

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 540 969**

51 Int. Cl.:

**A23B 7/154** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **13.02.2008 E 08762083 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.04.2015 EP 2111116**

54 Título: **Combinación de ésteres del ácido abiético con limoneno y su uso para el recubrimiento de frutas u hortalizas**

30 Prioridad:

**16.02.2007 FR 0753308**  
**10.07.2007 FR 0756378**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**15.07.2015**

73 Titular/es:

**XEDA INTERNATIONAL (100.0%)**  
**ROUTE NATIONALE 7 ZONE ARTISANALE LA**  
**CRAU**  
**13670 SAINT-ANDIOL, FR**

72 Inventor/es:

**SARDO, ALBERTO**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

**ES 2 540 969 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**

Combinación de ésteres del ácido abiético con limoneno y su uso para el recubrimiento de frutas u hortalizas

5 **[0001]** Las frutas y hortalizas, en particular los cítricos, se recubren generalmente con cera antes de su comercialización para mejorar su conservación y su aspecto para el consumidor, ver por ejemplo los documentos FR-2.786.664 o US-2006/222.674

10 **[0002]** Las resinas alimentarias comprenden en particular resinas de tipo goma laca, resina de pino denominada también colofonia, ésteres del ácido abiético, en particular con glicerol o pentaeritritol. Se usan especialmente para el recubrimiento de cítricos. No obstante, su uso está limitado por su baja solubilidad en etanol, disolvente aceptado en el plan alimentario. En ocasiones se plantea solubilizar estas resinas o una mezcla de las mismas en alcohol en agua en medio básico, por ejemplo en presencia de sosa, potasa. Sin embargo, la presencia de residuos alcalinos en el recubrimiento final de las frutas fragiliza el recubrimiento, sobre todo con respecto a la humedad. Además, en 15 Europa no está autorizado el uso de agentes alcalinos alternativos como, por ejemplo, alcanolaminas.

**[0003]** Los ésteres del ácido abiético, también denominado colofonia, en particular con glicerol o pentaeritritol, pueden usarse en la industria alimentaria, más en concreto para el recubrimiento de cítricos. No obstante, su uso está limitado por su baja solubilidad en etanol, disolvente aceptado en el plan alimentario.

20 **[0004]** Las ceras alimentarias naturales o sintéticas se usan asimismo para el recubrimiento, en la industria alimentaria. Las ceras tienen características visuales y de permeabilidad a los gases especialmente ventajosas, superiores a las de las resinas, en especial para el control de la pérdida de peso, de la maduración y de la calidad de las frutas u hortalizas así recubiertas. No obstante, las ceras son generalmente insolubles en los disolventes 25 aceptados en el plan alimentario, en especial alcohol. La aplicación de cera en fusión no puede realizarse en las frutas u hortalizas. En consecuencia, las ceras se aplican en general en forma de emulsión, en agua, con emulsionantes aniónicos o no iónicos, en su caso en mezcla con una o varias resinas naturales como las citadas anteriormente.

30 **[0005]** Los aceites esenciales son en general buenos disolventes. No obstante, estos aceites se usan poco a causa de su volatilidad relativamente baja. En consecuencia, necesitan un tiempo de secado muy largo.

**[0006]** Además, los terpenos tienen una fitotoxicidad importante y a menudo son muy agresivos para la piel de los cítricos.

35 **[0007]** Por tanto, es conveniente poner a disposición nuevas composiciones mejoradas a base de terpenos y de ácido abiético para el recubrimiento de las frutas u hortalizas.

**[0008]** En la actualidad se han puesto a punto composiciones de recubrimiento de frutas u hortalizas, en particular 40 cítricos, que permiten evitar los problemas de solubilidad expuestos anteriormente.

**[0009]** Además, se ha descubierto que la presencia de uno o varios terpenos en las composiciones de recubrimiento citadas anteriormente permite mejorar enormemente la calidad de los recubrimientos. En efecto, sin estar limitados por la teoría, parecería que el o los terpenos, gracias a su punto de ebullición elevado, están presentes hasta el 45 secado perfecto de la cera: manteniendo la solubilidad hasta el final del secado, el recubrimiento se aplica así perfectamente.

**[00010]** En la actualidad se han puesto a punto composiciones a base de terpenos y de ésteres de ácido abiético para el tratamiento de las frutas y hortalizas, en particular cítricos, que permiten evitar los inconvenientes expuestos 50 anteriormente.

**[00011]** Así, según un primer objeto, la presente invención se refiere a un procedimiento de recubrimiento de frutas y hortalizas, en particular cítricos, que comprende la aplicación de una composición que comprende uno o varios ésteres de ácido abiético o mezclas de los mismos, en combinación con limoneno, en solución en etanol.

55 **[00012]** Preferentemente, la aplicación de la composición se realiza después de la cosecha y antes de la comercialización de las frutas y hortalizas, a temperatura ambiente, por cualquier medio usado habitualmente para este tipo de recubrimiento. Las composiciones según la invención pueden aplicarse una o varias veces.

**[00013]** La composición se aplica preferentemente por aspersión en línea. El encerado de las frutas u hortalizas se efectúa generalmente de la forma siguiente.

5 **[00014]** Según una primera forma de realización, las frutas u hortalizas se lavan en líneas de cepillos y después se escurren y se secan en líneas de absorbentes para llegar limpias y secas a líneas de cepillos diseñadas especialmente para el encerado de frutas u hortalizas. Unos aspersores envían la composición sobre las frutas u hortalizas mientras se desplazan en las cepilladoras con el fin de permitir la aplicación en las frutas u hortalizas de una capa fina líquida. Las frutas u hortalizas pasan a continuación por un túnel de secado: la evaporación del agua  
10 permite así dejar en las frutas u hortalizas una película protectora de aproximadamente 2 micrómetros.

**[00015]** Una segunda forma de realización comprende las etapas que consisten en secar previamente la fruta u hortaliza y a continuación rociarla con la composición que comprende un disolvente volátil cuando se desplaza en una cinta de rodillos, de manera que el secado al aire se lleva a cabo por simple evaporación del disolvente.

15 **[00016]** El tercer procedimiento de aplicación comprende las etapas que consisten en depositar la composición en las frutas u hortalizas, ya colocadas en las bandejas, por medio de un aspersor manual.

**[00017]** Sin embargo se prefiere la aplicación en línea porque deja en la fruta o la hortaliza una película protectora  
20 más delgada y más homogénea que con este último procedimiento de aplicación.

**[00018]** Preferentemente, las composiciones se aplican en frutas u hortalizas secadas previamente.

**[00019]** Las combinaciones de ésteres de ácido abiético y de limoneno están en solución en etanol.

25 **[00020]** Preferentemente, dichas composiciones comprenden:

- entre el 1% y el 35% en peso de una resina a base de ésteres de ácido abiético o mezclas de los mismos, preferentemente entre el 3% y el 15%.

30 - entre el 2% y el 80% en peso de limoneno, preferentemente entre el 5% y el 30%,

- entre el 10% y el 95% de etanol, preferentemente entre el 50% y el 95%, estando dichas resinas y limonenos en solución en etanol.

35 **[00021]** Dichas soluciones pueden comprender igualmente uno o varios álcalis tales como sosa o potasa. Generalmente, las composiciones según la invención comprenden del 0,5 al 3% en peso de álcali.

**[00022]** Dichas composiciones pueden comprender además una o varias resinas.

40 **[00023]** Según otro objeto, la presente invención se refiere asimismo a estas soluciones.

**[00024]** La o las resinas tienen, preferentemente, una altura del 1 al 5%.

45 **[00025]** Los porcentajes indicados a continuación se ofrecen en peso.

**[00026]** Dichas composiciones presentan las ventajas siguientes:

- baja fitotoxicidad para la fruta u hortaliza;

50 - uso de ingredientes autorizados en el plan alimentario;

- alta calidad de recubrimiento.

55 **[00027]** Las composiciones según la invención se aplican especialmente al recubrimiento de frutas y hortalizas, en particular cítricos, por el procedimiento según la invención.

**[00028]** La presente invención se refiere asimismo al procedimiento de preparación de las composiciones según la

invención.

[00029] Las composiciones según la invención así preparadas se aplican preferentemente puras, sin dilución previa.

5 [00030] La cantidad de composición que debe aplicarse depende de la naturaleza de las frutas u hortalizas en cuestión y del modo de aplicación seleccionado. Generalmente, se aplican entre 100 y 5.000 cm<sup>3</sup> de la composición por tonelada de frutas u hortalizas, preferentemente entre 500 y 1.500 cm<sup>3</sup>/t.

10 [00031] Cuando se aplican las composiciones en solución en un disolvente, el disolvente generalmente se evapora en el aire.

[00032] Como resinas pueden citarse especialmente las resinas de tipo goma laca (E904), las resinas de pino, el ácido abiético o los ésteres del ácido abiético tales como los ésteres con glicerol o pentaeritritol (E445), las resinas esterificadas modificadas químicamente por creación del aducto maleico o fumárico o mezclas de los mismos.

15 [00033] La expresión "éster (o ésteres) de ácido abiético" comprende uno o varios ésteres del ácido abiético con un alcohol, mezcla o mezclas de los mismos así como cualquier resina que comprende uno o varios ésteres de ácido abiético o mezcla o mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente éster de ácido abiético con glicerol o pentaeritritol, más preferentemente abietato de glicerol. Especialmente se pueden citar las resinas comerciales Ester Gum, Pexalyn® o Pentalyn® comercializadas por Hercules Inc., o Permalyn® comercializada por Eastman.

[00034] La expresión "frutas y hortalizas" hace referencia preferentemente al tratamiento de cítricos, tales como naranjas, limones, clementinas, pomelos, mandarinas.

25 [00035] La expresión "alcohol ligero" hace referencia a los alcoholes que comprenden de 1 a 6 átomos de carbono, preferentemente etanol.

[00036] Por la expresión "álcali", se entiende cualquier base, orgánica o mineral, tal como hidróxido de potasio o hidróxido de sodio, amoníaco o amina(s).

30 [00037] Los ejemplos siguientes se ofrecen a título ilustrativo y no limitativo de la presente invención.

#### **Ejemplo 1: solución en etanol**

35 [00038] Se ha preparado una solución a partir de 10 g de resina de abietato de glicerol, 18 g de limoneno y 3 g de etanol de forma que se solubilicen los diferentes ingredientes.

[00039] Después, se ha añadido el complemento de etanol de forma que se obtengan 100 mL de solución. Se ha obtenido así una solución perfectamente soluble y estable.

#### **Ejemplo 2: solución en etanol**

[00040] Se ha preparado una solución a partir de 10 g de resina de abietato de glicerol, 18 g de limoneno y 56 g de etanol de forma que se solubilicen los diferentes ingredientes.

45 [00041] Se ha obtenido así una solución perfectamente soluble y estable.

[00042] Los ejemplos 3 a 9 no están cubiertos por las reivindicaciones.

#### **Ejemplo 3 preparación de una emulsión iónica**

[00043] Se han mezclado 2,5 g de limoneno con 2 g de resina de glicerol de abietato. Se han añadido 17 g de cera de carnauba y se han mezclado. Se ha emulsionado en agua la mezcla obtenida mediante la adición de 5 g de ácido oleico y 1 g de hidróxido de potasio, habiéndose completado el volumen de 100 ml con agua. Se ha obtenido así una emulsión.

#### **Ejemplo 4: preparación de una emulsión no iónica**

[00044] Se ha actuado como en el ejemplo 2, aunque usando 4 g de emulsionante no iónico compuesto por una

mezcla de 1 g de sucroéster, 1,5 g de monooleato de sorbitano etoxilado y 1 g de lecitina.

**Ejemplo 5: tratamiento de naranjas**

5 [00045] Se lavan las frutas con una solución detergente y después se enjuagan y se secan perfectamente. Se aplica la emulsión de resina (Ejemplo 3), en dosis de 1,5 L por tonelada de frutas, bajo presión, mediante surtidores colocados encima de la cinta transportadora por la que pasan las frutas. Un ventilador giratorio aspira el aire de forma que ayude al secado de las frutas y a la evacuación de los disolventes evaporados hacia el exterior. A continuación se embalan las frutas enceradas y secas.

10

**Ejemplo 6: tratamiento de naranjas**

[00046] Se lavan las frutas con una solución detergente y después se enjuagan y se secan perfectamente. Se aplica la solución de resina (Ejemplo 1), en dosis de 1,5 L por tonelada de frutas, bajo presión, mediante surtidores colocados encima de la cinta transportadora en la que pasan las frutas. Las frutas se secan por evaporación de los disolventes al aire

15

**Ejemplo 7: preparación de una emulsión iónica**

20 [00047] Se mezclan 2,5 g de limoneno tienen en 2 g de resina de glicerol de abetiato. Se han añadido 17 g de cera de carnauba y se han mezclado. Se ha emulsionado la mezcla obtenida en agua mediante la adición de 5 g de ácido oleico y 1 g de hidróxido de potasio, habiéndose completado el volumen de 100 ml con agua. Se ha obtenido así una emulsión.

25 **Ejemplo 8: preparación de una emulsión no iónica**

[00048] Se ha actuado como en el ejemplo 7, pero usando 4 g de emulsionante no iónico compuesto por una mezcla de 1 g de sucroéster, 1,5 g de monooleato de sorbitano etoxilado y 1 g de lecitina.

30 **Ejemplo 9: preparación de una emulsión de ceras sin resinas**

[00049] Se disuelven 21 partes de carnauba en 2 partes de limoneno, 5,5 partes de ácido oleico, 4 partes de amoniaco al 28%. Se calienta la mezcla a 100°, se añade el complemento de agua a 100°, con intensa agitación, hasta una puesta en emulsión perfecta de la mezcla.

35

**Ejemplo 10: tratamiento de naranjas**

[00050] Se lavan las frutas con una solución detergente y después se enjuagan y se secan perfectamente. Se aplican las composiciones de los Ejemplos 7 y 9, en dosis de 1,5 L por tonelada de frutas, bajo presión, mediante surtidores colocados encima de la cinta transportadora en la que pasan las frutas. Se secan las frutas pasando por un túnel de secado de aire caliente. A continuación se embalan las frutas enceradas y secas.

40

[00051] Las frutas se han evaluado en términos de aspecto y de pérdida de peso comparándolas con una formulación clásica a base de cera de carnauba y goma laca (producto A) y con una cera de polietileno y éster de resinas modificadas (producto B). Se han obtenido los siguientes resultados:

45

Tipo de cera	Pérdida de peso después de 1 mes de almacenamiento a 5°C	Brillo inicial después del encerado (escala 0 a 10)	Brillo final después de 1 mes de almacenamiento a 5°C (escala 0 a 10)
Producto A (carnauba/goma laca)	28%	7,5	7
Producto B (polietileno/resina)	15%	10	7
Ejemplo 7 (carnauba/goma A/limoneno)	37%	9	8,5
Ejemplo 9 (carnauba/limoneno)	50%	8,5	8

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento de recubrimiento de frutas u hortalizas, que comprende la aplicación de una composición que comprende uno o varios ésteres de ácido abiético o mezclas de los mismos, en combinación con limoneno, en solución en etanol.  
5
2. Procedimiento según la reivindicación 1 en el que el o los ésteres de ácido abiético se eligen entre éster de ácido abiético con glicerol o pentaeritritol, o cualquier resina que contiene uno o varios ésteres de ácido abiético o mezclas de los mismos.  
10
3. Procedimiento según la reivindicación 1 ó 2 en el que el o los ésteres de ácido abiético son una goma de éster de resina.  
15
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicha composición se aplica después de la cosecha y antes de la comercialización de las frutas y hortalizas.  
20
5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que se aplican entre 100 y 5.000 cm<sup>3</sup> de solución por tonelada de frutas u hortalizas.  
25
6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dicha composición se aplica por aspersión en frutas u hortalizas secas.  
30
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones precedentes en el que dichas composiciones comprenden además una o varias resinas.  
35
8. Composición para el recubrimiento de frutas u hortalizas que comprende:
  - entre el 1% y el 35% en peso de una resina a base de éster o ésteres de ácido abiético;
  - entre el 2% y el 80% en peso de limoneno;
  - entre el 10% y el 95% de etanol,estando dicha resina y dicho limoneno en solución en etanol.  
40
9. Composición según la reivindicación 8 que comprende además una o varias resinas.
10. Composición según la reivindicación 9 en el que dicha resina es goma laca (E904).
11. Composición según la reivindicación 8 en la que los ésteres de ácido abiético se eligen entre los ésteres de glicerol o de pentaeritritol.
12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 por medio de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 8 a 11.