

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 930 557**

21 Número de solicitud: 202230655

51 Int. Cl.:

**B65D 65/42** (2006.01)

**B65D 65/46** (2006.01)

**B65B 25/02** (2006.01)

**B65D 81/28** (2006.01)

**A23B 7/00** (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

**15.07.2022**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**16.12.2022**

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

**19.01.2023**

Fecha de concesión:

**14.07.2023**

45 Fecha de publicación de la concesión:

**21.07.2023**

73 Titular/es:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE CARTAGENA  
(100.0%)**

**Plaza Cronista Isidoro Valverde, s/n Ed. La  
Milagrosa  
30202 CARTAGENA (Murcia) ES**

72 Inventor/es:

**LÓPEZ GÓMEZ, Antonio y  
MARTÍNEZ HERNÁNDEZ, Ginés Benito**

74 Agente/Representante:

**GONZÁLEZ PECES, Gustavo Adolfo**

54 Título: **Composición para el recubrimiento activo de láminas de material celulósico**

57 Resumen:

Composición de recubrimiento activo para su aplicación en láminas de material celulósico.

Esta invención contempla una nueva composición de recubrimiento activo de láminas de papel y/o de otros biomateriales celulósicos, y su procedimiento de fabricación y aplicación, para conseguir que estas láminas, y los envases construidos con ellas, pasen a ser activos y conserven mejor los productos que se conserven en ellos. La composición de recubrimiento activo objeto de esta invención comprende agua, un ácido policarboxílico, complejos de inclusión formados por ciclodextrinas (CDs) y aceites esenciales (AEs) y, opcionalmente nanotubos de Halloysita (HNT). El injerto de las ciclodextrinas (incluyendo los AEs) en la celulosa del papel se lleva a cabo mediante la acción del ácido policarboxílico, que actúa como agente de entrecruzamiento, evitando el empleo de compuestos poliméricos. Los envases construidos con láminas recubiertas con la composición objeto de esta invención adquieren características de envases activos, logrando actividades antimicrobianas, antioxidantes, antigerminantes, y de inhibición enzimática, al mismo tiempo que propiedades de termosoldabilidad.

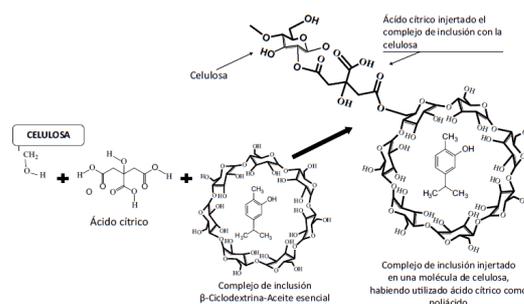


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 930 557 B2

## DESCRIPCIÓN

Composición para el recubrimiento activo de láminas de material celulósico

### 5 **Campo de la invención**

Esta invención está relacionada, en general, con el campo de la tecnología de envasado de alimentos, en particular con la fabricación de recubrimientos en base agua que se aplican sobre soportes en forma de láminas de material celulósico. Concretamente, se refiere a una  
10 nueva composición de recubrimiento activo para su aplicación sobre este tipo de láminas para que adquieran características antioxidantes y/o antimicrobianas y/o antigerminantes y/o de inhibición enzimática, pero que al mismo tiempo consigan propiedades de termosoldabilidad o termosellabilidad con films, láminas o películas transparentes de polímeros celulósicos, así como a su procedimiento de fabricación y aplicación.

15

### **Antecedentes de la invención**

Los envases activos se han desarrollado mucho en los últimos años, sobre todo para su uso en el envasado de alimentos, ya sean refrigerados, congelados, o se conserven a  
20 temperatura ambiente, pero también para el envasado de otros productos que puedan sufrir alteraciones, por ejemplo, de tipo microbiano. Asimismo, se han desarrollado también soluciones de recubrimiento activo para convertir los envases convencionales en envases activos.

25 No obstante, el uso de estos sistemas de envasado activo no se encuentra muy extendido debido, en gran medida, al incremento de coste que supone respecto de los envases convencionales. Y ese incremento de costes se debe a que es necesario el empleo de composiciones complejas de recubrimiento que, en la mayoría de los casos, implica el uso de componentes de síntesis, como por ejemplo resinas derivadas del petróleo (acrílicas, o  
30 de polietileno, polipropileno, etc.), y a que la aplicación de este recubrimiento se debe hacer en varias etapas de proceso, como es el caso de las composiciones descritas en las patentes WO2021/224317 A1 y WO2020/018943 A1.

En el estado de la técnica, a menudo se aplica al material celulósico (por ejemplo, al papel)

recubrimientos a base de polímeros sintéticos, como las resinas de tipo acrílico, para mejorar sus propiedades de impermeabilidad o de resistencia a la humedad. Estos recubrimientos también se emplean como soporte de agentes activos que permiten convertir al envase en envase activo, sobre todo, cuando se usa en forma de láminas de papel simple o cartoncillo, o en la fabricación de envases de cartón, para el envasado de alimentos refrigerados, frescos, o congelados.

10 Pero la creciente conciencia medioambiental de los últimos años ha propiciado la sustitución de los citados materiales de síntesis por el uso de biopolímeros, como proteínas, polisacáridos o lípidos. Por ejemplo, las ceras de origen vegetal se han incorporado a estos recubrimientos para mejorar la resistencia al agua del papel y el cartón. Sin embargo, este enfoque tampoco se considera muy sostenible, porque ese recubrimiento de cera en el papel puede dificultar el reciclaje o compostaje después de su uso como material de envasado de alimentos.

15 Por todo ello, por razones de coste y de tipo medioambiental, siempre que no sea necesario, se ha de evitar el uso de recubrimientos de soporte, ya sean de resinas acrílicas sintéticas o biopolímeros, para adherir o fijar el agente activo a la superficie del papel.

20 Los aceites esenciales (AEs) actúan como agentes activos con actividad antimicrobiana, antioxidante, antigerminante y de inhibición de enzimas de interés en los procesos de deterioro de vegetales, pero también de otros alimentos, como los productos cárnicos, de pescado, y lácteos. En el estado de la técnica se ha descrito que las ciclodextrinas (CDs) pueden formar complejos de inclusión con los aceites esenciales (AEs). 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 cuando están encapsuladas formando un complejo de inclusión con ciclodextrinas, 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 se establece en *Martínez M.G. (2007). Ciclodextrinas: complejos de inclusión con polímeros, Revista Iberoamericana de Polímeros, 8 (4), 301-313.*

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, e incluso anclados o injertados en las moléculas de celulosa del papel) se ponen en contacto con aire con una  
5 humedad relativa elevada, superior al 85%, tal y como se pone de manifiesto en *Cevallos, P. et al (2010). Encapsulation of cinnamon and thyme essential oils components (cinnamaldehyde and thymol) in  $\beta$ -cyclodextrin: Effect of interactions with water on complex stability. Journal of Food Engineering, 99(1), 70-75*. En estas condiciones de humedad relativa superior al 85%, las moléculas de agua provocan que se liberen las moléculas de  
10 aceites esenciales que estaban encapsuladas en las ciclodextrinas.

En la patente ES 2 588 261 B1 se describe un envase de cartón, para el envasado de alimentos sólidos, que comprende, en su cara interior, un recubrimiento activo antimicrobiano, a base de un compuesto polimérico en combinación con aceites esenciales  
15 (AEs) formando complejos de inclusión con ciclodextrinas (CD-AEs). Estos complejos de inclusión, especialmente los formados con las  $\beta$ -CD, que tienen un menor precio que las  $\alpha$ -CD o las  $\gamma$ -CD, permiten que, en condiciones de humedad relativa elevada, las moléculas de los AEs, incluidas en las  $\beta$ -CD, se intercambien por moléculas de agua, y se liberen. Esas moléculas de AEs que se liberan de los complejos de inclusión son los agentes activos  
20 que tendrán esa acción antimicrobiana (o antioxidante, o de inhibición enzimática, tal como se ha indicado anteriormente) sobre la superficie de los alimentos sólidos que se conservan en el interior de los envases activos. En este caso, la unión entre la ciclodextrina y la celulosa se realiza a través del compuesto polimérico, que actúa como matriz de adhesión del agente activo al material celulósico, y garantiza las propiedades deseadas en el  
25 recubrimiento activo.

Por otra parte, según el trabajo de *Massaro et al “Synthesis and Characterization of Halloysite–Cyclodextrin Nanosponges for Enhanced Dyes Adsorption”, publicado en la revista ACS Sustainable Chemistry and Engineering (ACS Sustainable Chem. Eng. 2017, 5, 3346–3352; DOI: 10.1021/acssuschemeng.6b03191*, los nanotubos de halloysita (HNT, del  
30 inglés Halloysite Nanotubes) son arcillas de aluminosilicato compuestas por nanotubos huecos que tienen un diámetro interno inferior al micrómetro, y que, a diferencia de otras nanopartículas, como son los nanotubos de carbono orgánico, estos nanotubos son económicos, están disponibles en abundancia en la naturaleza y son bio- y eco-compatibles.

Los HNT tienen una composición química característica que permite que la superficie externa de los nanotubos se pueda funcionalizar con relativa facilidad mediante uniones covalentes de grupos químicos de diferentes moléculas (incluyendo las orgánicas), lo que incrementa las posibilidades de aplicación de los HNT, tal como lo pone de manifiesto también el trabajo de *Tcheumi, H. L., et al (2019). Surface functionalization of smectite-type clay by facile polymerization of  $\beta$ -cyclodextrin using citric acid cross linker: application as sensing material for the electrochemical determination of paraquat. Applied Clay Science, 173, 97-106.* Además, la parte interna de estos nanotubos (el lumen) está cargada positivamente lo cual facilita la encapsulación de moléculas negativas. Es así como los HNT se puedan utilizar como “filler” de matrices poliméricas para conferirles determinadas propiedades, como mejora de la impermeabilidad a determinados gases de láminas fabricadas con esas matrices poliméricas. También, se han propuesto los HNT como “carriers” o agentes de encapsulación de fármacos, e incluso como soporte de catalizadores, o como agentes adsorbentes, entre otros usos, tal como detalla el trabajo de *Lvov, Y., et al (2016). Halloysite clay nanotubes for loading and sustained release of functional compounds. Advanced Materials, 28(6), 1227-1250.*

Recientemente, tal como lo pone de manifiesto el citado trabajo de los autores *Massaro et al (2017)*, está atrayendo mucho la atención el desarrollo de materiales que se pueden denominar como “híbridos inorgánicos-orgánicos” porque combinan características orgánicas e inorgánicas dentro de un único compuesto a escala molecular. Así, la parte orgánica de estos híbridos puede aportar tenacidad, buena elasticidad, baja densidad y maleabilidad, mientras que la parte inorgánica aporta rigidez, dureza y estabilidad térmica.

En el artículo de *Buendia-Moreno Laura et al (2020) “Active cardboard box with a coating including essential oils entrapped within cyclodextrins and/or halloysite nanotubes. A case study for fresh tomato storage”, Food Control*, se describe un estudio en el que se utiliza un embalaje activo de cartón que emplea un recubrimiento de una emulsión acrílica que incluye aceites esenciales atrapados en beta-ciclodextrinas, en nanotubos de halloysita o en una combinación de ambos, para mantener la frescura de tomates frescos. Al igual que en la patente ES 2 588 261 B1, la unión entre la ciclodextrina y la celulosa se realiza a través de compuestos poliméricos.

En el artículo *Cova, T. F., Murtinho, D., Pais, A. A., y Valente, A. J. (2018). Combining*

*cellulose and cyclodextrins: fascinating designs for materials and pharmaceuticals. Frontiers in Chemistry, 6, 271.*, se describe cómo los grupos hidroxilo del esqueleto de la celulosa pueden reaccionar con diferentes moléculas a través de la esterificación, como por ejemplo con las ciclodextrinas. La celulosa es un homopolímero lineal cuya unidad estructural es la celobiosa, formada por dos unidades de D-glucopiranosas unidas por enlaces glucosídicos  $\beta$ -1,4. Así, según *Dong, C., et al (2014). Antibacterial modification of cellulose fibers by grafting  $\beta$ -cyclodextrin and inclusion with ciprofloxacin. Cellulose 21, 1921–1932.*, la celulosa injertada con  $\beta$ -CD se puede llevar a cabo mediante la formación de ácido cítrico- $\beta$ -CD. En efecto, los poliácidos, como el ácido cítrico o el ácido 1,2,3,4-butano tetracarboxílico (BTCA), pueden actuar como anclajes o injertos, mediante la esterificación de los grupos hidroxilo tanto de la celulosa como de la ciclodextrina, tal como lo pone de manifiesto el trabajo de Bhaskara y colaboradores (*Bhaskara, UR, Tourrette, A., Jovic, D. y Warmoeskerken, MMCG (2014). Attachment of  $\beta$ -cyclodextrins on cotton and influence of  $\beta$ -cyclodextrin on ester formation with BTCA on cotton. AATCC J. Res. 1, 28–38*).

Así, se han realizado diversos trabajos de investigación sobre el injerto de ciclodextrinas en moléculas de celulosa, principalmente en soportes de tipo textil, pero todos ellos plantean llevar a cabo primero el injerto y, posteriormente, realizar la encapsulación molecular de distintos compuestos bioactivos en las ciclodextrinas (*Cova et al., 2018*). Esto plantea problemas de realización a escala industrial, al tener que realizarse el proceso en varias etapas, lo que complica su realización industrial con grandes capacidades de fabricación, y aumenta los costes de obtención de los soportes activos.

Para cubrir las necesidades del estado de la técnica, y solventar los problemas en el envasado activo de alimentos, los autores de la presente invención han desarrollado una nueva composición de recubrimiento activo en base agua de láminas de papel y/o de otros biomateriales celulósicos, que comprende agua, complejos de inclusión, formados por la encapsulación molecular en ciclodextrinas de aceites esenciales, un emulsionante para estabilizar la emulsión y un ácido policarboxílico, como el ácido cítrico, donde el injerto de las ciclodextrinas en la celulosa del papel se lleva a cabo mediante la acción del ácido cítrico, que actúa como agente de entrecruzamiento, evitando el uso de compuestos poliméricos para fijar los agentes activos sobre la superficie del papel.

Adicionalmente, se contempla el empleo de HNT en la composición de la invención, donde

las HNT se unen a las CDs, que forman complejos de inclusión con AEs, mediante agentes de entrecruzamiento u otros procedimientos de unión, de manera que los complejos CD-AEs forman una estructura polimérica con los HNT, que mantiene las propiedades de dichos complejos en cuanto a la facilidad de liberación de los AEs en condiciones de Humedad Relativa elevada en el aire que rodea al recubrimiento activo.

La composición de la presente invención activo es más sencilla que las composiciones descritas hasta el momento, siendo innecesaria la incorporación de ciertos componentes poliméricos y componentes de síntesis derivados del petróleo empleados en el estado de la técnica (WO 2021/224317 A1, ES2393388 B1 y ES2588261 B1) para conseguir las propiedades deseadas en el recubrimiento activo. Así, se abaratan los costes del recubrimiento, siendo además todos sus componentes aditivos alimentarios, lo que da lugar a efectos multifuncionales hasta ahora no descritos para recubrimientos activos aplicados a sistemas de envasado activo de alimentos. Todo ello permite trasladar este tipo de envases activos con mayor competitividad al mercado.

Asimismo, los autores han desarrollado un procedimiento de aplicación de la composición de la invención sobre láminas de material celulósico para conseguir que sean activas, y que los envases contruidos con estas láminas pasen también a ser activos y conserven mejor los productos que se envasen con ellos. Además, el papel recubierto con la composición de la invención incrementa su resistencia a la tracción y adquiere características de termosoldabilidad, pudiéndose termosellar con films o películas transparentes también celulósicas, como es el celofán, sin necesidad de aplicar ningún otro adhesivo o compuesto polimérico.

25

### **Breve descripción de las figuras**

**Figura 1.** Representación de la formación del injerto (o anclaje) entre el complejo de inclusión (constituido por la  $\beta$ -ciclodextrina y los aceites esenciales) y la celulosa por mediación del ácido cítrico, que actúa como poliácido agente reticulante o de injerto/anclaje.

**Figura 2.** Micrografías obtenidas mediante microscopía electrónica de barrido (SEM, *Scanning Electron Microscopy*) de **2A) superficie del papel recubierto con la composición de la invención:** las fibras de celulosa se ven relativamente cubiertas con el nuevo recubrimiento activo **(1)** Cristales de complejo de inclusión todavía visibles en

microscopía electrónica, de más de 1  $\mu\text{m}$  de tamaño, parcialmente disueltos y anclados sobre las fibras de celulosa del papel y **(2)** Fibras más gruesas de celulosa del papel con el recubrimiento activo aplicado y de **2B)**, **superficie del papel sin recubrimiento**: las fibras de celulosa se ven más pronunciadas, sin recubrir, sobresaliendo más de la superficie.

5 **Figura 3.** Representación de una lámina de celofán termosellada (con doble cordón de termosellado) sobre el papel activo con recubrimiento fabricado y aplicado de acuerdo con el Ejemplo 2 de realización de esta invención; **(3)** Film de celofán; **(4)** Papel con recubrimiento activo y **(5)** Cordón de termosellado del celofán sobre el papel con el recubrimiento activo.

**Figura 4.** Resistencia a la tracción de tiras de papel (cortadas de forma paralela a la  
10 dirección de las fibras de celulosa) con distintas soluciones de recubrimiento. **Control**: papel sin ningún tipo de recubrimiento; **HNT**: aplicación de nanotubos de halloysita. **g**: gramos aplicados por cada  $\text{m}^2$  de superficie de papel. **bCD**:  $\beta$ -CD sola; **bCD-F3**: complejo de inclusión  $\beta$ -CD-F3, donde F3 se refiere a una determinada combinación de aceites esenciales nanoencapsulados de forma molecular en las ciclodextrinas. Se señala con un  
15 **rectángulo** el recubrimiento correspondiente a la composición que incluye bCD-F3/HNT formando un híbrido inorgánico-orgánico. La resistencia a la tracción es expresada en Newton (**N**).

**Figura 5.** Resistencia a la tracción de tiras de papel (cortadas de forma perpendicular a la  
20 dirección de las fibras de celulosa) con distintas soluciones de recubrimiento, tal como se ha detallado en la Figura 4. La resistencia a la tracción es expresada en Newton (**N**).

**Figura 6.** Impermeabilidad de una lámina de papel Kraft con distintas soluciones de recubrimiento. La impermeabilidad es expresada como el ángulo de contacto (en grados sexagesimales) que forma, sobre la horizontal, la tangente a una gota de agua depositada sobre la superficie del papel, tomada esa tangente en el punto de contacto de la gota con la  
25 superficie horizontal del papel. Se señala con un **rectángulo** el recubrimiento correspondiente a la composición que incluye bCD-F3/HNT formando un híbrido inorgánico-orgánico.

### Descripción de la invención

30

En base a las necesidades del estado de la técnica, en relación con la obtención de envases activos para el envasado de alimentos, la presente invención proporciona una nueva composición de recubrimiento activo para ser aplicado sobre láminas de papel y/u otros biomateriales celulósicos que comprende agua, complejos de inclusión formados por

ciclodextrinas y aceites esenciales, y un ácido policarboxílico, como el ácido cítrico, donde el injerto de las ciclodextrinas en la celulosa del papel se lleva a cabo mediante la acción del ácido policarboxílico, que actúa como agente de entrecruzamiento.

5 Los envases obtenidos a partir de láminas activas, recubiertas con la composición objeto de la invención, adquieren características de envases activos, logrando actividades antimicrobianas y/o antioxidantes y/o antigermi-nantes y/o de inhibición enzimática, y también de termosoldabilidad o termosellabilidad con films o películas celulósicas, como el celofán.

10 De esta forma, los alimentos que se conservan con estos envases activos sufren menos procesos de deterioro oxidativo y/o microbiano y/o enzimático y/o de germinación. Esta nueva composición de recubrimiento permite que los alimentos envasados tengan mayor calidad y seguridad alimentaria, una vida útil más larga, y que conserven mejor sus características de frescura.

15 Así, en una realización principal, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento activo en base agua para láminas de material celulósico, como es el caso del papel y otros biomateriales celulósicos (de aquí en adelante, composición de la invención), que comprende:

- 20
- Agua, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 50-90%,
  - Complejos de inclusión formados por ciclodextrinas (CD) y aceites esenciales (AEs) en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 10-50%,
  - Un ácido policarboxílico, en un porcentaje en peso, respecto al total de la
- 25
- composición, del 0,01-20%, y
  - Un emulsionante, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-0,3%.

30 En la presente invención, el término "materiales celulósicos" se refiere al papel, el celofán, el acetato de celulosa, y a todos aquellos materiales fabricados a partir de fibras de celulosa, que pueden adicionalmente incorporar otros materiales, como los composites de celulosa.

El ácido policarboxílico actúa de fijador de los agentes activos sobre la superficie del papel, actuando de agente reticulante o de anclaje entre el complejo de inclusión y la celulosa. La

utilización del ácido policarboxílico en la composición de la presente invención evita el empleo de compuestos poliméricos, lo que supone importantes ventajas técnicas, como la reducción de costes de fabricación de los envases activos correspondientes, debido al menor coste de los ácidos policarboxílicos (como el ácido cítrico), además de constituir un recubrimiento más sostenible desde el punto de vista medioambiental.

En una realización particular de la composición de la invención, el complejo de inclusión, formado por  $\beta$ -ciclodextrinas y aceites esenciales, se une a la celulosa a través del ácido cítrico como agente de anclaje (ver figura 1).

En realizaciones particulares de la composición de la invención, los AEs se encuentran encapsulados molecularmente en las ciclodextrinas en una proporción en peso de 1:1, formando el complejo de inclusión.

Los aceites esenciales (AEs) 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, o una mezcla de los mismos. Además, 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 (para conseguir actividad antioxidante, o de inhibición enzimática) 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 (como, por ejemplo, timol, carvacrol, entre otros).

Los tipos de ciclodextrinas que se pueden utilizar en esta invención son  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ -ciclodextrinas ( $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, y  $\gamma$ -CD), preferiblemente las  $\beta$ -CD, dada su mayor capacidad de encapsulación de compuestos activos y su coste inferior. Cada una de estas ciclodextrinas tiene las características que se muestran en la Tabla 1 siguiente:

5

**Tabla 1. Características de las ciclodextrinas, de los tipos alfa-ciclodextrinas, beta-ciclodextrinas y gamma-ciclodextrinas, denominadas como  $\alpha$ -CD,  $\beta$ -CD, y  $\gamma$ -CD, respectivamente.**

<u>Característica</u>	<u><math>\alpha</math>-CD</u>	<u><math>\beta</math>-CD</u>	<u><math>\gamma</math>-CD</u>
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 (%w/v)	14.5	1.85	23.2
Vida media en 1 M HCl 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

En una realización preferida, la composición de la invención comprende, además, nanotubos de Halloysita (HNT), en una proporción en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-10%.

10

En realizaciones particulares, los nanotubos de Halloysita empleados en la composición de la invención presentan las características siguientes:

- Longitud de los nanotubos: 0.2 - 2.0  $\mu$ m;
- Diámetro exterior de los nanotubos: 50 - 70 nm;
- Diámetro interior de los nanotubos: 15 - 30 nm;

15

- Relación Longitud / Diámetro: 10 - 20;
- Tamaño de partícula (d90) < 10 µm;
- Superficie específica (método de BET): 65 m<sup>2</sup> g<sup>-1</sup>;
- Peso específico real: 2,53 g/mL;
- 5 - Volumen de poros (método de BET): 20-25 %

El empleo de los HNT permite la formación de híbridos inorgánicos-orgánicos, en forma de nano-esponjas obtenidas mediante la interacción de los HNT inorgánicos y las ciclodextrinas (CD) orgánicas (híbrido HNT-CD), formando o no complejos de inclusión con los AEs. De esta forma, se obtiene una mayor capacidad de unión y una estructura de enlaces cruzados entre las CDs y los HNTs. Así, se puede formar una estructura polimérica sin necesidad de combinar estos híbridos con otros polímeros, o cada uno de estos componentes (los HNTs y las CDs) de estos híbridos con otros polímeros. Es decir, se obtiene una estructura a escala nanométrica soluble en agua, que permite formular una solución o dispersión, y que puede ser aplicada sobre las láminas de papel u otros materiales celulósicos, y formar un recubrimiento continuo. Los HNTs, formando el híbrido HNT-CD-AEs, proporcionan una mayor resistencia térmica que la combinación del complejo de inclusión CD-AEs con un polímero acrílico, por ejemplo. De esta manera, se incrementa la resistencia térmica de este complejo de inclusión, con respecto a aquellos descritos en el estado de la técnica (ej. ES 2 588 261 B1).

En una realización particular, la composición de recubrimiento activo de la invención, que incluye además los HNT, comprende:

- 25 - Agua, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 65-80%,
- Complejos de inclusión CD-AEs, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 20-35%,
- Un ácido policarboxílico, seleccionado de entre ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico y ácido fumárico, preferiblemente ácido cítrico, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,05-10%,
- 30 - Un emulsionante, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,03-0,25% y
- HNT en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-5%.

El híbrido HNT-CD adopta una estructura donde los HNT aparecen pegados a una superficie lisa, que coincide con la capa orgánica de las CDs, que están injertadas a su vez en las moléculas de celulosa a través del ácido policarboxílico.

5 Tanto el complejo de inclusión CD-AEs como las HNT tienen una buena solubilidad en agua, pero a las concentraciones que se necesitan para poder tener una adecuada eficiencia de aplicación como recubrimiento en láminas de papel o de otros biomateriales celulósicos, en máquinas de flexografía, es preciso que esta composición tenga una adecuada estabilidad y viscosidad. Por ello, la composición objeto de esta invención también incluye un agente  
10 emulsionante, que actúa como estabilizante de la emulsión.

En una realización preferida, el emulsionante es un tensioactivo no iónico, seleccionado de entre polialquilenglicoleter, alcoholes grasos propoxilados, polisorbatos, ésteres de sorbitano, alquil poliglucósidos, octilfenoletoxilados, y nonilfenoletoxilados. Preferiblemente,  
15 el tensioactivo no iónico es del tipo polisorbato. Más preferiblemente, dicho polisorbato es monooleato de polietilenglicol sorbitano.

En otra realización preferida de la composición de la invención, la viscosidad de la composición, obtenida mediante viscosímetro de Copa Ford nº 4, es de 16 a 40 s,  
20 preferiblemente de 20 a 30 s.

En otro aspecto principal de la invención, se contempla el procedimiento de fabricación de la composición de recubrimiento activo de la presente invención, como una emulsión en base agua, que comprende las siguientes etapas:

- 25
- a) fabricación y obtención del complejo de inclusión CD-AEs en forma de polvo,
  - b) preparación de una disolución acuosa con una concentración adecuada de un emulsionante, comprendida entre el 0,01 y el 0,3% en peso, preferiblemente entre 0,03 y 0,25%, aplicando agitación adecuada y durante un tiempo suficiente,
  - 30 c) adición a la disolución acuosa obtenida en b) del complejo de inclusión CD-AEs obtenido en a), según una concentración adecuada, comprendida entre el 10 y el 50% en peso, preferiblemente entre 20 y 35%, manteniendo la disolución en adecuada agitación durante un tiempo suficiente, de manera que el complejo de inclusión quede totalmente disuelto, y

- d) Adición a la disolución acuosa obtenida en c) de una concentración adecuada de un ácido policarboxílico, comprendida entre el 0,01 y 20% en peso, preferiblemente 0,05 y 10%, manteniendo en agitación esta disolución durante un tiempo adecuado hasta que la disolución tenga un aspecto completamente homogéneo.

5

Para la nanoencapsulación o preparación del complejo de inclusión (como complejo sólido en forma de polvo) 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 cualquiera de los métodos siguientes:

10 método del amasado, método de coprecipitación, método de calentamiento en un envase o recipiente sellado, método de interacción gas (o vapor)-líquido, método de liofilización, método de atomización, o usando tecnología de fluidos supercríticos (tal como describe con detalle en *Marques, H. M. C. (2010). A review on cyclodextrin encapsulation of essential oils and volatiles. Flavour and fragrance journal, 25(5), 313-326*).

15

En una realización preferida, previa o posteriormente al paso d), se añade a la disolución acuosa obtenida en c) o a la disolución acuosa obtenida en d), respectivamente, una concentración adecuada de HNT, comprendida entre el 0,01 y el 10 % en peso, preferiblemente entre 0,01 y 5%, manteniendo en agitación esta disolución durante un

20 tiempo suficiente hasta que la disolución tenga un aspecto completamente homogéneo.

En otro aspecto principal de la invención se contempla el procedimiento para la obtención de la lámina activa de material celulósico, mediante la aplicación de la composición de recubrimiento activo de la invención, que comprende:

25

- Aplicación de la composición de recubrimiento activo de la invención sobre una lámina seca de material celulósico mediante una máquina de flexografía, o utilizando otro método conocido de aplicación del recubrimiento, incrementando el gramaje de la lámina de 0.5 a 4.0 g/m<sup>2</sup>, preferiblemente de 0,7 a 2,5 g/m<sup>2</sup> y
- 30 - Secado de la lámina obtenida en el paso anterior con aire caliente u otro procedimiento (como calentamiento con infrarrojos) de manera que la superficie de la lámina se someta a una temperatura de entre 80 y 130°C, preferiblemente entre 90 y 120°C.

Las características de la composición de la invención permiten que la aplicación de esta emulsión sobre la lámina de material celulósico se pueda llevar a cabo en un solo paso y que, mediante secado a alta temperatura (90-120°C), se produzca el injerto de los complejos de inclusión en la celulosa del papel.

5

Así, esta nueva composición, y su forma de aplicación, permite que los complejos de inclusión disueltos o cristalizados queden anclados o injertados en el papel sin necesidad de aplicar ningún polímero, como en el estado de la técnica, consiguiendo además disminuir significativamente los sobrecostos del envase activo por kg de producto envasado.

10

La lámina activa de material celulósico, obtenida de acuerdo a este procedimiento, presenta características de termosoldabilidad con láminas o films plásticos de biomaterial celulósico, como el celofán, acetato de celulosa u otros materiales compuestos que incluyen celulosa, cuando el termosellado o termosoldado se hace aplicando temperaturas superiores a 140

15 °C.

Asimismo, gracias a la aplicación del recubrimiento de la invención, la lámina adquiere características antioxidantes, antimicrobianas, antigerminantes y/o de inhibición enzimática.

20 Una vez activa la lámina, con el recubrimiento de la invención, se puede emplear en la fabricación de planchas de cartón ondulado o microcorrugado. Estas planchas se caracterizan por incluir, en al menos una de las láminas de papel que las componen, el recubrimiento objeto de esta invención.

25 Las planchas así obtenidas se pueden usar para la fabricación de envases activos, como cajas de cartón o barquetas, para envasado de frutas y hortalizas frescas, consiguiendo disminuir la carga microbiana superficial y mejorando la conservación de los productos, manteniendo durante más tiempo sus características de frescura. Estos envases activos, pueden estar abiertos o cerrados, mediante una lámina de biomaterial celulósico, o de otro

30 material polimérico, que puede ser o no macro o microperforado.

En realizaciones particulares, la lámina de papel activo se puede troquelar para formar una barqueta de más o menos profundidad, de tamaño normal o mini, y recubrirla mediante adhesivos con una lámina plástica de material polimérico (de síntesis o biopolímero), o bien,

mediante termosellado con una lámina de material polimérico celulósico, como celofán, consiguiendo un nivel adecuado de resistencia al agua, con una adecuada estanqueidad y permeabilidad a los gases como para ser usados en envasado con atmósfera modificada de alimentos sólidos, como platos preparados, carnes y pescados, productos lácteos, entre  
5 otros.

En otras realizaciones particulares, la lámina activa se puede emplear para la fabricación de fondos de cajas de plástico como, por ejemplo, las denominadas “envases reutilizables de transporte”, utilizadas para envasado de frutas y hortalizas frescas, y descritas en la patente  
10 EP 0958177 B1, para conseguir el envasado activo a granel de frutas y hortalizas frescas.

Los envases activos obtenidos a partir de las láminas activas, o de planchas construidas a partir de dichas láminas activas, se pueden emplear en el envasado de todo tipo de alimentos sólidos, refrigerados o congelados o conservados a temperatura ambiente, como  
15 frutas, hortalizas, carnes y pescados, platos preparados, productos de panificación, de pastelería, productos lácteos, etc.

Así, en otro aspecto principal de la invención se contempla un envase activo de material celulósico que comprende en su composición al menos una lámina activa de material  
20 celulósico, tal y como se describe en la presente invención.

El envase activo de material celulósico puede ser de papel, cartoncillo, cartón ondulado, microcorrugado o de otro biomaterial celulósico.

25 La composición de recubrimiento de la invención, y su forma de aplicación, permite que los aceites esenciales, que actúan como agentes activos, no se evaporen durante el secado industrial del recubrimiento aplicado al material en forma de lámina, ni cuando ese material recubierto se almacena en contacto con aire con una humedad relativa baja (por debajo del 80%), por lo que mantienen su concentración en el recubrimiento hasta que el envase activo  
30 (fabricado a partir de la lámina recubierta con la composición de la invención) se carga con frutas y hortalizas frescas, u otro tipo de alimento sólido, y se almacena en cámaras frigoríficas a baja temperatura y humedad relativa alta (por encima del 80%).

Por ejemplo, cuando las frutas y hortalizas frescas están envasadas en el envase activo de

la invención, se genera una humedad relativa alta en el aire que está en contacto con la superficie interna del envase (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 del papel. Esto da lugar a la liberación de los vapores de los aceites esenciales desde  
5 dichas caras (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 o de otro tipo (antioxidante, o de inhibición enzimática) sobre los microorganismos o enzimas presentes principalmente en la superficie (o en zonas cercanas a la superficie) de las frutas y hortalizas frescas.

10

En una realización particular de la invención, el envase activo, que incluye la composición de recubrimiento activo de la invención, puede llevar una lámina de material polimérico, adherida o no a esa capa de recubrimiento, o una lámina de material celulósico, adherida o no por termosellado u otro procedimiento de adhesión, para conferirle características de  
15 mayor impermeabilidad, pudiendo estar compuesta esa lámina adicional de material sintético (como PE, HDPE, LDPE, PP, etc.) o de biomateriales (como ácido poliláctico, PLA, PHB, etc.), o una combinación de ambos. De esta forma, la composición de recubrimiento activo objeto de esta invención puede aplicarse a láminas activas para fabricar envases activos de alimentos líquidos (como salsas, sopas frías, etc.) o húmedos, como por ejemplo  
20 carnes y pescados frescos, y otros productos cárnicos o del mar o acuicultura.

### EJEMPLOS

#### *Encapsulación de los AEs en $\beta$ CDs:*

25

Se preparó un complejo de inclusión de aceites esenciales con  $\beta$ -ciclodextrinas siguiendo el método del amasado indicado por *Marques (2010)*. El complejo de inclusión se obtuvo incorporando la combinación de aceites esenciales a las  $\beta$ -CD según una relación equimolecular. Como aceite esencial se empleó una combinación de aceite esencial de  
30 orégano y canela en una proporción 1:1 (peso/peso).

*Ejemplo 1: Fabricación y aplicación de una composición en forma de emulsión en base agua (lote de 25 kg), con complejos de inclusión HNT-  $\beta$ CD-AEs, como recubrimiento activo sobre papel:*

Se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1. Fabricación y obtención del complejo de inclusión  $\beta$ CD-AEs en forma de polvo, con la composición descrita anteriormente, y usando una combinación de AEs de orégano y canela.
  2. Preparación de una disolución acuosa con una concentración de tensioactivo no iónico (monooleato de polietilenglicol sorbitano) de 0.1 % (en 25 kg de agua desionizada), aplicando agitación adecuada (7.000 rpm) y durante un tiempo suficiente de 10 minutos.
  3. Adición a esta disolución acuosa obtenida en 2), que incluye el tensioactivo disuelto, del complejo de inclusión  $\beta$ CD-AEs obtenido en 1) según una concentración del 25% (en peso), manteniendo la disolución en agitación de 7.000 rpm durante un tiempo de 10 minutos, de manera que el complejo de inclusión quedó totalmente disuelto.
  4. Adición a la disolución acuosa obtenida en 3) de una concentración de HNT del 0.4% (en peso), manteniendo en agitación (7.000 rpm) esta disolución durante un tiempo de 10 min hasta que la disolución adquirió un aspecto completamente homogéneo.
  5. Adición a la disolución acuosa obtenida en 4) de una concentración de ácido cítrico del 0.3%, manteniendo en agitación (7.000 rpm) esta disolución durante un tiempo de 10 min hasta que la disolución alcanzó un aspecto completamente homogéneo.
- En este caso, obteniendo así la composición activa como una emulsión en base agua, la viscosidad de la misma obtenida mediante viscosímetro de Copa Ford nº 4 fue de 28 s.

Una vez obtenida la citada composición como emulsión en base agua y con una viscosidad adecuada, se aplicó a un soporte papel en forma de lámina, con un gramaje de 109.9 g/m<sup>2</sup>, mediante una máquina industrial de flexografía, aplicando esta emulsión mediante un rodillo Anilox a razón de 6 mL/m<sup>2</sup>, y usando una temperatura de aire de secado de 120°C, obteniendo un incremento de gramaje en el papel de 1.1 g/m<sup>2</sup>. De esta manera, ese material soporte en forma de lámina adquirió las características de actividad antimicrobiana, antioxidante, de inhibición enzimática y/o antigerminante.

*Ejemplo 2: Fabricación y aplicación de otra composición en forma de emulsión en base agua (lote de 25 kg), con complejos de inclusión  $\beta$ CD-AEs, como recubrimiento activo sobre papel:*

Se llevaron a cabo las siguientes etapas:

1. Fabricación y obtención del complejo de inclusión  $\beta$ CD-AEs en forma de polvo, con la composición descrita anteriormente, y usando una combinación de AEs de orégano y canela.
2. Preparación de una disolución acuosa (en agua desionizada) con una concentración de tensioactivo no iónico (monooleato de polietilenglicol sorbitano) de 0.08% (en peso), aplicando agitación adecuada (7.000 rpm) y durante un tiempo suficiente de 10 minutos.
3. Adición a esta disolución acuosa obtenida en 2) del complejo de inclusión  $\beta$ CD-AEs obtenido en 1) según una concentración del 25% (en peso), manteniendo la disolución en agitación de 7.000 rpm durante un tiempo de 10 minutos, de manera que el complejo de inclusión quedó totalmente disuelto.
4. Adición a la disolución acuosa obtenida en 3) de una concentración de ácido cítrico del 0.3%, manteniendo en agitación (7.000 rpm) esta disolución durante un tiempo de 10 min hasta que la disolución alcanzó un aspecto completamente homogéneo.

En este caso, obteniendo así la composición activa como una emulsión en base agua, la viscosidad de la misma obtenida mediante viscosímetro de Copa Ford nº 4 fue de 20 s.

- Una vez obtenida la citada composición como emulsión en base agua y con una viscosidad adecuada, se aplicó a un soporte papel en forma de lámina con un gramaje de 50.0 g/m<sup>2</sup>, mediante una máquina industrial de flexografía, aplicando esta emulsión mediante un rodillo Anilox a razón de 12 mL/m<sup>2</sup>, y usando una temperatura de aire de secado de 120 °C, obteniendo un incremento de gramaje en el papel de 2.0 g/m<sup>2</sup>. De esta manera, ese material soporte en forma de lámina adquirió las características de actividad antimicrobiana, antioxidante, de inhibición enzimática y/o antigerminante.

Se comprobó que el papel activo obtenido de esta manera, con la aplicación como recubrimiento de la citada emulsión, era termosellable con una lámina de celofán o de otro biomaterial celulósico, tal como se puede ver en la **Figura 3**. En esta **Figura 3**, el film de celofán usado presentaba las siguientes características técnicas: 23  $\mu$ m de espesor, densidad de 1,43 g/cm<sup>3</sup>, permeabilidad al vapor de agua (ASTM E96) de 200 g/m<sup>2</sup>/24h, permeabilidad al O<sub>2</sub> (ASTM F 1927) de 1.0 cm<sup>3</sup>/m<sup>2</sup>/24h.

*Ejemplo 3. Ensayo de resistencia a la tracción de tiras de papel Kraft con distintas composiciones de recubrimiento y cortadas de forma paralela a la dirección de las fibras de celulosa*

5 En este ensayo se aplicaron diferentes composiciones de recubrimiento (como emulsión en base agua) sobre una lámina de papel Kraft (para obtener finalmente una aportación o residuo seco sobre el papel de 0.5 g/m<sup>2</sup>, 1.0 g/m<sup>2</sup> y 1.5 g/m<sup>2</sup>) para estudiar la influencia de la composición sobre la resistencia a la tracción de tiras de papel (de 15.5x1.5 cm y cortadas de forma paralela a la dirección de las fibras de celulosa), analizando especialmente la

10 inclusión en la composición de los HNT. Los resultados obtenidos para este ensayo de análisis de la resistencia a la tracción del papel (que es expresada en Newton, N; y medida en un texturómetro) se pueden apreciar en la **Figura 4**: El Control se refiere a un papel sin ningún tipo de recubrimiento. Cuando se indica "HNT" se refiere a la aplicación de nanotubos de halloysita en la composición. La cifra seguida de "g" indica los gramos

15 aportados (una vez seca la lámina de papel) por cada m<sup>2</sup> de superficie de papel; y "bCD" se refiere a la aplicación de  $\beta$ -CD que puede estar sola en la composición o formando complejo de inclusión  $\beta$ -CD-F3 (que se indica como "bCD-F3" en la Figura 4, donde F3 se refiere a una determinada combinación de aceites esenciales nanoencapsulados de forma molecular en las ciclodextrinas). Se señala con un rectángulo el recubrimiento correspondiente a la

20 composición, que incluye bCD-F3/HNT formando un híbrido inorgánico-orgánico. Tras el ensayo se puso de manifiesto que cuando se combina en la composición de recubrimiento el híbrido inorgánico-orgánico bCD-F3/HNT se consiguen los mayores valores de resistencia a rotura por tracción, que también se consiguen con la aplicación de un recubrimiento en base agua que solo incluya HNT (aplicado para obtener finalmente unas aportaciones de 0.5 y 1

25 g/m<sup>2</sup>). Sin embargo, tal como se observa en la Figura 4, cuando se cargaron las HNT con la combinación F3 de aceites esenciales, y se aplicó como recubrimiento para obtener una aportación de 0.5 o 1 g/m<sup>2</sup> se perdió resistencia a la tracción. De estos ensayos se deduce el interés de incluir los HNT en la composición de recubrimiento activo objeto de esta invención.

30

*Ejemplo 4. Ensayo de resistencia a la tracción de tiras de papel Kraft con distintas composiciones de recubrimiento y cortadas de forma perpendicular a la dirección de las fibras de celulosa.*

En este ensayo se aplicaron diferentes composiciones de recubrimiento (como emulsión en base agua) sobre una lámina de papel Kraft (para obtener finalmente una aportación o residuo seco sobre el papel de  $0.5 \text{ g/m}^2$ ,  $1.0 \text{ g/m}^2$  y  $1.5 \text{ g/m}^2$ ) para estudiar la influencia de la composición sobre la resistencia a la tracción de tiras de papel (de  $15.5 \times 1.5 \text{ cm}$  y cortadas de forma perpendicular a la dirección de las fibras de celulosa), analizando especialmente la inclusión en la composición de los HNT. Los resultados obtenidos para este ensayo de análisis de la resistencia a la tracción del papel (que es expresada en Newton, N; y medida en un texturómetro) se pueden apreciar en la **Figura 5**. El "Control" se refiere a un papel sin ningún tipo de recubrimiento. Cuando se indica "HNT" se refiere a la aplicación de nanotubos de halloysita en la composición. La cifra seguida de "g" indica los gramos aportados (una vez seca la lámina de papel) por cada  $\text{m}^2$  de superficie de papel; y "bCD" se refiere a la aplicación de  $\beta$ -CD que puede estar sola en la composición o formando complejo de inclusión  $\beta$ -CD-F3 (que se indica como "bCD-F3" en la Figura 5, donde F3 se refiere a una determinada combinación de aceites esenciales nanoencapsulados de forma molecular en las ciclodextrinas). Se señala con un rectángulo el recubrimiento correspondiente a la composición que incluye bCD-F3/HNT formando un híbrido inorgánico-orgánico. Se puso de manifiesto que cuando se combina en la composición de recubrimiento el híbrido inorgánico-orgánico bCD-F3/HNT se consiguen también los mayores valores de resistencia a rotura por tracción (en este caso con la tira de papel cortada perpendicular a la dirección de las fibras de celulosa). De estos ensayos se deduce también el interés de incluir los HNT en la composición de recubrimiento activo objeto de esta patente.

*Ejemplo 5. Ensayos de impermeabilidad de láminas de papel Kraft con distintas soluciones de recubrimiento.*

En este ensayo se aplicaron diferentes composiciones de recubrimiento (como emulsión en base agua) sobre una lámina de papel Kraft (para obtener finalmente una aportación o residuo seco sobre el papel de  $0.5 \text{ g/m}^2$ ,  $1.0 \text{ g/m}^2$  y  $1.5 \text{ g/m}^2$ ) para estudiar la influencia de la composición sobre la impermeabilidad del papel (expresando la impermeabilidad como el ángulo de contacto, en grados sexagesimales, que forma, sobre la horizontal, la tangente a una gota de agua depositada sobre la superficie del papel, tomada esa tangente en el punto de contacto de la gota con la superficie horizontal del papel), analizando especialmente la inclusión en la composición de los HNT. Los resultados obtenidos para este ensayo se pueden apreciar en la **Figura 6**. El "Control" que se indica en esta Figura 6 se refiere a un

papel sin ningún tipo de recubrimiento. Cuando se indica "HNT" se refiere a la aplicación de nanotubos de halloysita en la composición. En esta Figura 6 la cifra seguida de "g" indica los gramos aportados (una vez seca la lámina de papel) por cada m<sup>2</sup> de superficie de papel; y "bCD" se refiere a la aplicación de  $\beta$ -CD que puede estar sola en la composición o formando complejo de inclusión  $\beta$ -CD-F3 (que se indica como "bCD-F3" en la Figura 6, donde F3 se refiere a una determinada combinación de aceites esenciales nanoencapsulados de forma molecular en las ciclodextrinas). Se señala con un rectángulo el recubrimiento correspondiente a la composición que incluye bCD-F3/HNT formando un híbrido inorgánico-orgánico. Se puso de manifiesto que cuando se combinó en la composición de recubrimiento el híbrido inorgánico-orgánico bCD-F3/HNT se consiguieron también los mayores valores de impermeabilidad. De estos ensayos se deduce de nuevo el interés de incluir los HNT en la composición de recubrimiento activo objeto de esta patente, porque ayuda a mejorar las características de impermeabilidad del papel.

15

## REIVINDICACIONES

1. Composición de recubrimiento activo en base agua para láminas de material celulósico que comprende:
- 5
- Agua, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 50-90%,
  - Complejos de inclusión formados por ciclodextrinas (CD) y aceites esenciales (AEs) en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 10-10
  - Un ácido policarboxílico, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-20%, y
  - Un emulsionante, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-0,3%.
- 15
2. Composición de recubrimiento activo, según la reivindicación 1, que además comprende nanotubos de Halloysita (HNT), en una proporción en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-10%.
- 20
3. Composición de recubrimiento activo, según la reivindicación anterior, que comprende:
- Agua, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 65-80%,
  - Complejos de inclusión CD-AEs, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 20-35%,
  - Un ácido policarboxílico, seleccionado de entre ácido cítrico, ácido málico, ácido tartárico y ácido fumárico, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,05-10%,
  - Un emulsionante, en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,03-0,25% y
  - HNT en un porcentaje en peso, respecto al total de la composición, del 0,01-5%.
- 25
- 30

4. Composición de recubrimiento activo, según la reivindicación 2 o 3, donde los HNT presentan las siguientes características:
- a. Longitud de los nanotubos: 0.2 - 2.0  $\mu\text{m}$ ;
  - b. Diámetro exterior de los nanotubos: 50 - 70 nm;
  - c. Diámetro interior de los nanotubos: 15 - 30 nm;
  - d. Relación Longitud / Diámetro: 10 - 20;
  - e. Tamaño de partícula ( $d_{90}$ ) < 10  $\mu\text{m}$ ;
  - f. Superficie específica (método de BET): 65  $\text{m}^2 \text{g}^{-1}$ ;
  - g. Peso específico real: 2,53 g/mL;
  - h. Volumen de poros (método de BET): 20-25 %
- 5.
5. Composición de recubrimiento activo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde los AEs se encuentran encapsulados molecularmente en las ciclodextrinas en una proporción en peso 1:1.
- 15.
6. Composición de recubrimiento activo según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde las ciclodextrinas se seleccionan de entre los tipos  $\alpha$ ,  $\beta$  y  $\gamma$ , o combinaciones de las mismas.
- 20.
7. Composición de recubrimiento activo, según la reivindicación 6, donde las ciclodextrinas son  $\beta$ -ciclodextrinas.
8. Composición de recubrimiento activo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el emulsionante es un tensioactivo no iónico, seleccionado de entre polialquilenglicoleter, alcoholes grasos propoxilados, polisorbato, ésteres de sorbitano, alquil poliglucósidos, octilfenoletoxilados, y nonilfenoletoxilados.
- 25.
9. Composición de recubrimiento activo, según la reivindicación 8, donde el tensioactivo no iónico es un polisorbato.
- 30.
10. Composición de recubrimiento activo, según la reivindicación 9, donde el polisorbato es monooleato de polietilenglicol sorbitano.

11. Composición de recubrimiento activo, según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la viscosidad de la composición, obtenida mediante viscosímetro de Copa Ford nº 4, es de 16 a 40 s, preferiblemente de 20 a 30 s.
- 5 12. Procedimiento de fabricación de la composición de recubrimiento activo como una emulsión en base agua, según las reivindicaciones 1 a 11, que comprende los siguientes pasos:
- a) fabricación y obtención del complejo de inclusión CD-AEs en forma de polvo,
  - b) preparación de una disolución acuosa con una concentración adecuada de un emulsionante, comprendida entre el 0,01 y el 0,3% en peso, preferiblemente entre 0,03 y 0,25%, aplicando agitación adecuada y durante un tiempo suficiente,
  - c) adición a la disolución acuosa obtenida en b) del complejo de inclusión CD-AEs obtenido en a), según una concentración adecuada, comprendida entre el 10 y el 50% en peso, preferiblemente entre 20 y 35%, manteniendo la disolución en adecuada agitación durante un tiempo suficiente de manera que el complejo de inclusión quede totalmente disuelto, y
  - d) Adición a la disolución acuosa obtenida en c) de una concentración adecuada de un ácido policarboxílico, comprendida entre el 0,01 y 20% en peso, preferiblemente 0,05 y 10%, manteniendo en agitación esta disolución durante un tiempo adecuado hasta que la disolución tenga un aspecto completamente homogéneo.
- 10
- 15
- 20
- 25
- 30
13. Procedimiento, según la reivindicación 12, donde previa o posteriormente al paso d), se añade a la disolución acuosa obtenida en c) o a la disolución acuosa obtenida en d), respectivamente, una concentración adecuada de HNT, comprendida entre el 0,01 y el 10 % en peso, preferiblemente entre 0,01 y 5%, manteniendo en agitación esta disolución durante un tiempo suficiente hasta que la disolución tenga un aspecto completamente homogéneo.
14. Procedimiento para la obtención de una lámina activa de material celulósico que comprende:

- Aplicación de una composición de recubrimiento activo, según las reivindicaciones 1-11, sobre una lámina seca de material celulósico, incrementando el gramaje de la lámina de 0.5 a 4.0 g/m<sup>2</sup>, y
- Secado de la lámina obtenida en el paso anterior a una temperatura comprendida entre 80 y 130°C, preferiblemente entre 90 y 120°C.

5

15. Lámina activa de material celulósico obtenida por el procedimiento de la reivindicación 14.

10

16. Lámina activa, según la reivindicación 15, que presenta características de termosoldabilidad con láminas plásticas de biomaterial celulósico a temperaturas superiores a 140°C.

15

17. Lámina activa, según la reivindicación 15 o 16 que presenta características antioxidantes, antimicrobianas, antigermicidas y/o de inhibición enzimática.

20

18. Envase activo de material celulósico que comprende en su composición al menos una lámina activa de material celulósico según cualquiera de las reivindicaciones 15-17.

25

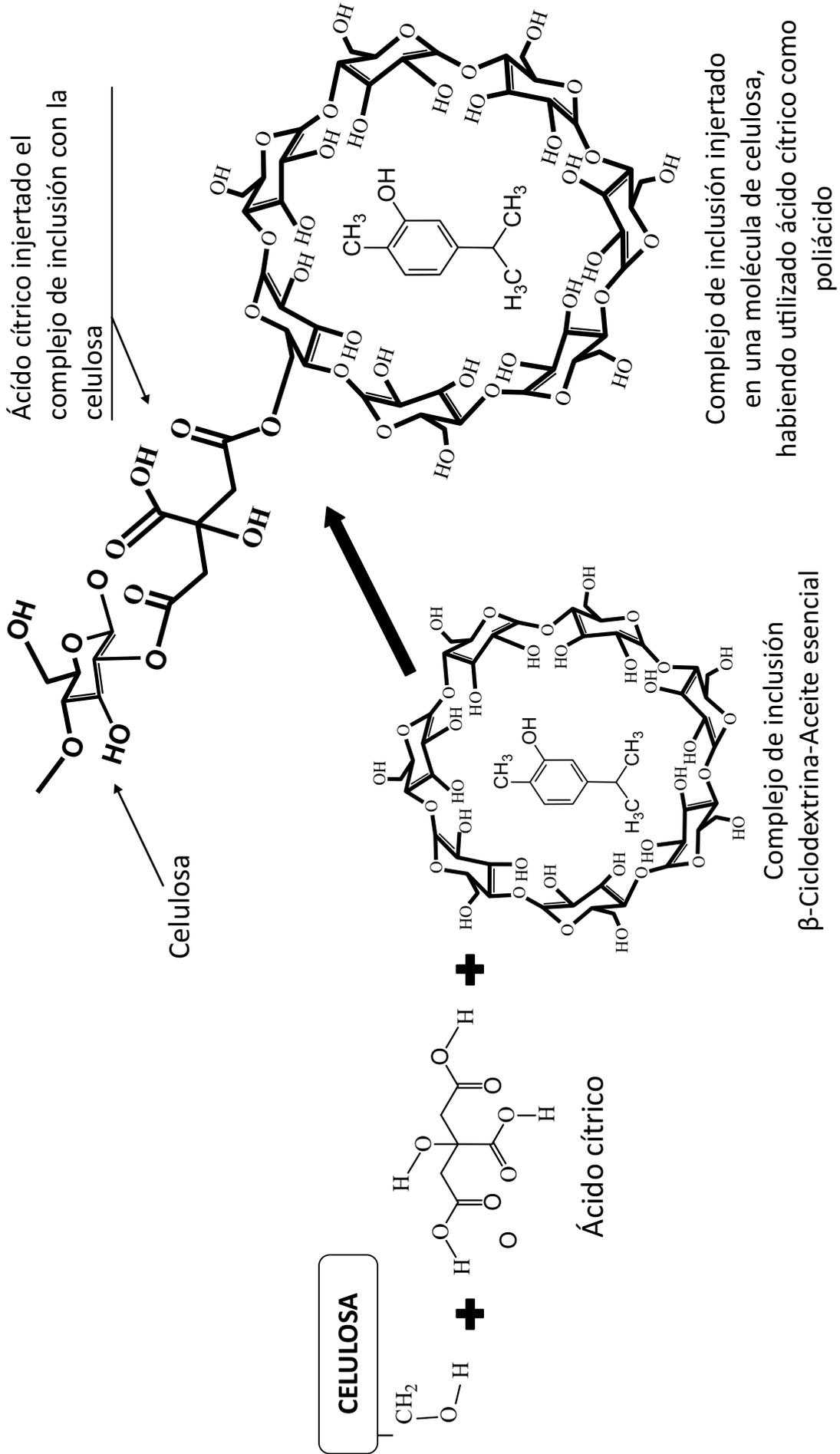
19. Envase activo, según la reivindicación 18, donde el material celulósico del envase se selecciona de entre papel, cartoncillo o cartón ondulado.

30

20. Envase activo, según la reivindicación 18 o 19, que comprende adicionalmente una lámina de material polimérico, adherida o no sobre el recubrimiento activo, o una lámina de material celulósico, adherida o no por termosellado u otro procedimiento de adhesión, que le confiere propiedades de impermeabilidad.

21. Envase activo, según la reivindicación 20 donde la lámina de material polimérico está compuesta de material sintético, biomateriales o una combinación de ambos.

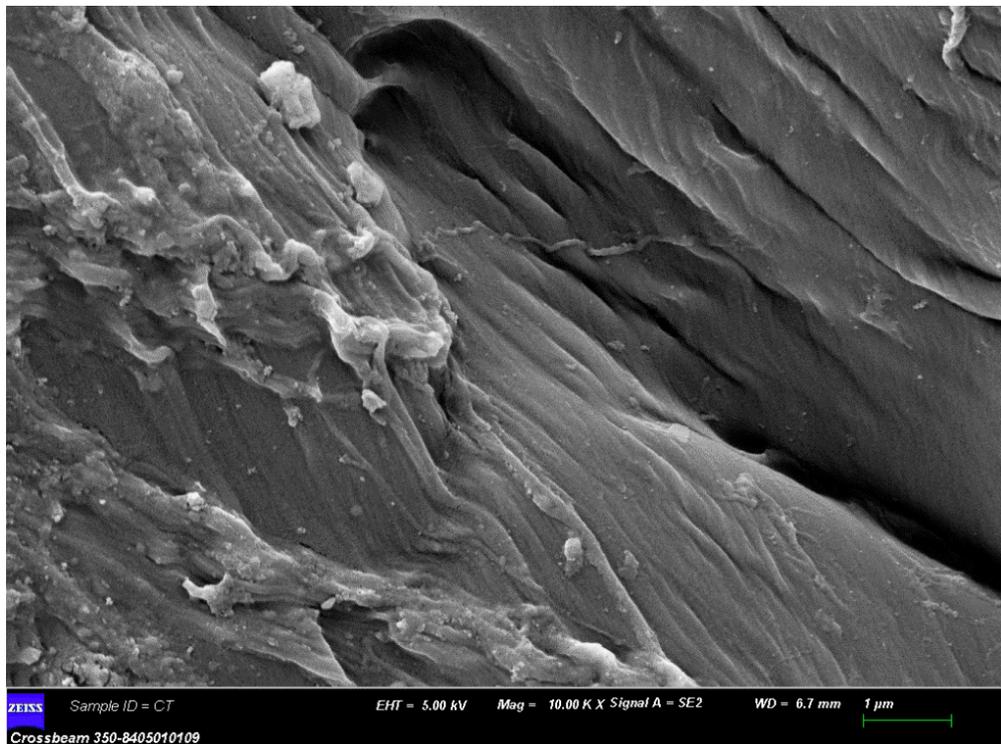
22. Uso de un envase activo, según las reivindicaciones 18-21, para el envasado de alimentos frescos, refrigerados o congelados.



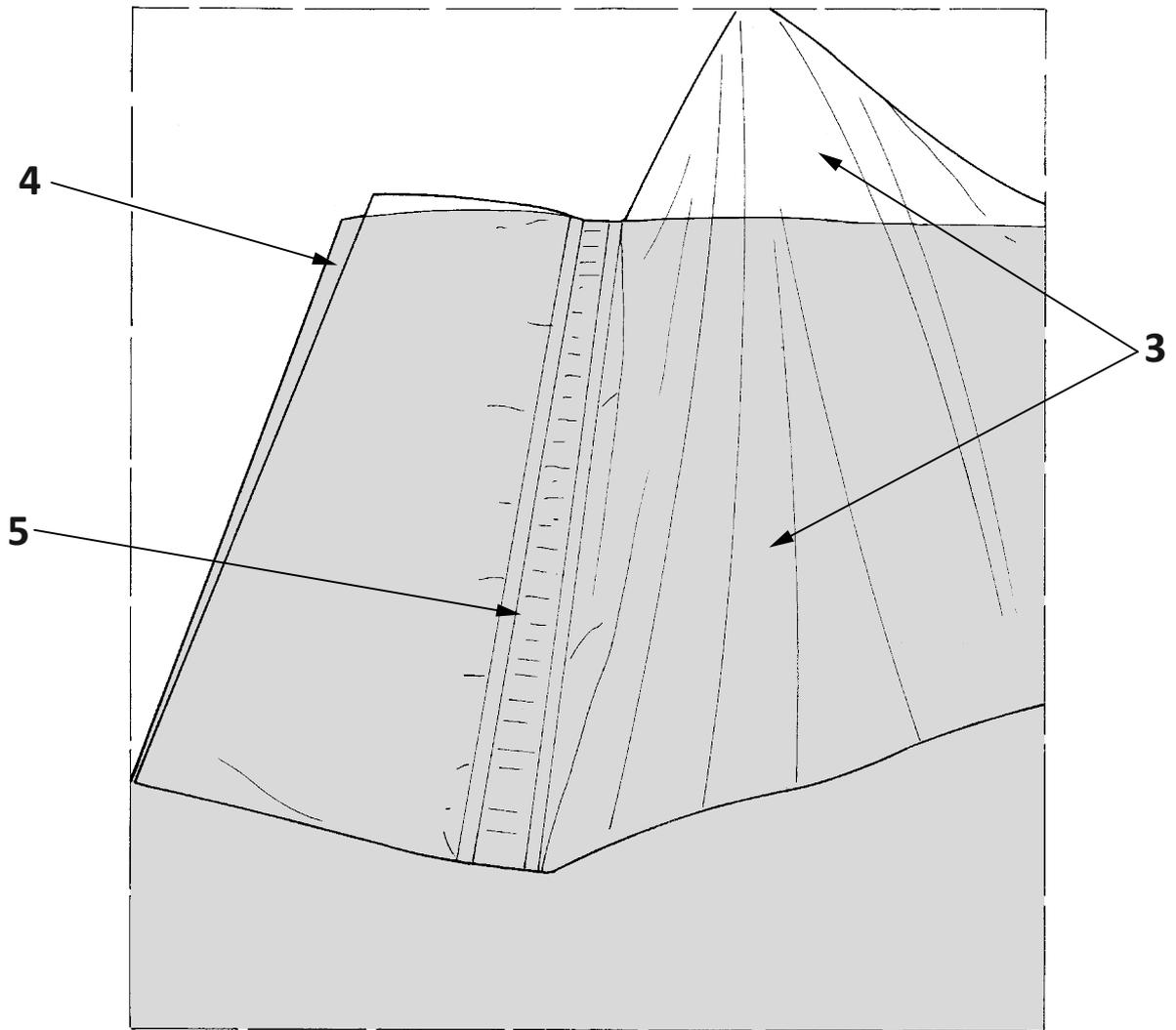
**FIG. 1**



PAPEL CON APLICACIÓN DE RECUBRIMIENTO ACTIVO  
**FIG. 2A**

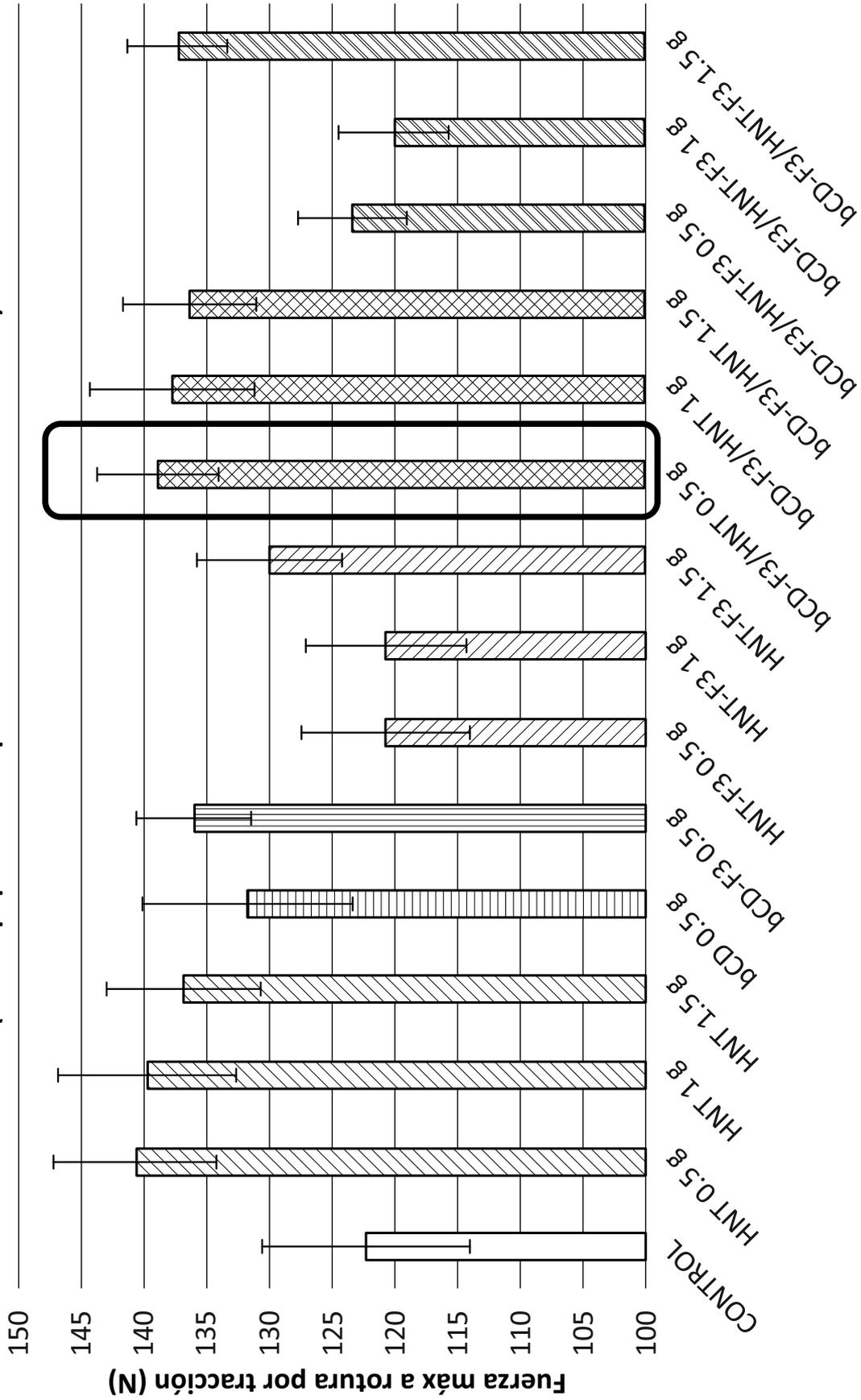


PAPEL SIN RECUBRIMIENTO ACTIVO  
**FIG. 2B**



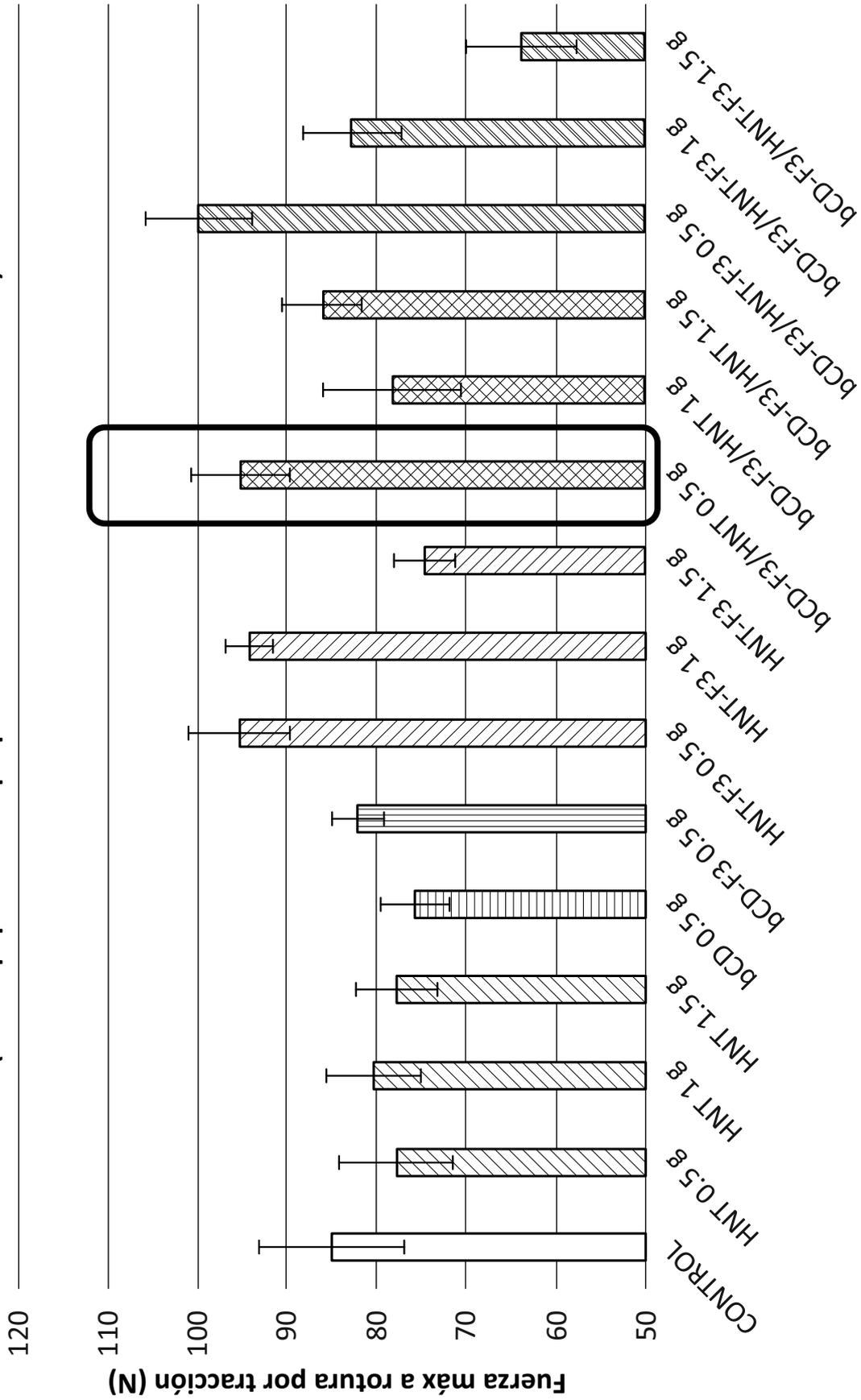
**FIG. 3**

**Tiras de papel con distintos recubrimientos**  
(tira de papel cortada paralela a la dirección de las fibras)

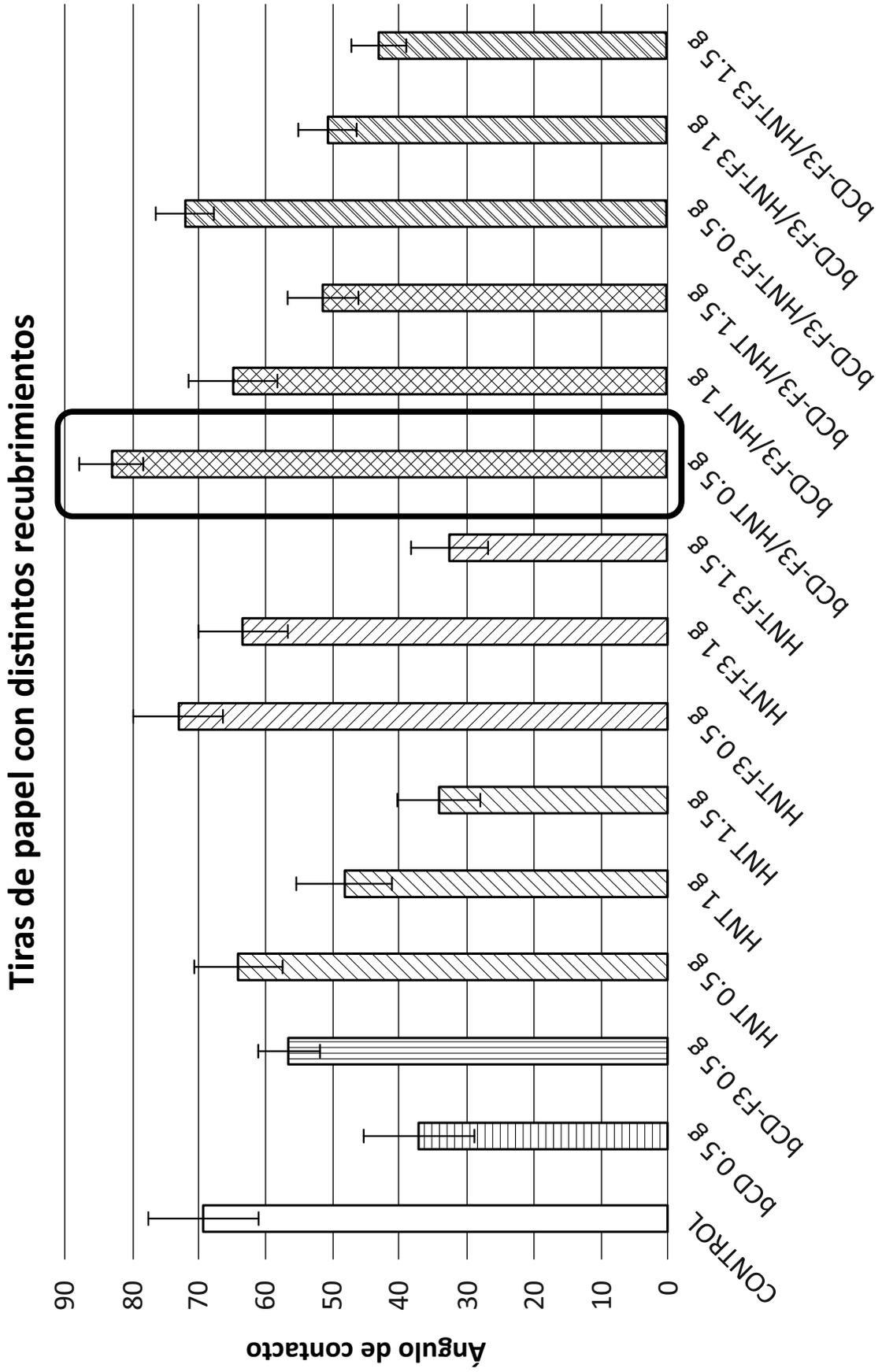


**FIG. 4**

**Tiras de papel con distintos recubrimientos**  
(tira de papel cortada perpendicular a la dirección de las fibras)



**FIG. 5**



**FIG. 6**