iberoamericana de Polímeros, Volumen 8, septiembre, pág. 300-312). Pero, una vez formados estos complejos de inclusión (o complejos “anfitrión-huésped”), la presencia de agua puede desestabilizarlos y provocar su descomposición. Esto es lo que ocurre cuando estos complejos de inclusión (deshidratados o secos) se ponen en contacto con aire con una humedad relativa elevada, superior al 85 %, tal como lo ponen de manifiesto los estudios de Cevallos et al (2010). En estas condiciones de humedad relativa superior al 85 %, las moléculas de agua provocan que se liberen las moléculas de aceites esenciales que estaban encapsuladas en las ciclodextrinas.

La composición y la forma de aplicación del recubrimiento de cartón objeto de la presente invención permite que los aceites esenciales no se evaporen durante el secado industrial del recubrimiento aplicado al cartón, ni durante el almacenamiento del cartón en aire con una humedad relativa baja (por debajo del 80 %), por lo que mantienen su concentración en el recubrimiento hasta que el embalaje se carga con frutas y hortalizas frescas y se almacena en cámaras frigoríficas a baja temperatura (por encima de 0°C) y humedad relativa alta (por encima del 80 %). Cuando las frutas y hortalizas están embaladas en el embalaje, de la invención, se genera una humedad relativa alta en el aire en contacto con la superficie interna de la caja de cartón (normalmente, por encima del 80 %), y se produce una cierta entrada de vapor de agua a través del recubrimiento aplicado a al menos una de las caras internas del embalaje de cartón, y tiene lugar la liberación de los vapores de aceites esenciales desde dichas caras internas (por descomposición de los complejos de inclusión formados entre los aceites esenciales y las ciclodextrinas). Estos aceites esenciales liberados en fase vapor ejercen su acción antimicrobiana sobre los microorganismos presentes principalmente en la superficie de las frutas y hortalizas frescas.

Para la nanoencapsulación o preparación del complejo de inclusión (como complejo sólido) entre el aceite esencial o combinación de aceites esenciales (o uno de sus componentes, o una combinación de aceites esenciales con uno o más de sus componentes) y las ciclodextrinas se puede utilizar mediante cualquiera de los procedimientos siguientes: procedimiento del amasado, procedimiento de co-precipitación (basado o no basado en solubilidad de fase), procedimiento de calentamiento en un envase o receptáculo sellado, procedimiento de interacción gas (o vapor)-líquido, procedimiento de liofilización, procedimiento de atomización, o usando tecnología de fluidos supercríticos (tal como describe con detalle el artículo de Marques, 2010).

Otro de los elementos esenciales de la invención es el compuesto polimérico que se aplica mezclado con los complejos de inclusión entre ciclodextrinas y aceites esenciales sobre al menos una cara interna del embalaje de cartón de la invención. En una realización particular y preferida el compuesto polimérico es aniónico, y es un copolímero acrílico. No obstante, en diferentes realizaciones particulares de la invención el compuesto polimérico utilizado puede ser también un biopolímero, elegido de entre los que pueden ser extraídos directamente de biomasa (como polisacáridos, proteínas o lípidos), o de entre los que pueden ser sintetizados a partir de monómeros obtenidos de materia biológica (como el ácido poliláctico y otros poliésteres), o de entre los que pueden ser producidos directamente por microorganismos (como los polihidroxicanoatos, o PHA, o celulosa bacteriana, o xantano, curdlan, o pululano), o sus derivados, formando, cuando sea necesario (para la preparación de la emulsión acuosa), una emulsión de nanocápsulas poliméricas en combinación con un tensioactivo aniónico.

En una realización particular de la invención el embalaje de cartón de la invención puede comprender:

- a) una cavidad (12) en forma de panal de material plástico, papel o cartón de panel prensado para la colocación de los frutos o unidades de hortaliza a embalar, que incorpora un agente antimicrobiano y/o un adsorbente de etileno (véanse las figuras 3, 5 o 6), y/o
- b) una lámina (13) de papel o de material plástico para envolver parcial o completamente las unidades de fruta y hortalizas embaladas, que incorpora un agente antimicrobiano y/o un adsorbente de etileno (véanse las figuras 4, 5 o 6).

Es también objeto de la presente invención el procedimiento de fabricación del citado embalaje de cartón para el embalaje activo de frutas y hortalizas frescas, que comprende:

- a) la aplicación en al menos una de las caras internas del embalaje un recubrimiento antimicrobiano que comprende un compuesto polimérico y complejos de inclusión de ciclodextrinas con aceites esenciales o componentes de estos aceites o mezclas de ambos como una solución, emulsión, o dispersión acuosa en una relación de 5 a 20 g/m², preferentemente en una relación de 8 a 17 g/m²
- b) el secado del recubrimiento antimicrobiano aplicado en a).

En una realización particular y preferida de la invención el recubrimiento antimicrobiano aplicado posee la siguiente composición:

- compuesto polimérico, en una concentración en peso del 5 al 30 %, preferentemente del 10 al 25 %;
- complejos de inclusión de ciclodextrinas con aceites esenciales o componentes de estos aceites o mezclas de ambos, en una concentración en peso del 5 al 30 %, preferentemente del 10 al 25 %;
- agua, en una concentración en peso del 40 al 90 %, preferentemente del 50 al 80 %.

El secado del recubrimiento antimicrobiano de la etapa b) de procedimiento, se puede llevar a cabo de diferentes maneras, aunque de una manera preferente se realiza mediante secado a una temperatura comprendida entre 70 °C y 180 °C, preferentemente entre 100 °C y 170 °C.

En cuanto al tipo de lámina de cartón que se debe utilizar para la fabricación del embalaje de la invención, esta debe ser preferentemente de un tipo de cartón seleccionado de entre los siguientes: cartón prensado o cartoncillo, de una o varias capas de papel; o cartón ondulado de una onda o cartón de de una pared con doble cara (formado por dos caras planas y una hoja ondulada), o cartón de dos ondas o cartón de doble pared (formado por 3 caras planas y 2 onduladas), o cartón con triple pared (formado por 4 caras planas y 3 caras onduladas). La citada onda o canal de la lámina ondulada será de tipo microonda (onda con una altura de menos de 2 mm); o de tipo onda pequeña (onda con

una altura comprendida entre 2,5 y 3,5 mm); o de tipo onda mediana (onda con una altura comprendida entre 3,6 y 4,5 mm); o de onda grande (onda con una altura comprendida entre 4,6 y 5,5 mm).

La fabricación del embalaje objeto de la presente invención se adaptará, preferentemente, a una forma de embalaje como la caja que se indica en la **Figura 2**, que es apilable.

5 En su fabricación, el embalaje podrá llevar una cavidad (**12**) en forma de panal para la colocación de los frutos o unidades de hortaliza a embalar. Esta cavidad (**12**) en forma de panal podrá ser de material plástico o papel o cartón prensado, y preferentemente incluirá, en el mismo material de construcción de la cavidad, algún tipo de agente antimicrobiano y/o adsorbente de etileno, aplicado como recubrimiento o según otro procedimiento. De esta forma, el embalaje objeto de la presente invención tendrá doble actividad o funcionalidad: será un embalaje activo antimicrobiano y, al mismo tiempo, podrá ser un embalaje activo con propiedades de adsorción de etileno.

10 En su fabricación, el embalaje o caja de cartón (**5**), objeto de la presente invención, podrá llevar una lámina (**13**) de papel o de material plástico que se utiliza para envolver parcial o completamente pero no herméticamente las unidades de fruta y hortalizas embaladas en esta caja (**5**). Esta envoltura (**13**), que se coloca en el interior de la caja (**5**), puede ser de material plástico o papel y preferentemente incluye algún tipo de agente antimicrobiano o adsorbente de etileno, que es aplicado sobre este material como recubrimiento o según otro procedimiento. La envoltura (**13**) puede estar formada por una sola lámina o por más láminas que se pueden abrir tal como se indica en la **Figura 4**, y que están pegadas a los laterales (**14**) de la citada caja (**5**).

15 Por último en su fabricación, el embalaje de cartón objeto de la presente invención, una vez cargado con la fruta u hortaliza, podrá ser envuelto en una lámina plástica según el sistema flow-pack, que puede incluir también algún tipo de agente antimicrobiano o adsorbente de etileno, que es aplicado sobre este material como recubrimiento o según otro procedimiento. De esta forma, el embalaje objeto de la presente invención tendrá doble actividad o funcionalidad: será un embalaje activo antimicrobiano y, al mismo tiempo, podrá ser un embalaje activo con propiedades de adsorción de etileno.

Breve descripción de los dibujos

25 **Figura 1.** Curvas obtenidas mediante un análisis de DSC para: una muestra seca de copolímero acrílico (este polímero se aplica normalmente en dispersión acuosa como recubrimiento del cartón para mejorar sus propiedades de impermeabilidad al agua)(curva indicada como **1**); una muestra de β -ciclodextrinas sin formar complejo de inclusión (curva indicada como **2**); una muestra del complejo de inclusión formado por aceite esencial, en este caso tomillo más timol, y β -ciclodextrinas (curva indicada como **3**); y una muestra de un recubrimiento objeto de la presente invención compuesto por un copolímero acrílico más un complejo de inclusión formado por aceite esencial (el que se muestra en la gráfica es tomillo más timol, en la proporción 1:1 en peso) y β -ciclodextrinas (curva indicada como **4**). Para determinar estas curvas (y la temperatura de fusión de cada una de las muestras) se ha utilizado un calorímetro diferencial de barrido DSC modelo 822E de METTLER-TOLEDO, con las condiciones de análisis siguientes: rampa de temperatura de 0 a 200 °C con gradiente de 10 °C/min, atmosfera con gas inerte con un flujo de N₂, y crisoles de 100 μ L de aluminio sellados; la cantidad de muestra pesada era de unos 10 mg. En estos análisis se ha seguido el procedimiento expuesto en el trabajo de Ceballos et al. (2010), con algunas modificaciones. La preparación de las muestras se ha realizado de la siguiente forma:

1. La muestra de β -CD en polvo se ha colocado en los crisoles directamente.
2. El complejo de inclusión formado por aceites esenciales y β -CD, en forma de polvo se colocado directamente en los crisoles. El complejo de inclusión se ha obtenido incorporando la combinación de aceites esenciales a las β -CD según una relación equimolecular. El aceite esencial usado es una combinación de aceite esencial de tomillo y timol en una proporción 1:1 (volumen/peso), respectivamente.
3. La dispersión acuosa de copolímero acrílico junto con los complejos de inclusión formados por aceites esenciales y β -CD se obtuvo mediante agitación de 1,5 g del citado complejo de inclusión en 10 g de dispersión acuosa de copolímero acrílico al 15 % (en peso). Esta muestra se aplicó como recubrimiento en una superficie de acero inoxidable en una relación de 12 ml/m², y se secó en estufa a 70°C durante 4 segundos. La muestra de la película formada, en escamas, es la que se introdujo en los crisoles.
4. La muestra seca de copolímero acrílico (recubrimiento habitualmente utilizado en cartón) se obtuvo disponiendo una muestra de este recubrimiento en una superficie de acero inoxidable, en una relación de 12 ml/m², y secando en estufa a 70 °C durante 4 segundos. Esta muestra en escamas es la que se introduce en los crisoles.

35 **Figura 2.** Una realización ejemplar de un embalaje de acuerdo con la presente invención. Se trata de una caja de cartón abierta por la parte superior, y que tiene una morfología que permite su apilamiento y su uso en el embalaje de frutas y hortalizas frescas. La caja de cartón (**5**) tiene un recubrimiento activo antimicrobiano, como el descrito en la presente invención, y que es aplicado en toda su superficie interna (**6**) incluyendo en las caras internas de las paredes laterales (**7**), (**8**), (**9**) y (**10**), y en la cara interna del fondo (**11**) de la caja de cartón (**5**). Estas superficies internas (**6**), con el recubrimiento antimicrobiano, son las que entran en contacto con las frutas y hortalizas frescas que se envasan en la caja de cartón (**5**).

Figura 3. Otra realización ejemplar de la presente invención. La caja de cartón (**5**) tiene el recubrimiento activo

antimicrobiano descrito anteriormente (tal como se describe en la **Figura 2** anterior) aplicado en toda su superficie interna, y también lleva una cavidad (**12**) en forma de panal para la colocación de los frutos o unidades de hortaliza a embalar. Estas cavidades sirven para que no se golpeen entre sí las unidades de producto embalado, y mejorar su presentación. Esta cavidad en forma de panal puede ser de material plástico o papel o cartón prensado, y podrá incluir, o no, en el mismo material de construcción algún tipo de agente antimicrobiano o adsorbente de etileno, aplicado como recubrimiento o según otro procedimiento sobre ese material.

Figura 4. Otra realización ejemplar de la presente invención. La caja de cartón (**5**) tiene una lámina (**13**) de papel o de material plástico que se utiliza para envolver completamente pero no herméticamente (por abajo y por arriba) las unidades de fruta y hortalizas embaladas en esta caja (**5**). Esta envoltura (**13**), que se coloca en el interior de la caja (**5**), puede ser de material plástico o papel, y podrá incluir, o no, en el mismo material de construcción algún tipo de agente antimicrobiano o adsorbente de etileno, aplicado como recubrimiento o según otro procedimiento sobre ese material. Esta envoltura puede ser no completa, y tapar solo la parte superior de la caja (**5**), y puede estar formada por una sola lámina o por dos láminas (**13**) que se pueden abrir tal como se indica en esta **Figura 4**. En este último caso, esta envoltura parcial (**13**), que no recubre el interior del fondo de la caja (**5**), podrá estar pegada a los laterales (**14**) de la caja (**5**).

Figura 5. Otra realización ejemplar de la presente invención. La caja de cartón (**5**) tiene una lámina (**13**) de papel o de material plástico que se utiliza para envolver completa o parcialmente las unidades de producto embalado, tal como se ha explicado en la **Figura 4** anterior. Y el embalaje (**5**) objeto de la presente invención tiene también una cavidad (**12**) en forma de panal con la funcionalidad y las características que se han explicado en la **Figura 3** anterior. En esta **Figura 5** se ven los elementos de embalaje (**12**) y (**13**) separados para que se pueda apreciar mejor su forma y disposición.

En la **Figura 6** se ven estos mismos elementos de embalaje (**12**) y (**13**) colocados en su sitio en el interior de la caja (**5**).

Figura 7. Ensayo en placa de la acción antimicrobiana del cartón activo objeto de la presente invención. El cartón activo antimicrobiano que se muestra en la **Figura 7** es obtenido mediante aplicación de un recubrimiento a base de una mezcla de aceites esenciales en forma de complejos de inclusión con β -CD, y en combinación con una emulsión de copolímero acrílico de estireno. Este recubrimiento del cartón se ha preparado, aplicado y secado tal como se ha descrito anteriormente (**Figura 1**). En la placa de la izquierda de la foto de la **Figura 7** (indicada por **14**) se muestra el crecimiento de *Escherichia coli* en una placa control con una dilución -6 (en los ensayos en placa, las placas se siembran con *Escherichia coli*, en las diluciones -4, -5, -6 y -7, por triplicado; todas las placas son selladas con parafilm para evitar la evaporación de los aceites esenciales). En la placa de la derecha de la foto (indicada por **15**) se ve que la acción antimicrobiana (sin contacto con el medio de la placa; y solo por la acción del vapor de aceites esenciales liberados de la superficie del cartón) del cartón objeto de la presente invención provoca la total inhibición del crecimiento de este patógeno *Escherichia coli*. En ensayos similares en placa se ha podido comprobar que este cartón activo antimicrobiano objeto de la presente invención (utilizando una combinación de aceites esenciales de naranja, bergamota y tomillo, formando complejos de inclusión con β -ciclodextrinas) puede dar lugar a una reducción de más de 2,0 unidades logarítmicas de *Escherichia coli* y más de 2,0 unidades logarítmicas de *Penicillium digitatum* y *Penicillium italicum*.

Descripción de realizaciones ejemplares de la invención

A continuación, se detallan algunas realizaciones no exclusivas de la invención.

Realizaciones ejemplares, no exclusivas, d del cartón activo objeto de la presente invención se describen en las Figuras 2, 3, 4, 5 y 6.

Por un lado, se prepara una emulsión de copolímero acrílico del estireno, con las siguientes propiedades:

- Contenido de sólidos, 30 ± 1 %
- Viscosidad a 25°C LVT 1/60, 5-15 cps
- pH 7,5-9,0
- Tamaño de partícula, aproximadamente 0,06-0,2 μ m
- Peso específico a 25°C, 1,04 kg/l
- Tipo de tensioactivo, aniónico
- Tg +5°C
- Permeabilidad al vapor de agua del cartón recubierto con esta emulsión = $1 \pm 0,25 \times 10^{-9}$ g.m².s.Pa. Esta permeabilidad al vapor de agua se determina en el cartón recubierto con esta emulsión aplicada sobre una de las caras del cartón, y después de realizar su secado. En su determinación se puede seguir la metodología de Rhim, J.W. y Kim, J.H. (2009), "Properties of poly (lactide) -coated paperboard for the use of 1-way paper cup", Journal of food science, 74(2), E105-E111.

Por otro lado, se prepara un complejo de inclusión de aceites esenciales con β -ciclodextrinas siguiendo el procedimiento del amasado indicado por Marques (2010). El complejo de inclusión se obtiene incorporando la combinación de aceites esenciales a las β -CD según una relación equimolecular. El aceite esencial usado es una combinación de aceite esencial de tomillo y timol en una proporción 1:1 (volumen/peso), respectivamente.

La dispersión acuosa de copolímero acrílico junto con los complejos de inclusión formados por aceites esenciales y β -

CD se obtiene mediante adición y agitación de un peso determinado del citado complejo de inclusión (en polvo) en la citada dispersión acuosa de copolímero acrílico, pero diluida al 15 % (en peso), para conseguir una dispersión acuosa con un contenido final de sólidos del 30±1 %.

5 Esta dispersión acuosa se aplica como recubrimiento en la superficie del cartón, mediante rodillos, en una relación de 12 ml/m², y se seca en estufa a 150 °C durante 30 segundos.

A continuación, se describen distintos ejemplos de realización y aplicación de la presente invención al embalaje activo de frutas y hortalizas.

Realización ejemplar del embalaje de cartón objeto de la presente invención para su aplicación al embalaje activo de limones frescos.

10 Los limones son embalados en cajas de cartón objeto de la presente invención, como la que se describe en la **Figura 2**, que llevan un recubrimiento elaborado y aplicado como se ha descrito anteriormente. El recubrimiento se aplica en la cara del cartón que entra en contacto con los limones frescos.

15 En este ensayo de aplicación de este embalaje, para poner de manifiesto su eficacia como embalaje activo antimicrobiano, se han utilizado limones frescos de la variedad "Verna", cultivados en la Región de Murcia (España). Los limones se han embalado utilizando dos sistemas de embalaje: en cajas de cartón sin recubrimiento activo (Tratamiento denominado T1, en cajas de 3 kg de capacidad de limones), y en cajas de cartón objeto de la presente invención que llevan el recubrimiento activo descrito anteriormente (Tratamiento denominado T2, en cajas de 3 kg de capacidad de limones).

20 Los limones embalados en estos dos tipos de caja de cartón se conservan en cámara frigorífica a 8 °C y 90 % de humedad relativa, realizando muestreos los días 0, 10, 20 y 31 de conservación refrigerada. Sobre los limones muestreados se realiza el análisis microbiológico de la superficie del limón mediante lavados por inmersión de los frutos durante 1 hora en agua de peptona en relación 1:50 (limón:agua). Los resultados que se obtienen se expresan en UFC (Unidades Formadoras de Colonias) por unidad de superficie del fruto. El medio de cultivo empleado para la determinación de mohos fue PDA (agar de patata dextrosa con 100 mg de oxitetraciclina hidratada).

25 En este ensayo se ha podido comprobar que el embalaje activo en la caja de cartón objeto de la presente invención (Tratamiento T2) reduce el crecimiento de mohos. Esto hace que los limones se conserven mejor durante su vida comercial, y sufran menos podredumbres. A los 23 días de conservación en cámara, en las condiciones descritas anteriormente, los limones embalados en la caja objeto de la presente invención tenían un recuento de hongos de aproximadamente 10 UFC / cm², mientras que los limones embalados en caja convencional de cartón, sin el
30 recubrimiento activo antimicrobiano objeto de la presente invención, tenían un recuento de hongos en superficie de aproximadamente 10² UFC / cm². Es decir, en este ejemplo de aplicación, este tipo de embalaje activo objeto de la presente invención consigue una reducción del recuento de mohos en superficie de los frutos embalados de entre un 80 y un 90 %.

35 **Realización ejemplar del embalaje de cartón objeto de la presente invención para su aplicación al embalaje activo de brócoli.**

40 En este ensayo de aplicación de este embalaje, para poner de manifiesto su eficacia como embalaje activo antimicrobiano, las muestras de brócoli utilizadas fueron unas 200 cabezas de brócoli de unos 400 g de peso cada una. Las muestras se tenían inicialmente embaladas en cajas de poliestireno, envueltas en film de polietileno y con hielo en escamas, y las cajas estaban cerradas con tapa también de poliestireno. Este tipo de embalaje se toma como embalaje control. La temperatura a la que se encuentra el producto en el interior de las cajas es de aproximadamente +2 °C, y las muestras están conservadas en cámara frigorífica a +2 °C y con una humedad relativa en el aire de la cámara del 90 %.

45 Este tipo de embalaje en caja de poliestireno, y con hielo en escamas, se compara con el embalaje en caja de cartón abierta (del tipo indicado como (5) en la **Figura 4** anterior) con el recubrimiento activo (11) de la invención y la caja tiene una envoltura (13) en su parte superior (de film de ácido poliláctico o PLA), de forma que las piezas de brócoli están en contacto con el recubrimiento activo (11), pero la caja (5) está tapada, pero no cerrada herméticamente con el citado film de PLA. En cada caja de cartón se disponen 10 unidades de brócoli (unos 4 kg aproximadamente). El brócoli con los dos tipos de embalaje se conserva a 2 °C y 90 % de humedad relativa durante cuatro semanas.

50 En este caso, al final de las cuatro semanas de conservación, no se han observado diferencias en el desarrollo microbiano en el producto embalado con estos dos sistemas de embalado. Los recuentos microbianos han sido muy bajos en ambos casos. Pero, al realizar el análisis sensorial de las muestras de brócoli a lo largo de su periodo de conservación sí se han observado diferencias muy significativas entre ambos sistemas de embalado. Las muestras de brócoli embaladas en cajas de poliestireno, al final de los 28 días de conservación, estaban significativamente más deshidratadas, y tenían una puntuación significativamente más baja en los atributos color (3 sobre 5), olor (2 sobre 5),
55 textura (3 sobre 5) y calidad global (2,3 sobre 5), que las muestras de brócoli embaladas en las cajas de cartón objeto de la presente invención. Las muestras de brócoli embaladas en las cajas de cartón objeto de la presente invención tenían las siguientes puntuaciones, al final de los 28 días de conservación: color (4,3 sobre 5), olor (4 sobre 5), textura

(4 sobre 5) y calidad global (4 sobre 5).

En cualquier caso, se pone de manifiesto que este tipo de embalaje activo de acuerdo con la invención resulta más efectivo y rentable que el embalado de brócoli en cajas de poliestireno y con el uso de hielo en escamas, ya que éste último sistema de embalaje es mucho más caro que el embalaje de la invención.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un embalaje de cartón para el embalaje activo de frutas y hortalizas frescas, **caracterizado porque** el cartón posee, en al menos en una de las caras interiores del embalaje, un recubrimiento activo antimicrobiano que comprende un compuesto polimérico y complejos de inclusión de ciclodextrinas con aceites esenciales o componentes de estos aceites o mezclas de ambos.
2. El embalaje de cartón según la reivindicación 1, **caracterizado porque** los aceites esenciales utilizados son aceites esenciales puros de origen vegetal, seleccionados de entre los que proceden de brotes o yemas, flores, hojas, tallos, ramas, semillas, frutos, raíces, madera o corteza, o una mezcla de los mismos.
- 10 3. El embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado porque** los componentes de los aceites esenciales se seleccionan de entre los que son terpenos, o terpenoides, o componentes aromáticos o alifáticos, o una mezcla de los mismos, o una mezcla de los mismos con una mezcla de los citados aceites esenciales puros.
- 15 4. El embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado porque** las ciclodextrinas utilizadas en los complejos de inclusión con los aceites esenciales son seleccionadas de entre las que son α -ciclodextrinas, β -ciclodextrinas o γ -ciclodextrinas, o una mezcla de ellas.
5. El embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado porque** el compuesto polimérico es aniónico.
6. El embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado porque** el compuesto polimérico utilizado es un copolímero acrílico.
- 20 7. El embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado porque** el compuesto polimérico utilizado es un biopolímero extraído directamente a partir de biomasa, preferentemente polisacáridos, proteínas o lípidos, un biopolímero sintetizado a partir de monómeros obtenidos de materia biológica, preferentemente el ácido poliláctico u otros poliésteres, o un biopolímero producido directamente por microorganismos, preferentemente polihidroxialcanoatos, celulosa bacteriana, xantano, curdlan, o pululano o derivados de los mismos.
- 25 8. El embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizado porque** además comprende:
- a) una cavidad (12) en forma de panal de material plástico, papel o cartón prensado para la colocación de los frutos o unidades de hortalizas a embalar, que incorpora un agente antimicrobiano y/o una sustancia adsorbente de etileno, y/o
- 30 b) una lámina (13) de papel o de material plástico para envolver parcial o completamente las unidades de fruta y hortalizas embaladas, que incorpora un agente antimicrobiano y/o una sustancia adsorbente de etileno.
9. Un procedimiento de fabricación de un embalaje de cartón según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que comprende
- 35 a) la aplicación en al menos una de las caras internas del embalaje un recubrimiento antimicrobiano que comprende un compuesto polimérico y complejos de inclusión de ciclodextrinas con aceites esenciales o componentes de estos aceites o mezclas de ambos como una solución, emulsión, o dispersión acuosa en una relación de 5 a 20 g/m², preferentemente en una relación de 8 a 17 g/m²,
- b) el secado del recubrimiento antimicrobiano aplicado en a).
- 40 10. El procedimiento según la reivindicación 9, **caracterizado porque** el recubrimiento antimicrobiano aplicado posee la siguiente composición:
- Compuesto polimérico, en una concentración en peso del 5 al 30 %, preferentemente del 10 al 25 %;
 - Complejos de inclusión de ciclodextrinas con aceites esenciales o componentes de estos aceites o mezclas de ambos, en una concentración en peso del 5 al 30 %, preferentemente del 10 al 25 %;
 - agua, en una concentración en peso del 40 al 90 %, preferentemente del 50 al 80 %.
- 45 11. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, **caracterizado porque** el secado se lleva a cabo a una temperatura comprendida entre 70 °C y 180 °C, preferentemente entre 100 °C y 170 °C.
- 50 12. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, **caracterizado porque** la lámina de cartón con la que se fabrica el embalaje activo es de cartón prensado o cartoncillo, de una o varias capas de papel; de cartón ondulado de una onda o cartón de doble cara (formado por dos caras planas y una hoja ondulada); o cartón de dos capas de ondas o cartón de doble pared (formado por 3 caras planas y 2 onduladas); o cartón de triple pared (formado por 4 caras planas y 3 caras onduladas).
13. El procedimiento según la reivindicación 12, **caracterizado porque** la onda de la lámina ondulada es de tipo microonda (onda con una altura de menos de 2 mm); de tipo onda pequeña (onda con una altura comprendida entre

2,5 y 3,5 mm); de tipo onda mediana (onda con una altura comprendida entre 3,6 y 4,5 mm); de onda grande (onda con una altura comprendida entre 4,6 y 5,5 mm).

5 14. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el embalaje lleva una cavidad (12) en forma de panel de material plástico, papel o cartón prensado para la colocación de los frutos o unidades de hortalizas a embalar, que incorpora un agente antimicrobiano y/o una sustancia adsorbente de etileno.

15. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 14, en el que el embalaje lleva una lámina (13) de papel o de material plástico para envolver parcial o completamente las unidades de fruta y hortalizas embaladas, que incorpora un agente antimicrobiano y/o una sustancia adsorbente de etileno.

10 16. El procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 15, **caracterizado porque** el embalaje, una vez cargado con la fruta u hortaliza, es envuelto en una lámina plástica según el sistema *flow-pack*, que incorpora opcionalmente algún tipo de agente antimicrobiano o sustancia adsorbente de etileno.

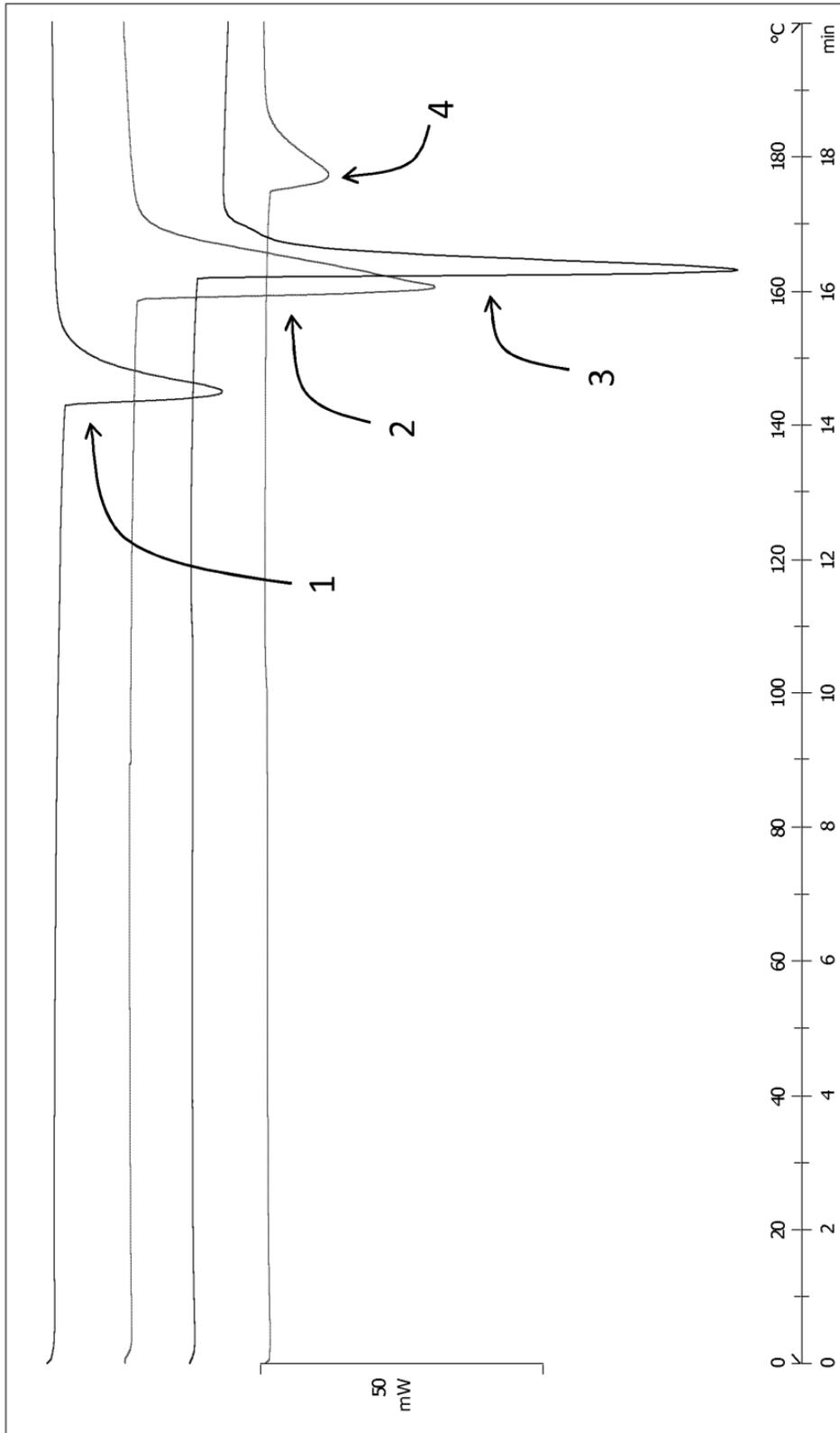


FIG.1

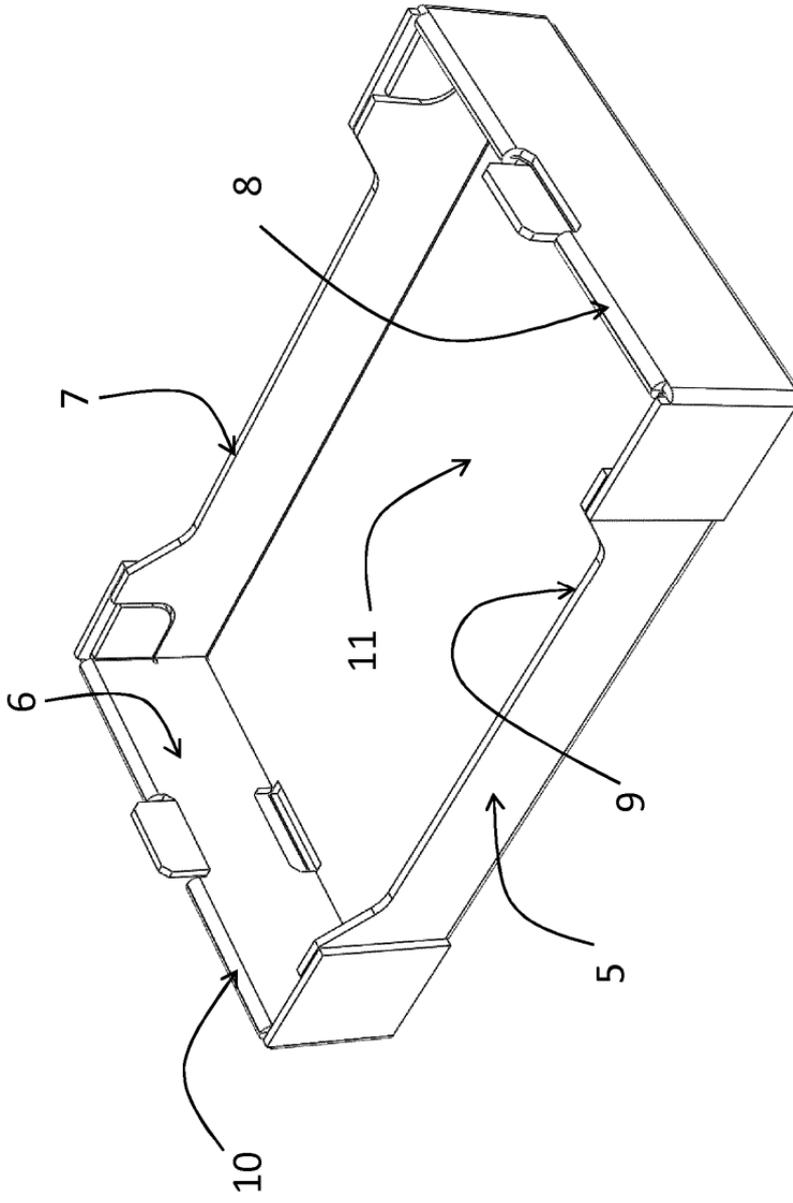


FIG. 2

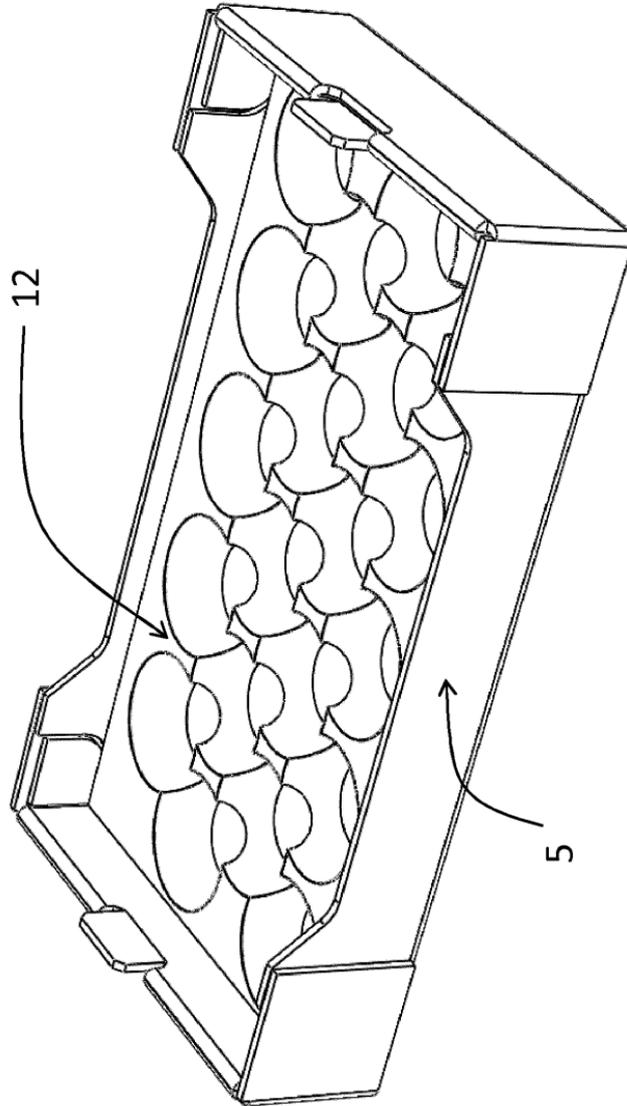


FIG.3

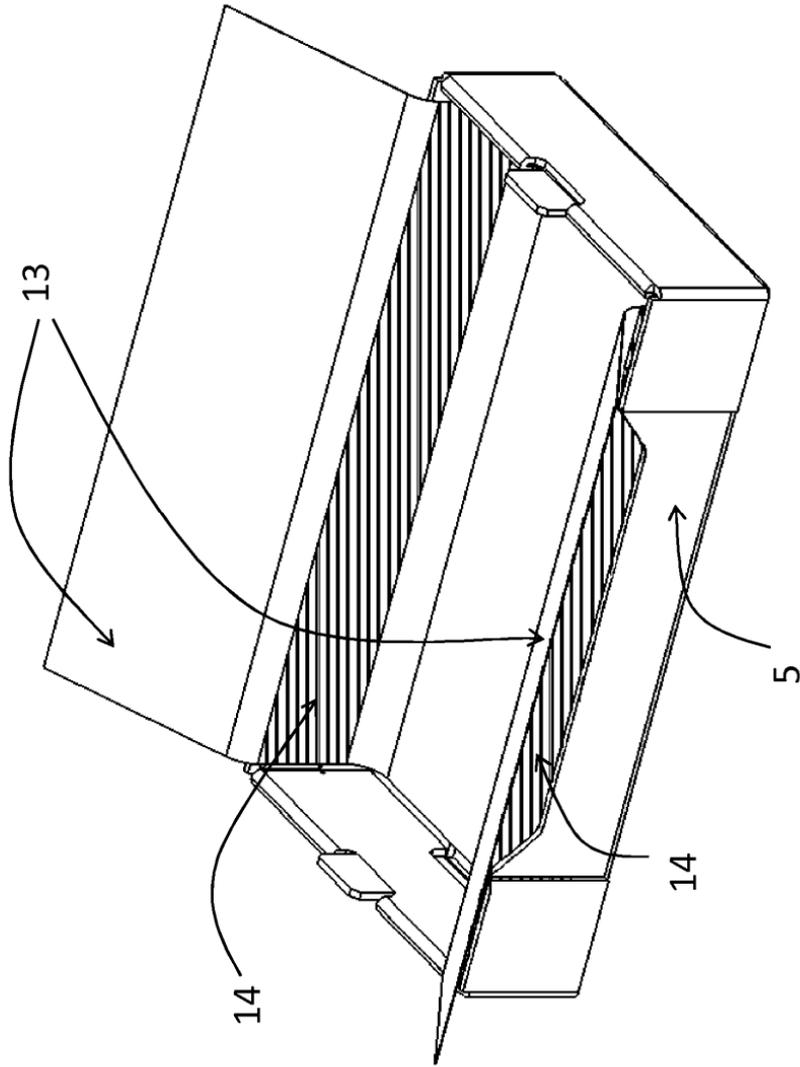


FIG. 4

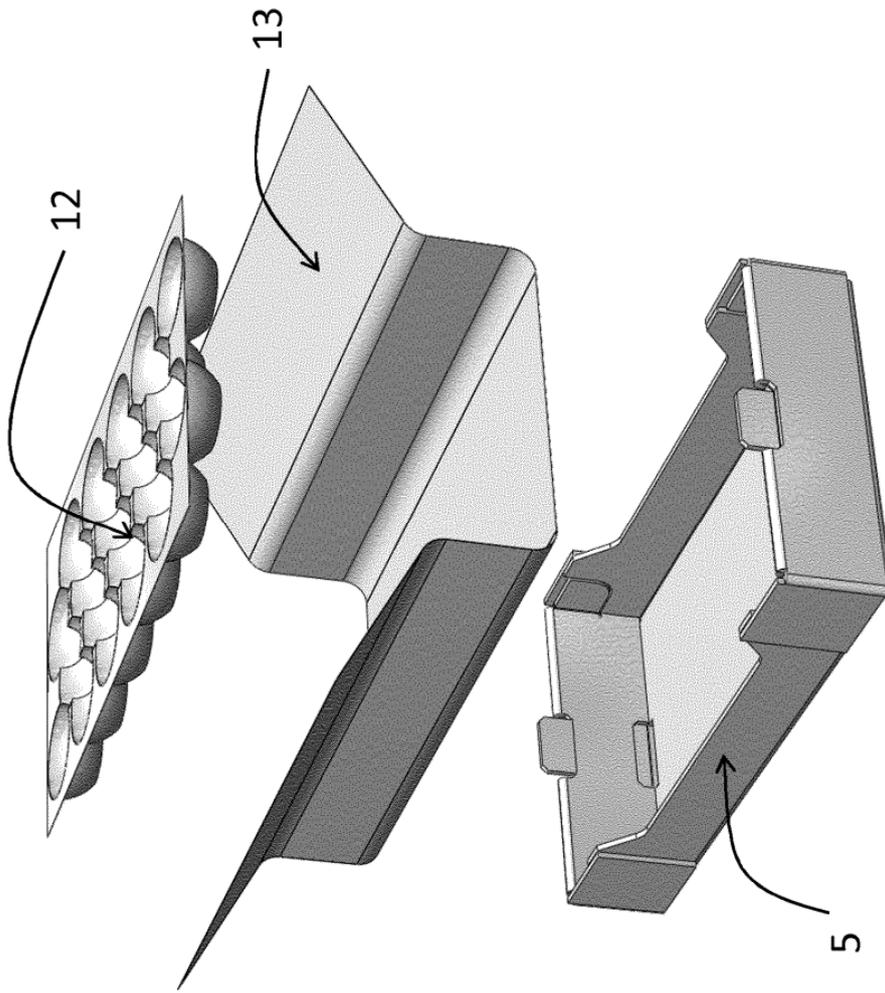


FIG.5

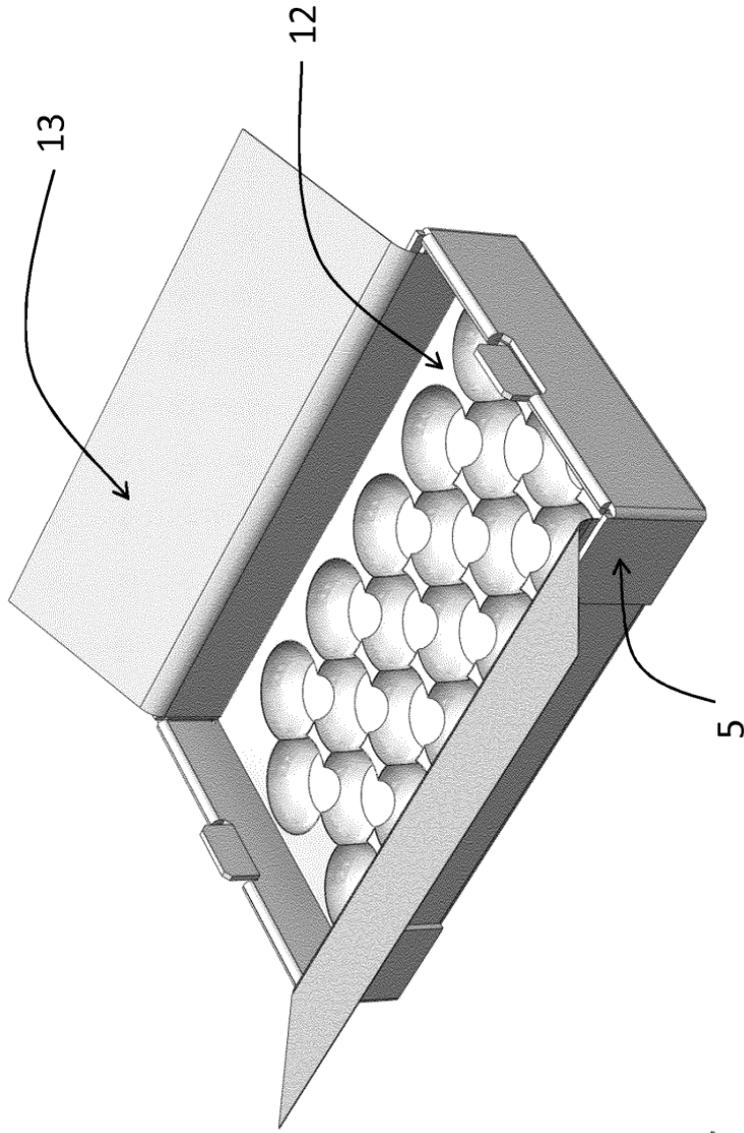


FIG.6

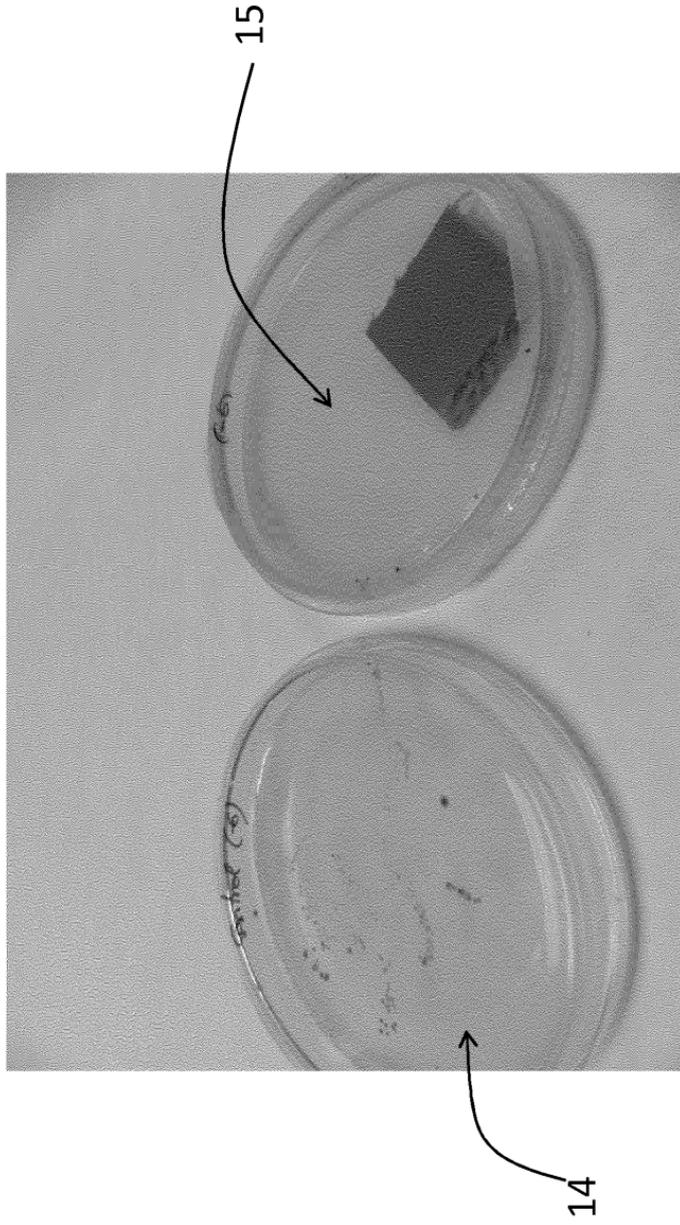


FIG.7