(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 711 023**

(21) Número de solicitud: 201731261

(51) Int. Cl.:

C08L 25/06	(2006.01)
C08L 23/08	(2006.01)
C08L 31/04	(2006.01)
C08J 5/18	(2006.01)
B32B 27/06	(2006.01)
B32B 27/30	(2006.01)
B65D 85/72	(2006.01)

(12) SOLICITUD DE PATENTE A1

(22) Fecha de presentación:

27.10.2017

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

29.04.2019

(71) Solicitantes:

VISCOFAN, S.A. (100.0%)
C/ Berroa nº 15 4ª pl. Polígono Industrial Berroa
31192 TAJONAR (Navarra) ES

(72) Inventor/es:

GALLEGO CASTRO, Raul y
CORDERO CERRADA, Llucià

(74) Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

(54) Título: **Film activo de poliestireno**

(57) Resumen:

Film activo de poliestireno.

La presente invención pertenece al campo de materiales poliméricos activos. En concreto, se refiere a un film activo de poliestireno que tiene actividad antimicrobiana o antioxidante y al método de producción de dicho film. Se refiere también a envolturas, envases y separadores de lonchas (interleavers) que comprenden dicho film.

ES 2 711 023 A1

DESCRIPCIÓN

Film activo de poliestireno

Campo de la invención

La presente invención pertenece al campo de materiales poliméricos liberadores de sustancias activas para protección y/o extensión de la vida útil de alimentos. En concreto, se refiere a un film activo de poliestireno que tiene actividad antimicrobiana o antioxidante y al método de preparación de dicho film. Se refiere también a envolturas, envases y films separadores de lonchas (*interleavers*) que comprenden dicho film.

Antecedentes de la invención

Con la finalidad de mejorar la estabilidad oxidativa y microbiana de los productos alimentarios y prolongar así su vida útil se utilizan agentes antioxidantes y agentes antimicrobianos, respectivamente, como aditivos que se agregan directamente a los productos.

Así, es una práctica común que durante el procesado o antes del envasado de productos alimentarios se agreguen agentes antioxidantes o agentes antimicrobianos directamente, en cantidades relativamente altas, para que ejerzan protección por tiempo prolongado. Durante el almacenamiento y comercialización, esa cantidad inicial disminuye paulatinamente al ejercer su efecto antioxidante o antimicrobiano y eventualmente se termina. En ese momento es cuando las reacciones de oxidación dan inicio y el producto empieza a deteriorarse, o cuanto los microorganismos presentes en el producto empiezan a crecer.

Las reacciones de oxidación en los productos alimentarios envasados se inician en la superficie, en particular en la porción que primero recibe el oxígeno o la luz que se difunde a través de la pared del envase, por lo que se han desarrollado sistemas donde el envase se utiliza como un vehículo para la aplicación de los agentes antioxidantes.

Igualmente, la parte más vulnerable a contaminación microbiana de un alimento envasado es la superficie del mismo y se han descrito distintos sistemas donde el envase se utiliza como un vehículo para la aplicación de agentes antimicrobianos.

Los productores de films y envases para productos alimentarios llevan décadas intentando desarrollar films y envases con propiedades antioxidantes o antimicrobianas. Varios productos han sido descritos en la literatura.

US 8,343,522 B2 describe láminas revestidas para el tratamiento antimicrobiano a base de biopolímeros, particularmente celulósicos y proteínicos (por ejemplo colágeno). La lámina tiene carácter antimicrobiano gracias a que está impregnada o revestida de al menos un éster α-aminoácido, donde dicho α-aminoácido está unido covalentemente con el film. Debido a dicho enlace covalente, el agente antimicrobiano no es capaz de ser liberado al medio.

WO 2017/049364 A1 describe un material para envases de alimentos que comprende un material polimérico y un agente antioxidante. En particular, en los ensayos mostrados el material polimérico es resina de polietileno y el antioxidante es un extracto de romero.

US 2012/0276357 A1 describe un material para envasado con actividad antioxidante que comprende al menos un 89% de una sustancia polimérica, entre 2-10% de tocoferol y entre 0,1-1% de un agente modificador de superficie. En particular, en los ensayos mostrados la sustancia polimérica es polietileno de baja densidad.

US 8,734,879 divulga un método para preservar un producto alimentario a través de un material de envase con propiedades preservantes. Dicho material de envase comprende una sal de N^{α}-lauroil-L-arginina etil éster y un acil monoglicérido que comprende monolaurato de glicerol incorporados en un material polimérico. En dicho documento se muestra un efecto sinérgico en la acción preservante únicamente entre la sal de N^{α}-lauroil-L-arginina etil éster y el monolaurato de glicerol, no hay ensayos con otros compuestos.

Hasta la fecha, los inventores no tienen conocimiento de la presencia de estos productos en el mercado. En particular, no han encontrado ningún separador de lonchas de poliestireno con propiedades antioxidantes o antimicrobianas.

Sorprendentemente, los autores de la presente invención han desarrollado un film en el que las sustancias activas migran hacia la superficie del film y mantienen su funcionalidad a pesar del proceso de fabricación del film. Con dicho film se pueden preparar separadores de lonchas, envolturas y envases para productos alimentarios con propiedades antioxidantes o antimicrobianas. Así, estos separadores, envolturas y envases proporcionan a los productos

alimentarios con los que están en contacto propiedades antioxidantes o antimicrobianas. Esto supone importantes ventajas, entre las que cabe destacar la prolongación de la vida útil de dichos productos.

Objeto de la invención

La presente invención se refiere en un primer aspecto a un film de poliestireno para aplicaciones en contacto con productos alimentarios caracterizado porque comprende al menos una capa que comprende:

- 60%-75% (p/p_t) de poliestireno cristal (referido de aquí en adelante como PS);
- 10%-35% (p/p_t) de copolímero de etileno con monómeros polares (referido de aquí en adelante como EMP) con un contenido de comonómero del 15-40% en peso con respecto al peso total del EMP (p/p_{EMP});
- una sustancia activa seleccionada del grupo formado por agente antioxidante y agente antimicrobiano;
- 0,5%-2% (p/p_t) de agente de migración (referido de aquí en adelante como AdM);
- 0%-15% (p/p_t) de agente emulsificante (referido de aquí en adelante como AE) con un HLB mayor de 8, siendo 3-15% (p/p_t) cuando la sustancia activa es un agente antimicrobiano; y

donde la relación PS/(EMP+AE) está entre 1,2 y 7,5.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a un film separador de lonchas (*interleaver*) que comprende un film según el primer aspecto de la invención.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un envase o envoltura alimentario que está fabricado a partir de o comprende un film según el primer aspecto de la invención.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de un film según el primer aspecto de la invención para el envasado de alimentos o como film separador de alimentos.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al método para producir un film según el primer aspecto de la invención.

Otros objetos, características, ventajas y aspectos de la presente solicitud serán evidentes para el experto en la materia a partir de la descripción y las reivindicaciones adjuntas.

Breve descripción de las figuras

Figura 1: Representación gráfica del crecimiento bacteriano (en log UFC/ml) en función del

tiempo (en días), donde el cuadrado rojo es el control, el triángulo azul es el film sin EMP, y el rombo verde es el film con EMP. En el panel A la concentración inicial de *Listeria* fue de 10^1 y en el panel B de 10^5.

Figura 2: Representación gráfica del crecimiento bacteriano (en log UFC/ml) en función del tiempo (en días), donde el cuadrado rojo es el control, el triángulo azul es el film sin PS y el rombo verde es el film con PS. En el panel A la concentración inicial de *Listeria* fue de 10^1-10^2 y en el panel B de 10^5-10^6.

Figura 3: Representación gráfica del crecimiento bacteriano (en log UFC/ml) en función del tiempo (en días), donde el cuadrado rojo es el control, el triángulo azul es el film sin AE y el rombo verde es el film con AE. En el panel A la concentración inicial de *Listeria* fue de 10^2 y en el panel B de 10^6.

Figura 4: Representación gráfica del crecimiento bacteriano (en log UFC/ml) en función del tiempo (en días), donde el cuadrado rojo es el control, el rombo verde es el film con AE y el triángulo azul es el film sin AE. La concentración inicial de bacterias ácido lácticas fue de 10^5.

Figura 5: Representación gráfica del crecimiento bacteriano (en log UFC/ml) en función del tiempo (en días), donde el cuadrado rojo es el control, el triángulo azul es el film sin AdM y el rombo verde es el film con AdM. La concentración inicial de *Listeria* fue de 10^5.

Figura 6: Fotografías de placas petri con agar inoculado con el moho objeto de análisis y con un film control (panel A) o con un film de acuerdo con la invención (paneles B y C).

Descripción detallada de la invención

Como se usa en la presente solicitud, las formas en singular “un/uno”, “una” y “el/la" incluyen sus correspondientes plurales a menos que el contexto indique claramente lo contrario. A menos que se defina otra cosa, todos los términos técnicos usados en el presente documento tienen el significado que un experto en la técnica a la que esta invención pertenece entiende habitualmente.

Con el fin de facilitar la comprensión y de aclarar el significado de determinados términos en el contexto de la presente invención se aportan las siguientes definiciones y realizaciones particulares y preferentes de las mismas, aplicables a todas las realizaciones de los distintos

aspectos de la presente invención:

“Poliestireno cristal” (PS) (también conocido como poliestireno amorfo o poliestireno de uso general (GPPS, acrónimo de *General Purpose Polystyrene*)), es un polímero cuyo peso molecular promedio está entre 100.000 g/mol y 400.000 g/mol. Es transparente, duro, frágil y vítreo por debajo de 100 ºC. Por encima de esta temperatura es fácilmente procesable y puede dársele múltiples formas. Es completamente atáctico, es decir, los grupos fenilo se distribuyen a uno u otro lado de la cadena central, sin ningún orden particular y por ello se trata de un polímero completamente amorfo.

"Poliestireno resistente modificado” (HIPS, acrónimo de *High Impact Polystyrene*), también referido como poliestireno de alto impacto o poliestireno de impacto medio, es un copolímero de injerto ya que contiene una cadena principal de estireno y cadenas de polibutadieno injertadas. Este copolímero es resistente al desgaste y posee una elevada resistencia al impacto.

“Agente emulsificante” (AE) se refiere a cualquier emulsificante que tenga un HLB mayor de 8, sea procesable a una temperatura de hasta 200ºC y su uso esté permitido en contacto con alimentos y/o sea comestible. El AE facilita la solubilidad de la sustancia activa y su liberación en el medio. En una realización particular, el AE se selecciona del grupo formado por polietilenglicol 400 dioleato (PEG400DO), monolaurato de polioxietilen(20)sorbitano (Tween® 20), monopalmitato de polioxietilen(20)sorbitano (Tween® 40), monoestearato de polioxietilen(20)sorbitano, (Tween® 60), triestearato de polioxietilen(20)sorbitano (Tween® 65), monooleato de polioxietilen(20)sorbitano (Tween® 80), estearato de polioxido de etileno 40 (PEO40-S), monolaurato de sorbitano (Span® 20) y mezclas de los mismos. En una realización preferente el AE se selecciona del grupo formado por PEG400DO, Tween® 80, PEO40-S y mezclas de los mismos, y más preferentemente el AE es Tween® 80.

“Agente de migración” (referido de aquí en adelante como AdM) se refiere a un molécula que contenga una porción hidrofóbica y otra hidrofílica, lo cual le hace incompatible con la matriz polimérica y provoca su difusión a través de la misma, acumulándose en la superficie con su parte hidrofílica hacia el exterior y su parte hidrofóbica hacia el polímero. Debido a la tendencia de esta molécula a orientarse, difundirse y acumularse en la superficie, provoca el arrastre de la sustancia activa, que es atraída por la cadena hidrofóbica. En una realización particular, el AdM se selecciona del grupo formado por amidas de ácidos grasos (e.g. erucamida y oleamida), ésteres de ácidos grasos (e.g. monoestearato de glicerol (MG)),

estearatos metálicos (e.g. estearato de zinc), ceras y mezclas de los mismos. En una realización particular, entre los ésteres de ácidos grasos no se incluye el monolaurato de glicerol. Preferentemente, el AdM se selecciona del grupo formado por erucamida, oleamida, MG, estearato de zinc, ceras y mezclas de los mismos, y más preferiblemente el AdM es MG o erucamida.

El “agente antioxidante” (referido de aquí en adelante como agente AO) es un agente con propiedades antioxidantes que, entre otros, evita el enranciamiento de las grasas y/o el pardeamiento del alimento, en particular de la carne. En una realización particular el agente AO se selecciona del grupo formado por tocoferol, extracto de té verde, extracto de hoja de olivo, extracto de romero, extracto de semilla de uva, extracto de café, acerola deshidratada (e.g. acerola deshidratada en polvo con 17%-25% de vitamina C), extractos de cítricos con una concentración de flavonoides superior al 45%, extracto de tomate con una concentración de licopeno superior al 5% (e.g. LYCOSEEN®), extracto de frutas (e.g. Polyfence® 2), timol y mezclas de los mismos. Preferentemente, el agente AO se selecciona de tocoferol, extracto de té y mezclas de los mismos, y más preferentemente es tocoferol. El tocoferol puede ser α, β, γ o mezclas de los mismos (e.g. CAS 59-02-9, 16698-35-4, 54-28-4, 119-13-1), siendo preferentemente una mezcla de α-tocoferol, β-tocoferol y γ-tocoferol.

El “agente antimicrobiano” (referido de aquí en adelante como agente AM) es un agente activo contra bacterias (gram + y/o gram -), hongos o levaduras. Así, puede ser un agente antibacteriano, antifúngico o antilevadura. Igualmente puede ser un agente que sea activo contra varios de dichos microorganismos. En una realización preferente el AM es un agente antibacteriano y/o antifúngico.

El “agente antibacteriano” (referido de aquí en adelante como AB) es un agente que es capaz de evitar el crecimiento bacteriano (efecto bacteriostático) o es capaz de matar bacterias (efecto bactericida). En la presente invención se considera que hay un “efecto bacteriostático” cuando hay una diferencia en el crecimiento bacteriano con y sin agente AB de al menos dos unidades logarítmicas. En una realización particular el agente AB se selecciona del grupo formado por acetato de sodio anhidro, nisina, lisozima, Ag y sus sales, Zn y sus sales, N^{α}-dodecanoil-L-arginato de etilo (referido de aquí en adelante como LAE), sales de LAE, y biosurfactantes glicolipídicos. Entre las sales de LAE se encuentra el clorhidrato de LAE (referido de aquí en adelante como LAE-Cl). Entre los biosurfactantes glicolipídicos se encuentran los ramnolípidos, soporolípidos, xilolípidos y lípidos de manosileritritos. Preferentemente, el agente AB se selecciona de LAE, sales del mismo,

preferentemente LAE-Cl, y mezclas de ellos, y más preferentemente el agente AB es LAE o LAE-Cl (e.g. CAS 60372-77-2).

El “agente antifúngico” (referido de aquí en adelante como agente AF) es un agente con propiedades fungicidas (que mata el moho) y/o fungistáticas (que evita el crecimiento de moho). En una realización particular el agente AF se selecciona del grupo formado por mezclas de mono-, di- y tri- glicéridos de cadena media, monolaurina, nisina, lisozima, glicolípidos biosurfactantes, LAE y sus sales, en particular LAE-Cl, y mezclas de los mismos. Más particularmente, el agente AF se selecciona del grupo formado por mezclas de mono-, di- y tri- glicéridos de cadena media, nisina, lisozima, biosurfactantes glicolipídicos, LAE y sus sales, en particular LAE-Cl, y mezclas de los mismos. En la presente invención se entiende por “glicéridos de cadena media” aquellos de cadena C_8-C_{12}, preferentemente C_8-C_{10}. En una realización preferente el agente AF es LAE, LAE-Cl, C_8-C_{10} mono-, di- y tri-glicéridos (e.g. CAS 91744-32-0).

La legislación de alimentos aplicable a cada país restringe el número de sustancias que pueden estar en contacto con los alimentos y sus límites. Las sustancias deben ser adecuadas para el contacto con alimentos, no sólo en su forma original, sino también después de cambios de pH, exposición al calor, humedad, etc., o de ruptura hidrolítica. Así, en la presente invención, todos los componentes del film de la invención deben ser aptos para el contacto con alimentos y para el consumo, ya que el film de la invención es para aquellas aplicaciones en las que haya contacto entre el film y un producto alimentario.

El objetivo del film de poliestireno de la invención es proporcionar al producto alimentario con el que esté en contacto una protección antioxidante o antimicrobiana, para así mejorar la apariencia del producto, prolongar la vida útil del producto, etc. Para que se libere la cantidad mínima de sustancia activa para que el film tenga funcionalidad, es necesario sustituir parte del poliestireno por un polímero compatible con él, con la adecuada polaridad y viscosidad. En este caso, dicho polímero compatible es EMP con un contenido dado de comonómero. El film de la invención comprende una matriz polimérica (también denominada resina plástica o resina de aquí en adelante) que comprende PS y EMP. Así, la presente invención se refiere en un primer aspecto a un film de poliestireno para aplicaciones en contacto con productos alimentarios (referido de aquí en adelante como film de la invención) caracterizado porque comprende al menos una capa que comprende:

- 60-75% (p/p_t) PS;
- 10-35% (p/p_t) EMP con un contenido de comonómero del 15-40% p/p_{EMP};

- una sustancia activa seleccionada del grupo formado por agente antioxidante y agente antimicrobiano;
- 0,5%-2% (p/p_t) AdM;
- 0-15% (p/p_t) AE con un HLB mayor de 8, siendo 3-15% (p/p_t) cuando la sustancia activa es un agente antimicrobiano; y

donde la relación PS/(EMP+AE) está entre 1,2 y 7,5.

Dicha al menos una capa comprende una sustancia activa por lo que de aquí en adelante se refiere como “capa activa”.

Los porcentajes usados en el presente documento están dados, a no ser que se especifique lo contrario, en porcentaje en peso con respecto al peso total de la capa (p/p_t), ya sea una capa activa o no. El porcentaje en peso no se da con respecto al peso total del film porque el film puede tener una capa (siendo ésta una capa activa) o puede tener múltiples capas (siendo al menos una de ellas una capa activa).

Las características técnicas del film de la invención arriba definidas resultan en un film en el que se ha logrado mantener la funcionalidad de la sustancia activa que comprende, aun cuando dicha sustancia es normalmente termolábil, y que tiene buena procesabilidad (e.g. la mezcla polimérica permite obtener una masa fundida homogénea capaz de fluir a través de la extrusora sin separación de fases y transformable por los métodos de conformado empleados para los termoplásticos). Además, la composición particular especificada para la capa activa permite que la sustancia activa se distribuya uniformemente dentro de la matriz polimérica de la capa y que se pueda liberar al medio (e.g. alimento con el que está en contacto), donde ejerce su actividad (e.g. antioxidante o antimicrobiana). De esta manera, el film de la invención que comprende una capa activa tal y como se define en la presente invención proporciona de manera eficiente protección antioxidante o antimicrobiana al producto alimentario que está en contacto con dicha capa.

En una realización preferente del film de la invención, el contenido de PS es de 64-70% (p/p_t), el de EMP es de 16-30% (p/p_t) y la relación PS/(EMP+AE) es de entre 1,5 y 4,4. Tal y como se muestra en los Ejemplos, films según esta realización preferente proporcionan una protección antioxidante y antimicrobiana de una manera sorprendentemente eficaz.

Tal y como se muestra en los Ejemplos, la migración y actividad antioxidante o antimicrobiana dependen de la composición del film y es esencial que el film tenga una

composición como la definida en la presente invención para proporcionar de manera eficiente una actividad antioxidante o antimicrobiana. En concreto, en cuanto al componente PS, es esencial que la(s) capa(s) activa(s) tenga(n) poliestireno cristal y no otro material polimérico como por ejemplo polietileno (ver Ejemplo 4). Así, en una realización particular del film de la invención, la(s) capa(s) activa(s) comprende(n) como componente de poliestireno únicamente poliestireno cristal (PS), es decir, PS es el único material de tipo poliestireno de la(s) capa(s) activa(s) (e.g. la capa activa no comprende HIPS). En otra realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, la(s) capa(s) activa(s) no comprende(n) celulosa y/o polietileno, más particularmente el film de la invención según una cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la invención no comprende celulosa y/o polietileno. Preferentemente, la(s) capa(s) activa(s) no comprende(n) ningún otro material polimérico aparte de PS y EMP.

En una realización particular de la invención, PS comprende distintos tipos de poliestireno cristal, más particularmente PS comprende poliestirenos cristal con distintos MFI (acrónimo de *Melt Flow Index*). En una realización preferente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, PS comprende PS con un MFI de entre 10-40 g/10 min a 200ºC y 5 Kg (referido de aquí en adelante como PS1), más preferentemente 20-30 g/10 min a 200ºC y 5 Kg, y/o PS con un MFI de 2-5 g/10 min a 200ºC y 5 Kg (referido de aquí en adelante como PS2), más preferentemente 2,5-4 g/10 min a 200ºC y 5 Kg. Tal y como se muestra en los ejemplos, ventajosamente el uso de estos PS1 y/o PS2 proporciona una alta liberación y actividad de la sustancia activa.

En otra realización preferente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, PS comprende al menos un 37% (p/p_t) de PS2, lo que ventajosamente proporciona al film de la invención una excelente procesabilidad a la vez que mantiene su alta liberación y actividad de la sustancia activa.

También es esencial que la(s) capa(s) activa(s) tenga(n) EMP ya que, tal y como se muestra en los Ejemplos 1 y 3, en ausencia de EMP no se consigue una gran liberación de la sustancia activa ni una actividad antioxidante o microbiana eficiente. En una realización particular EMP se selecciona del grupo formado por copolímero de etileno vinil acetato (EVA), copolímero de etileno metil acrilato (EMA), copolímero de etileno etil acrilato (EEA), copolímero de etileno butil acrilato (EBA) y mezclas de los mismos. Preferentemente EMP es EVA. Como se muestra en los Ejemplos, el uso de EVA como EMP resulta en una alta liberación y actividad de la sustancia activa.

En una realización particular de la invención, EMP comprende EMPs con distintos MFI. En una realización preferente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, EMP comprende EMP con un MFI de entre 15-50 g/10 min a 190ºC y 2,16 Kg (referido de aquí en adelante como EMP1), más preferentemente 30-45 g/10 min a 190ºC y 2,16 Kg, y/o EMP con un MFI de 2-5 g/10 min a 190ºC y 2,16 Kg (referido de aquí en adelante como EMP2), más preferentemente 2,5-4 g/10 min a 190ºC y 2,16 Kg. Así, cuando el EMP comprende EMP1, puede ser EVA1, EMA1, EEA1, EBA1 o mezclas de los mismos, y cuando el EMP comprende EMP2, puede ser EVA2, EMA2, EEA2, EBA2 o mezclas de los mismos. Tal y como se muestra en los ejemplos, ventajosamente el uso de estos EMP1 y/o EMP2 proporciona una alta liberación y actividad de la sustancia activa.

En otra realización preferente según una cualquiera de las realizaciones anteriores, EMP comprende al menos un 5% (p/p_t) de EMP2, lo que ventajosamente proporciona al film de la invención una buena procesabilidad.

Como se ha indicado anteriormente, la sustancia activa se distribuye uniformemente en la matriz polimérica de la capa activa, y dicha sustancia activa es capaz de migrar a la superficie del plástico. Para controlar dicha migración y proteger la sustancia activa de cualquier tipo de tratamiento de limpieza que se realice sobre el film, la capa activa comprende 0,5%-2% (p/p_t) de AdM. Sorprendentemente, como se muestra en el Ejemplo 6, la presencia del AdM afecta a la migración de la sustancia activa, ya que hace que durante los primeros días la migración de ésta sea más lenta debido a que su tamaño es mayor que el del AdM, y además protege a la sustancia activa de la limpieza que se ocasione en el film, i.e. evita o reduce la eliminación/pérdida de sustancia activa debido a cualquier proceso de limpieza, ya sea físico o químico. Además, al estar el AdM presente, se favorece la procesabilidad del film ya que impide que los materiales fundidos se peguen en las partes metálicas, facilita el movimiento del fundido a través de la extrusora y evita el bloqueo de la burbuja durante el colapso de la misma permitiendo separarla en dos films simétricos.

En una realización particular según una cualquiera de las realizaciones del párrafo anterior, el agente de migración se selecciona del grupo formado por amidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos excepto el monolaurato de glicerol (monolaurina), estearatos metálicos, ceras y mezclas de los mismos. Preferentemente el AdM se selecciona del grupo formado por erucamida, oleamida, monoestearato de glicerol y estearato de zinc; y más preferentemente el AdM es monoestearato de glicerol y/o erucamida.

En aquellos casos en que se desee que el film proporcione protección antioxidante al producto alimentario, la sustancia activa será un agente antioxidante. Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, la sustancia activa es un agente antioxidante y éste se selecciona del grupo formado por tocoferol, extracto de té verde, extracto de hoja de olivo, extracto de romero, extracto de semilla de uva, extracto de café, acerola deshidratada, extracto cítrico con una concentración de flavonoides superior al 45%, extracto de tomate con una concentración de licopeno superior al 5%, extracto de frutas, timol y mezclas de los mismos. Preferentemente el agente antioxidante es tocoferol o extracto de té verde.

En una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, la sustancia activa es un agente antioxidante y el contenido del agente emulsificante es 0-5%, preferentemente 0-3%. El film de la invención es eficaz tanto en ausencia de AE (ver Ejemplos 1 y 2), como en presencia del mismo (datos no mostrados). La presencia del AE no supone una gran mejoría en la liberación del agente AO ya que como se puede ver en los Ejemplos 1 y 2, la liberación del AO en ausencia de AE es próxima al 100%. Por lo tanto, en una realización preferente, el film con agente antioxidante no tiene AE, i.e. el contenido de AE es 0%, siendo así una realización ventajosa en términos económicos y de procesado (cuantos más elementos en la mezcla la procesabilidad se va haciendo más compleja).

En aquellos casos en que se desee que el film proporcione protección antimicrobiana al producto alimentario, la sustancia activa será un agente antimicrobiano. Así, en una realización particular de la invención, la sustancia activa es un agente antimicrobiano, más particularmente un agente AB o AF seleccionado de los dados en las realizaciones particulares y preferentes dadas al comienzo de la descripción detalla de la presente invención. Estas realizaciones son aplicables a cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la invención en las que la sustancia activa no es un agente antioxidante.

En una realización particular según una cualquiera de las realizaciones del párrafo anterior, la sustancia activa es un agente antimicrobiano y el contenido del AE es 3-12%, preferentemente 5-10%. Como se muestra en los ejemplos, con dicho contenido de AE se logra controlar eficientemente la población microbiana en el medio en contacto con el film de la invención, mientras que en ausencia de AE no se logra dicho control antimicrobiano (ver Ejemplo 5).

En una realización particular, el agente AE se selecciona del grupo formado por

polietilenglicol 400 dioleato, monolaurato de polioxietilen(20)sorbitano, monopalmitato de polioxietilen(20)sorbitano, monoestearato de polioxietilen(20)sorbitano, triestearato de polioxietilen(20)sorbitano, monooleato de polioxietilen(20)sorbitano, monooleato de polioxietileno sorbitano, estearato de polioxido de etileno 40, monolaurato de sorbitano y mezclas de los mismos. Preferentemente, el AE es monooleato de polioxietileno sorbitano.

Sorprendentemente, los films de la invención son antioxidante o microbiológicamente eficaces aún incorporando en su composición concentraciones de sustancia activa bajas, e.g. menor o igual al 6% p/p_t. Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el contenido de la sustancia activa es 0,5-6% (p/p_t). Tal y como se muestra en los Ejemplos, films con capas activas con concentraciones tan bajas como 0,9% de tocoferol y 1,37% de agente AM proporcionan eficientemente al medio actividad antioxidante y antimicrobiana, respectivamente.

En una realización preferente, el film de poliestireno del primer aspecto de la invención según una cualquiera de las realizaciones anteriores, comprende al menos una capa que consiste:

- 60%-75% (p/p_t) de PS;
- 10%-35% (p/p_t) de EMP con un contenido de comonómero del 15-40% p/p_{EMP};
- 0,5-6% de una sustancia activa seleccionada del grupo formado por agente antioxidante y agente antimicrobiano;
- 0,5%-2% (p/p_t) de AdM;
- 0%-15% (p/p_t) de AE con un HLB mayor de 8, siendo 3-15% (p/p_t) cuando la sustancia activa es un agente antimicrobiano;

donde la relación PS/(EMP+AE) está entre 1,2 y 7,5; y
donde la suma total de los componentes es del 100 % en peso respecto al peso total de dicha al menos una capa (i.e. de la capa activa).

Tal y como se muestra en los Ejemplos, films en los que la capa activa tiene una composición según los párrafos anteriores, son capaces de liberar una sustancia activa funcional y de aportar propiedades antioxidantes o antimicrobianas al medio (e.g. producto alimenticio) en contacto con dicho film. Además, los films de la invención tienen propiedades que permiten una buena procesabilidad tal y como se ha indicado anteriormente, y tienen unas características mecánicas que resultan en excelentes propiedades de corte. Dichas propiedades de corte permiten que los films sean loncheables a velocidades superiores a los 650 cortes/minuto, y más particularmente a velocidades de hasta 1.200 cortes/minuto,

consiguiendo así una excelente apilación del producto sin rebabas ni cortes irregulares. Además son films altamente antiadherentes, con propiedades antiestáticas, permitiendo una fácil separación de las lonchas sin que se peguen, y son ajustables para todas las loncheadoras disponibles en el mercado.

Así, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores según el primer aspecto de la invención, el film de la invención tiene una resistencia a tracción en dirección máquina y transversal mayor de 20 MPa, y una elongación a rotura en dirección máquina y transversal mayor del 20 %. Más particularmente, tiene resistencia a tracción en dirección máquina mayor de 30 MPa y en dirección transversal mayor de 20 MPa, y una elongación a rotura en dirección máquina mayor de 40% y en dirección transversal mayor del 45%. Estas propiedades mecánicas son ampliamente conocidas por el experto en la materia y han sido obtenidas de acuerdo a la norma UNE-EN ISO 527-3.

Como se ha indicado anteriormente, el film de la presente invención puede ser monocapa o multicapa. Si el film es multicapa, el film comprende al menos dos capas, siendo al menos una de ellas una capa activa.

En una realización particular según una cualquiera de las realizaciones anteriores, el film es monocapa y tiene un espesor total de 10-300 micras, preferentemente 40-80 micras. En otra realización particular, el film es multicapa y tiene un espesor total de 20-300 micras, preferentemente 30-80 micras. En ambas realizaciones, monocapa y multicapa, el espesor de cada capa activa es de al menos 10 micras.

La disposición de las capas del film multicapa debe ser tal que permita el contacto de al menos una capa activa con el producto alimentario (i.e. la capa activa es al menos una de las capas exteriores del film), para así poder proporcionar protección antioxidante o antimicrobiana a dicho producto. Así, en una realización particular el film es multicapa y la capa activa es una capa exterior de dicho film, i.e. puede estar en contacto con el producto alimentario. En otra realización particular, el film es multicapa y comprende al menos una capa activa y al menos una capa sin sustancia activa (referida de aquí en adelante como “capa no activa”). La composición de la capa sin sustancia activa puede ser tal que proporcione propiedades beneficiosas para la procesabilidad del film o para su loncheado. Este es el caso de un film en el que la capa no activa comprende poliestireno cristal y poliestireno de alto impacto (HIPS). Así, en una realización particular, el film multicapa comprende al menos una capa activa según una cualquiera de las realizaciones descritas en

el primer aspecto de la invención y al menos una capa no activa que comprende poliestireno cristal y HIPS. Más particularmente, dicha capa no activa comprende 60-90% p/p_t, preferentemente 65-75% p/p_t, de poliestireno cristal y 10-40% p/p_t, preferentemente 25-35% p/p_t, de HIPS, Más preferentemente, dicha capa no activa consiste en 60-90% p/p_t, preferentemente 65-75% p/p_t, de poliestireno cristal y 10-40% p/p_t, preferentemente 25-35% p/p_t, de HIPS, de manera que su composición sea del 100% p/p_t.

Preferentemente, el film de la invención según una cualquiera de las realizaciones multicapa anteriores, comprende tres capas, donde cada una de las dos capas exteriores es una capa activa según se ha definido en una cualquiera de las realizaciones anteriores, y donde la capa intermedia es una capa no activa según se ha definido en una cualquiera de las realizaciones anteriores. Más preferiblemente, el film tricapa consiste en las tres capas definidas en este párrafo.

Como se muestra en el Ejemplo 2, los films multicapa definidos en los párrafos anteriores muestran excelentes propiedades antioxidantes y de corte, lo que los hace idóneos para su empleo como *interleavers*.

Finalmente, en una realización particular según una cualquiera de las realizaciones descritas en el primer aspecto de la invención, el film de la invención tiene forma de tubo.

El film de la presente invención se puede utilizar para preparar un film separador de lonchas, ya que como se ha indicado anteriormente tiene excelentes propiedades de corte y es loncheable por máquinas loncheadoras a velocidad mayores de 650 cortes/minuto, y más particularmente de hasta 1.200 cortes/minuto. Además, así, dicho separador de lonchas proporciona la sustancia activa a cada loncha que esté en contacto con él a través de su capa activa. Así, un segundo aspecto de la invención se refiere a un separador de lonchas que comprende un film de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones del primer aspecto de la invención. Más particularmente, el separador consiste en un film de acuerdo con una cualquiera de las realizaciones descritas en el primer aspecto de la invención.

Además de su uso como separador de lonchas, el film de la invención se puede utilizar para fabricar una envoltura o envase alimentario. Así, un tercer aspecto de la invención se refiere a una envoltura o envase alimentario caracterizado por que está fabricado a partir de o comprende un film según una cualquiera de las realizaciones descritas en el primer aspecto de la invención. Como se ha indicado anteriormente, la capa activa del film debe estar en

contacto con el producto alimentario para así proporcionarle la protección antioxidante o antimicrobiana. En una realización particular, dicho envase alimentario consiste en film según una cualquiera de las realizaciones descritas en el primer aspecto de la invención. El envase alimentario puede tener forma de bandeja, bolsa, *bag in box*, *doy-pack, flow-pack*, etc. La envoltura alimentaria puede tener forma de banda, tubo, etc.

Teniendo en cuenta todo lo anterior, en un cuarto aspecto, la presente invención se refiere al uso de un film según una cualquiera de las realizaciones descritas en el primer aspecto de la invención para el envasado de productos alimentarios o como film separador de productos alimentarios, particularmente separador de lonchas de productos alimentarios. Como se ha indicado anteriormente, al usar el film de la invención se proporciona de manera eficiente una protección antioxidante o antimicrobiana al producto alimentario en contacto con él.

Los riesgos microbiológicos de los productos alimenticios constituyen aún hoy en día, una de las principales fuentes de enfermedades de origen alimentario. La listeriosis constituye la enfermedad de transmisión alimentaria más crítica de la Unión Europea y USA, presentando una tasa de mortalidad elevada que se sitúa en torno al 13%. El hecho de que *L. monocytogenes* pueda crecer a temperaturas de refrigeración (2-4ºC), provoca que la presencia de este patógeno en productos listos para el consumo con una vida útil relativamente larga, tales como los productos derivados de la pesca, productos cárnicos cocidos, embutidos fermentados y quesos, sea un tema de especial preocupación para la seguridad alimentaria. Por otro lado, la presencia de bacterias ácido lácticas en productos alimenticios provoca cambios en los atributos sensoriales de los mismos. Sorprendentemente, el film de la presente invención proporciona excelentes propiedades antimicrobianas contra bacterias ácido lácticas y *Listeria* (ver Ejemplos 3-6). Igualmente lo hacen los separadores de lonchas, envases y envoltorios que lo comprenden.

Por último, en un quinto aspecto, la presente invención se refiere a un método (método de la invención) para producir el film de la invención, caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una composición polimérica que comprende:

- 60-75% (p/p_t) PS,
- 10-35% (p/p_t) EMP con un contenido de comonómero del 15-40% p/p_{EMP},
- una sustancia activa seleccionada del grupo formado por un agente antioxidante y un agente antimicrobiano,
- 0,5%-2% (p/p_t) AdM,

- 0-15% (p/p_t) AE con un HLB mayor de 8, siendo 3-15% cuando la sustancia activa es un agente antimicrobiano,
donde la relación PS/(EMP+AE) está entre 1,2 y 7,5; y
b) formar un film con al menos una capa que comprende dicha composición polimérica.

Las realizaciones particulares de PS, PS1, PS2, EMP, EMP1, EMP2, AE, AdM, sustancias activas y relación PS/(EMP+AE) dadas para el primer aspecto de la invención son aplicables al quinto aspecto de la invención. Igualmente, son aplicables las realizaciones dadas en relación al tipo de film (monocapa o multicapa).

En una realización particular del método de la invención, el AE y/o la sustancia activa se adicionan a la composición de a) en forma de concentrado o *masterbatch* seleccionando la matriz más idónea de acuerdo a su punto de fusión, polaridad y viscosidad. Así, en una realización preferente, el concentrado o *masterbatch* del AE se prepara en PS, preferiblemente en PS1, y/o el concentrado o *masterbatch* de sustancia activa se prepara en PS o en EMP, preferiblemente en PS1 o EMP1. Preparando los *masterbatch* en estos componentes, se consigue una muy buena estabilidad del AE y de la sustancia activa y su homogénea distribución en la matriz polimérica. En una realización particular el *masterbatch* comprende 15%-40% de AE o sustancia activa, preferentemente 20-35%, en peso en base al peso del *masterbatch*.

En una realización particular del método de la invención según una cualquiera de las realizaciones anteriores, en la etapa b) el film se forma por coextrusión, extrusión-soplado, extrusión de película de doble o triple burbuja, extrusión-película plana o cast, termoformado, laminado, o moldeo-soplado.

Cuando la sustancia activa se aporta a la composición polimérica en forma de concentrado, y el film se forma por cualquier tipo de extrusión, dicha sustancia activa se somete a dos procesos de extrusión, uno para el concentrado y otro para el film final. Sorprendentemente, a pesar de dicho doble proceso de extrusión, y gracias a, al menos, las características particulares de la composición polimérica, la sustancia activa migra hacia la superficie del film, es liberada y mantiene su funcionalidad.

La sustancia activa, el AE y el AdM pueden añadirse a la composición polimérica haciendo una mezcla física en un mezclador on-line, antes de entrar en la tolva de la extrusora, o sin hacer dicho premezclado. Así, en una realización particular del método de la invención

según una cualquiera de las realizaciones anteriores, la sustancia activa se adiciona a la resina plástica haciendo un pre-mezclado físico en un mezclador acondicionado en línea, antes de ser formado. En otra realización particular, la sustancia activa se adiciona sin hacer dicho pre-mezclado.

Por último, el quinto aspecto de la invención se refiere también a un film obtenible por el método de la invención según se ha definido en una cualquiera de las realizaciones anteriores. Este film tiene excelentes propiedades de corte y de actividad antioxidante o antimicrobiana según la sustancia activa que comprenda. Este film al igual que el film del primer aspecto de la invención puede usarse como separador de lonchas, y para preparar envolturas o envases alimentarios, tal y como se indica en los aspectos segundo, tercero y cuarto de la invención.

Ejemplos

A continuación se detallan unos ejemplos concretos de realización de la invención que sirven para ilustrar la invención sin limitar el alcance de la misma.

EJEMPLO 1: Film con actividad antioxidante – Componente EMP

Se prepararon dos films monocapa con la composición indicada en la Tabla 1, donde componentes se abrevia de aquí en adelante como “comp.”, el contenido (“cont.”) de cada uno de ellos se da en porcentaje en peso en base al peso total de cada capa (% p/p_t). En el caso de que el film sea monocapa, ese % es el mismo que si fuese dado en base al peso total del film. El EMP utilizado fue EVA.

Tabla 1: Composición

Film	**Comp.**	**Cont. (% p/p_t)**
Con EMP	PS2	66,97
	EVA2	28,70
	PS1	2,33
	Nutrabiol® T90	1,00
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Sin EMP	PS2	66,97
	HIPS	28,70
	PS1	2,33
	Nutrabiol® T90	1,00
	Monoestearato de Glicerol	1,00

El proceso de producción del film fue mediante extrusión soplado. En este proceso, los pellets de resina son alimentados a través de una tolva a un extrusor, aquí, el calor y fricción convierten a los pellets en una masa fundida que es forzada a través de un anillo para formar una burbuja. La burbuja se aplana después por el colapso de la calandra, es estirada a través de los rodillos de presión y se transporta sobre los rodillos libres hacia una rebobinadora que produce los rollos terminados de film.

EVA2 se ha adquirido en la casa comercial DuPont (ELVAX®265A), mientras que el PS1 se ha adquirido en la casa comercial Versalis (N3910). Asimismo, el PS2 se ha adquirido en la casa comercial Styrolution (PS 165N/L). HIPS se ha adquirido en la casa comercial Styrolution (HIPS 486N). Monoestearato de glicerol se ha adquirido en la casa comercial Palsgaard (Einar 204). La sustancia activa se incorpora mediante un *masterbatch* que se puede realizar tanto en PS1 como en EVA1. Del mismo modo, el aditivo AE se introduce en el proceso de obtención del film a través de un *masterbatch* realizado en PS1. Los *masterbatch* fueron preparados a una concentración del 30% de AE o sustancia activa (% en peso en base al peso total del *masterbatch*).

En el resto de ejemplos se usan estos compuestos PS1, PS2 y EVA2, y el mismo proceso de producción del film, a no ser que se indique lo contrario.

En el presente caso, la sustancia activa fue un antioxidante, en concreto fue un concentrado rico en tocoferoles naturales procedentes de aceite vegetal No-GMO en una concentración de tocoferoles del 90% de la casa comercial BTSA (Nutrabiol® T90) con los siguientes números CAS: 59-02-9 / 16698-35-4 / 54-28-4 / 119-13-1, y el *masterbatch* de antioxidante fue realizado en PS1.

1.1.- Liberación del agente antioxidante

Se toma una muestra de dimensiones específicas de cada uno de los films en estudio y se introduce en cierta cantidad de metanol, para alcanzar unas ppm dadas, durante los tiempos indicados. Pasado este tiempo, la muestra se analiza mediante HPLC y se determina la cantidad de Tocoferol liberado a cada tiempo. Para cada tiempo se prepara una muestra que se analiza a un tiempo dado, es decir, no se prepara una única muestra de la que se va tomando una alícuota para cada tiempo. De este modo, se han preparado y analizado tantas muestras como tiempos programados.

En este caso, 150 mg del film se introdujeron en 3 ml de metanol para conseguir una

concentración de 500 ppm de tocoferol en el extracto metanólico, considerando que todo el tocoferol migrase al disolvente, y se tomaron muestras en los días 1, 3 y 6. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2.- Porcentaje de tocoferol liberado por día

Días	Film con EMP, % liberado	Film sin EMP, % liberado
1	32	1
3	44	2
6	49	2

Los resultados muestran que el film con EMP, en este caso con EVA, es capaz de liberar el tocoferol a medida que pasan los días, sin embargo el film sin EMP, en este caso sin EVA, no es capaz de liberar el tocoferol.

1.2.- Actividad antioxidante *in vitro* – Test DPPH

El test DPPH permite evaluar la capacidad para secuestrar radicales libres de las sustancias antioxidantes.

0,1 g de film se colocaron en tubos conteniendo 2 ml de solución de DPPH (1,1-difenil-2-picril-hidrazilo) en metanol (50 mg/l). Los tubos se mantuvieron en oscuridad y en agitación constante durante 30 minutos. La absorbancia de la muestra se midió a 515 nm en un espectrofotómetro (UV-1700 Pharma Spec, Shimadzu) utilizando metanol como blanco para eliminar la absorbancia del disolvente a esa longitud de onda.

A medida que el DPPH presente en la muestra es reducido por los antioxidantes presentes en el film, la solución pierde coloración de manera proporcional a la presencia de antioxidante.

La actividad antioxidante de las muestras fue expresada como el porcentaje de inhibición de la oxidación (PI) según la siguiente fórmula:

$$PI = \left(1 - \frac{Amuestra}{Acontrol}\right) x100$$

donde Amuestra es la absorbancia de la muestra y Acontrol es la absorbancia de la solución de DPPH. Cuanto mayor es el valor PI, mayor es la capacidad antioxidante.

El ensayo se realizó por triplicado. En la Tabla 3 se muestran los valores de la media de los

resultados de los tres ensayos.

Tabla 3: Porcentaje de inhibición de la oxidación

Muestra	PI
Control	2,85
Con EMP	96,17
Sin EMP	15,38

Los resultados muestran que el film con EMP, en este caso con EVA, tiene una actividad antioxidante de casi el 100%, mientras que la actividad antioxidante del film sin EMP, en este caso sin EVA, es mucho menor, aproximadamente del 15%.

EJEMPLO 2: Film con actividad antioxidante – Multicapa

Se prepararon dos films tricapa con la composición mostrada en la Tabla 4.

Tabla 4: Composición de films tricapa

	CAPA A		CAPA B		CAPA C	
Film	**Comp.**	**Cont. (%)**	**Comp.**	**Cont. (%)**	**Comp.**	**Cont. (%)**
Invención tricapa	PS2	66,97	PS	70	PS2	66,97
	EVA2	28,70	HIPS	30	EVA2	28,70
	PS1	2,33			PS1	2,33
	Nutrabiol® T90	1,00			Nutrabiol T90	1,00
	Monoestearato de Glicerol	1,00			Monoestearato de Glicerol	1,00
Control	PS	70	PS	70	PS	70
	HIPS	30	HIPS	30	HIPS	30

Las capas A y C son las capas exteriores y la capa B está entre ellas (capa intermedia). Así, las capas A y C, que pueden estar en contacto con el alimento, comprenden el agente antioxidante.

El espesor del film de la invención fue de 60 micras y el espesor de capa A=B=10 micras. El espesor del film control fue de 60 micras, donde el espesor de la capa A=B=C=20 micras.

El film fue obtenido mediante un proceso de extrusión soplado como el Ejemplo 1 con la salvedad de que los componentes de cada capa se alimentan a una extrusora diferente y la

unión de las capas se produce en la cabeza de extrusión antes de formar la burbuja.

2.1.- Liberación del agente antioxidante

El ensayo para determinar la cantidad de tocoferol liberado por el film se llevó a cabo como se explica en el Ejemplo 1.1. En este caso, films de dimensiones 40x40 mm se introdujeron en 5ml de metanol para conseguir una concentración de tocoferol de 79,46 ppm en el extracto metanólico, considerando que todo el tocoferol migrase al disolvente, y se tomaron muestras en los días 0, 1, 2, 3, 6, 9, 15 y 21. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5: Porcentaje de tocoferol liberado por día

Días	**% liberado**
0	0
1	70
2	76
3	85
6	78
9	92
15	100
21	86

Así, se ve que el film multicapa (en este caso tricapa) de la invención, al igual que el monocapa, es capaz de liberar tocoferol a medida que pasan los días.

Este film tiene unas propiedades de corte excelentes (resistencia a la tracción en dirección máquina > 30MPa y en dirección transversal >20MPa y elongación a la rotura en dirección máquina > 40% y en dirección transversal >45%) lo que le hace idóneo para emplearse como *interleaver* en máquinas loncheadoras que trabajan a velocidades de corte muy superior a los 650 cortes/minuto consiguiendo una excelente apilación del producto sin rebabas ni cortes irregulares. Las propiedades de corte fueron caracterizadas siguiendo la ISO 527-3

2.2.- Actividad antioxidante *in vitro* – Test TROLOX

El test TROLOX permite evaluar la capacidad para secuestrar radicales libres de las sustancias antioxidantes. Este test se llevó a cabo de la siguiente manera:

El film de dimensiones 110 mm x 110 mm se corta en pequeños trozos, se pesa con

exactitud y se tritura con ultraturrax. Se mezcla con 20 ml de metanol en tubos falcon de 50 ml y se vortea durante 3 minutos y se deja incubando a temperatura ambiente durante 3 horas. Posteriormente, se vuelve a vortear 3 minutos y se centrifuga a 2.300 rpm durante 10 minutos. Se recoge el sobrenadante para la determinación colorimétrica.

Antes de realizar la determinación colorimétrica, se realiza una prueba de dilución de la muestra con DPPH para saber en qué rango va a entrar en la calibración. Se hacen además cinco diluciones seriadas partiendo de la dilución inicial y de cada dilución se toman 0,9 ml de muestra sobre los que se añade 0,9 ml de DPPH. Las muestras se incuban durante 2,5 h en oscuridad y finalmente se miden a 515 nm.

La recta de calibrado se hace con Trolox (0-60 µM) y los resultados se muestran en la Tabla 6 como meqTROLOX/100 g de muestra.

Tabla 6: Capacidad antioxidante

	Control	Invención tricapa
meq TROLOX/100g	0	215 ± 22

Así, se ve que el film multicapa (en este caso tricapa) de la invención, presenta actividad antioxidante ya que es capaz de consumir 215 meq de TROLOX por 100 g de muestra mientras que el film control no es capaz de consumir ningún meq de la sustancia.

2.3.- Actividad antioxidante *in vivo* – Test Challenge

El film tricapa de la invención con tocoferol como sustancia activa que, de acuerdo a los estudios realizados *in vitro* del apartado 2.2 presentó actividad antioxidante, se utilizó para evaluar el impacto que tiene en la calidad de un producto cárnico (salami) durante su vida útil.

Se empleó un producto curado picado (salami) para asegurar la uniformidad del producto. El producto se envasó al vacío utilizando como separador de lonchas (*interleaver*) el film antioxidante o el film control de la Tabla 4.

Se realizó un estudio de vida útil acelerado con el fin de obtener una validación de la actividad de los films. El producto se conservó a temperatura ambiente (22ºC) para acelerar el ensayo, ya que el producto debería almacenarse en refrigeración a 8ºC, en expositores en condiciones de iluminación comerciales. Durante la vida útil del producto se procedió a

realizar muestreos a días 1, 6, 13, 20, 27 y 41 para determinar la evolución de la calidad del producto. En concreto se analizaron los niveles de oxidación (ensayo TBARS), y sus características organolépticas.

El índice TBARS (substancias reactivas al ácido tiobarbitúrico) fue utilizado como indicador del nivel de oxidación lipídica del salami. El índice TBARS fue determinado siguiendo una adaptación del método propuesto por Buege y Aust (Buege, J. A. y Aust, S. D. (1978) Microsomal Lipid Peroxidation. *Methods in Enzymology*, 52: 302-310). 2 g de salami fueron homogeneizados durante 30 s en un mezclador ULTRA-TURRAX® utilizando 20 ml de solución al 1,2 M HCl, 0,1% (p/v) de galato de propilo y 0,1%, p/v de EDTA. El homogeneizado fue centrifugado a 5.000 rpm durante 10 min. El sobrenadante fue inyectado en un analizador de flujo continuo Futura System (Alliance Instruments). Al sistema también se inyectó una solución de 1,2 M HCl, 0,327% ácido tiobarbitúrico y 0,5 % Brij-35. El sistema consiste en un baño a 90ºC que permite acelerar la reacción y un colorímetro fijado a 531 nm que permite detectar el producto de reacción, el malondialdehído (MDA). La recta de calibración se obtuvo utilizando 1,1,3,3-tetraetoxipropano como estándar. Los resultados fueron expresados como mg MDA/kg salami.

El tamaño de los *interleaver* fue de 90x90 mm y el peso de las lonchas de salami de 7 g.

Los resultados obtenidos fueron los mostrados en la Tabla 7.

Tabla 7: Resultados ensayo TBARS

	TBARS (mg MDA/Kg salami)	
Días	**Control**	**Invención tricapa**
1	0,47	0,48
6	0,87	0,67
13	2,14	1,47
20	2,58	1,94
27	2,61	2,04
41	3,35	2,82

Durante el ensayo se pudo detectar efecto antioxidante del film tricapa de la invención en el salami. Las muestras de salami loncheadas envasadas utilizando el film de la invención tricapa como *interleaver* y conservadas a temperatura ambiente (22ºC) en condiciones de iluminación (870 lux de media; 12 h luz + 12 h oscuridad) presentaron menores valores de

oxidación durante la vida útil del producto que las muestras del lote control. Se detectaron valores de TBARS (mg MDA/kg producto) significativamente menores en los lotes con el film de la invención tricapa en comparación con el lote control desde día 13 de conservación y hasta el final del estudio (t41).

Una comparativa entre lotes, detectó un aroma y sabor menos rancio en los lotes con el film de la invención tricapa en comparación con el lote control. Por otro lado, no se detectaron diferencias en el color del producto entre los tipos de film estudiados (medida instrumental y sensorial). De los resultados obtenidos, se puede concluir que en las condiciones del ensayo (producto, condiciones ambientales, lotes de fabricación) el film de la invención tricapa permitió retrasar la oxidación lipídica del salami.

EJEMPLO 3: Film con actividad antibacteriana – Componente EVA

Se prepararon tres films monocapa con la composición especificada en la Tabla 8.

Tabla 8: Composición

Film	**Comp.**	**Cont. (% p/p$_t$)**
Con EMP	PS2	44,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Sin EMP	PS2	44,22
	HIPS	13,12
	PS1	23,33
	HIPS	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
CONTROL	PS2	45,97
	EVA2	19,70

	PS1	23,33
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	0
	Monoestearato de Glicerol	1,00

El agente antibacteriano empleado fue Mirenat® D de la casa comercial VEDEQSA, que tiene entre un 53-57% de clorhidrato de N^{α}-dodecanoil-L-argininato de etilo (LAE-Cl) (n° CAS 60372-77-2). El Mirenat® D fue incorporado al film mediante un *masterbatch* realizado en el componente EVA1. EVA1 fue adquirido en la casa comercial DuPont (ELVAX®240A). Tween80® fue adquirido en la casa comercial Quimidroga (Polisorbato80.PS80). El resto de los componentes son iguales a lo especificado en el Ejemplo 1.

3.1.- Liberación del agente AB

Se toma una muestra de dimensiones específicas de cada uno de los films en estudio y se introduce en cierta cantidad de agua, para alcanzar unas ppm dadas, durante los tiempos indicados. Pasado esto tiempo la muestra se analiza mediante HPLC y se determina la cantidad de LAE liberado a cada tiempo. Cada tiempo corresponde con una muestra, es decir, se analizan tantas muestras como tiempos programados.

En este caso, 100 mg de film se introdujeron en 15 ml de agua tal que resultó en 117 ppm de LAE, considerando que todo el LAE migra al disolvente, y se tomaron muestras en los días 0, 1, 2, 3, 6, 9, 15 y 28. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9: Porcentaje de LAE liberado por día

	% LAE liberado/día	
Días	**Con EMP**	**Sin EMP**
0	0	0
1	43	13
2	80	19
3	80	21
6	83	44
9	79	46
15	80	49
28	82	42

La presencia del EMP, en este caso EVA, facilita la liberación del LAE llegando a un porcentaje de liberación de más del 80 %, mientras que si no hay EMP, en este caso EVA,

en la formulación el porcentaje máximo de liberación solamente es del 50%

3.2.- Actividad antimicrobiana

La actividad antimicrobiana de los films se evaluó utilizando el método en caldo de cultivo que permite determinar la actividad antimicrobiana en condiciones *in vitro*. El método de caldo de cultivo permite monitorizar el comportamiento de los microorganismos objeto de estudio durante el almacenamiento en condiciones de refrigeración. Brevemente, se inoculan tubos de caldo de cultivo (MRS/TSBYE) con las cepas seleccionadas a 2 niveles (10^1 y 10^5 UFC/g) y se coloca una muestra de film en dichos tubos para estudiar el efecto inhibidor de los films. El peso de la muestra a añadir vendrá determinada en función de los ppm equivalentes de LAE (mg LAE/kg caldo de cultivo) que se deseen estudiar. Las muestras se conservan a una temperatura de 8ºC durante un período de 35 días o hasta que se alcance la fase estacionaria de crecimiento.

Estos métodos se utilizaron para evaluar la actividad antibacteriana de los films AB (antibacterianos) contra bacterias ácido lácticas (BAL) y/o contra *Listeria monocytogenes.* Las BAL se utilizaron como indicadores del deterioro de los productos cárnicos cocidos. En concreto, se utilizaron BAL aisladas de productos cárnicos cocidos deteriorados (*Lactobacillus sakei* y *Leuconostoc mesenteroides*). Por otro lado, *L. monocytogenes* se utilizó como patógeno objetivo, debido a su prevalencia en productos cárnicos. Las cepas utilizadas también fueron aisladas de productos cárnicos.

En este caso, el ensayo se llevó a cabo con *L. monocytogenes* y con 117 ppm de LAE. Como se puede ver en la Figura 1, el film de la presente invención (con EVA) muestra actividad bactericida tanto a una concentración de 10^1 de bacterias (Fig. 1A) como a una concentración 10^5 (Fig. 1B). El estudio se ha realizado a dos concentraciones, una muy elevada e insalubre para el ser humano, que podría corresponder con un pico de contaminación, y otra más baja, para así demostrar la capacidad antimicrobiana de los films independientemente de la concentración de microorganismo presente. Con este ejemplo se puede observar cómo aunque se presente un pico de *Listeria* muy elevado el film de la invención sería capaz de reducirlo hasta valores mínimos pudiendo evitar futuros problemas de intoxicación.

La Figura 1 también muestra que el componente EMP es esencial para que el film muestre dicha actividad bactericida ya que con el film con sin EMP el crecimiento bacteriano es igual que el control independientemente de la concentración inicial de *Listeria*.

EJEMPLO 4: Film con actividad antibacteriana – Componente PS

Se prepararon tres films monocapa con la composición especificada en la Tabla 10, tal y como se indica en el Ejemplo 3. En el film sin PS, se utilizó polietileno de baja densidad (LDPE) (de Dow Chemical, grado LDPE410E) en lugar de PS.

Tabla 10: Composición

Film	**Comp.**	**Cont. (%)**
Con PS	PS2	44,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Sin PS	LDPE	44,22
	EVA2	13,12
	LDPE	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Control	LDPE	45,97
	EVA2	19,70
	LDPE	23,33
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	0
	Monoestearato de Glicerol	1,00

4.1.- Liberación del agente AB

El ensayo se llevo a cabo como se explica en el apartado 3.1, tomando muestras en los días indicados en la Tabla 11. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 11.

Tabla 11: Resultados liberación LAE

	% LAE liberado/día	
Días	**Con PS**	**Sin PS**
0	0,0	0,0
3	72,3	22,5
9	76,8	35,1
13	73,4	32,7
16	70,8	37,1
20	72,6	36,0
24	74,7	41,6

La presencia del PS facilita la liberación del LAE llegando a un porcentaje de liberación de casi el 80%, mientras que si no hay PS el porcentaje máximo de liberación solamente es de aproximadamente el 40%.

4.2.- Actividad antimicrobiana

El ensayo se llevó a cabo como en el apartado 3.2, con *L. monocytogenes* y con 117 ppm de LAE.

Tal y como se muestra en la Fig. 2, el film con PS (rombo) tiene un efecto bactericida, mientras que el film con LDPE (triángulo) no tiene ningún tipo de efecto, ya que el crecimiento bacteriano es igual que con el film control (cuadrado), independientemente de la concentración inicial de *Listeria* (comparación paneles A y B).

Así, es esencial que la capa con la sustancia activa comprenda PS.

EJEMPLO 5: Film con actividad antibacteriana – Componente AE

Se prepararon tres films monocapa con la composición especificada en la Tabla 12:

Tabla 12: Composición

Film	**Comp.**	**Cont. (%)**
Sin AE	PS2	67,55
	EVA2	23,12
	EVA1	5,83
	Tween® 80	0

	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Con AE	PS2	44,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Control	PS2	45,97
	EVA2	19,70
	PS1	23,33
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	0
	Monoestearato de Glicerol	1

5.1.- Liberación del agente AB

El ensayo se llevo a cabo como se explica en el apartado 3.1, tomando muestras en los días indicados en la Tabla 13. Los resultados obtenidos aparecen en la Tabla 13.

Tabla 13: Resultados liberación LAE

	% LAE liberado/día	
Días	**Con AE**	**Sin AE**
0	0,0	0,0
3	72,3	4,8
9	76,8	7,1
13	73,4	4,5
16	70,8	6,1
20	72,6	4,2
24	74,7	4,4

La presencia del AE facilita la liberación del LAE llegando a un porcentaje de liberación de casi el 80%, mientras que si no hay AE el porcentaje máximo de liberación solamente es de aproximadamente el 7%.

5.2.- Actividad antimicrobiana

El ensayo se llevó a cabo como en el apartado 3.2, con 117 ppm de LAE y con *L. monocytogenes* a una concentración de 10^2 (Fig. 3.A) o 10^6 (Fig. 3.B) o con BAL a una concentración de 10^5 (Fig. 4).

En cuanto a *Listeria*, tal y como se muestra en la Fig. 3, el film con AE (rombo) tiene un efecto bactericida, mientras que el film sin AE (triángulo) no tiene ningún tipo de efecto, ya que el crecimiento bacteriano es igual que con el film control (cuadrado), independientemente de la concentración inicial de *Listeria* (comparación paneles A y B).

En cuanto a BAL, tal y como se muestra en la Fig. 4, el film con AE (rombo) tiene un efecto bacteriostático en comparación con el film control (cuadrado), mientras que el film sin AE (triángulo) no tiene ningún tipo de efecto contra BAL.

EJEMPLO 6: Componente AdM

Se prepararon tres films monocapa con la siguiente composición (Tabla 14), tal y como se indica en el Ejemplo 3.

Tabla 14: Composición

Film	**Comp.**	**Cont. (% p/p$_t$)**
Con AdM	PS2	44,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Sin AdM	PS2	45,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Mirenat® D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	0

Control	PS2	46,97
	EVA2	19,70
	PS1	23,33
	Tween® 80	10,00
	Minerat® D	0

6.1.- Liberación de la sustancia activa

El ensayo para determinar la cantidad de LAE liberado por el film se llevó a cabo como se explica en el Ejemplo 3.1. En este caso, 100 mg de film se introdujo en 25 ml de agua tal que resultó en 117 ppm de LAE y se tomaron muestras en los días 1, 2, 3, 6, 9, 15 y 20. Los resultados se muestran en la Tabla 15.

Con el objeto de evaluar el papel de AdM en films sometidos a un proceso de limpieza (por ejemplo con etanol para esterilizar la superficie de la muestra), se prepararon dos muestras más como las anteriores, pero que fueron sometidas a un proceso de limpieza química con etanol antes de introducirlas en el agua, donde se mantuvieron un día antes de determinar la cantidad de LAE liberado mediante HPLC. Los valores obtenidos para estas muestras lavadas aparecen entre paréntesis en la Tabla 15.

Tabla 15: Porcentaje de LAE liberado

Días	**Con AdM, % LAE liberado**	**Sin AdM, % LAE liberado**
1	43 (29)	60 (29)
2	80	76
3	80	79
6	83	90
9	79	79
15	80	84
20	80	80

Como se ve en la Tabla 15, no hay diferencias significativas en la liberación del LAE en presencia o ausencia de AdM. Sin embargo, después de someter las muestras a un proceso de limpieza química con etanol (ver datos entre paréntesis en la Tabla 15), se observa que la ausencia de AdM provoca la pérdida de un 31% de la sustancia activa, mientras que en el film con AdM sólo se pierde un 14% de dicha sustancia (tras la limpieza se libera un 29% de

LAE cuando sin limpieza se liberaba un 60% en ausencia de AdM y un 43% en presencia de AdM). Así, se demuestra que el AdM hace de barrera física protectora de la eliminación o pérdida de sustancia activa.

Además, en la Tabla 15 se ve que el AdM evita que la migración de la sustancia activa sea demasiado rápida en los primeros días. Esto supone una gran ventaja ya que los primeros días son los más críticos para el control microbiológico, ya que en ellos la sustancia activa comienza a actuar frente a las bacterias durante su periodo de latencia.

6.2.- Actividad antimicrobiana

El ensayo se llevó a cabo como en el apartado 3.2, con 117 ppm de LAE y con *L. monocytogenes* a una concentración de 10^5 con la salvedad de que se limpiaron la superficies de los films con etanol.

Tal y como se muestra en la Fig. 5, el film con AdM (rombo) tiene un efecto bactericida, mientras que el film sin AdM (triángulo) tiene un efecto bacteriostático comparándolo con el film control (cuadrado) debido a la eliminación de parte del LAE durante el proceso de limpieza química de la superficie.

EJEMPLO 7: Film con actividad antifúngica

La actividad antifúngica *in vitro* de los films desarrollados se estudió frente a *Penicillium commune* mediante el método de difusión en agar. Se trata de un método cualitativo que permite determinar la actividad antifúngica de los films mediante la aparición de un halo de inhibición o ausencia de crecimiento en la superficie de contacto entre el film y una placa de petri con agar inoculado con el microorganismo objetivo.

Brevemente, en el método de difusión en agar, se utiliza un medio base de contraste sobre el que se deposita una capa de medio de cultivo blando inoculado con un cóctel del microorganismo objetivo de estudio. Una vez solidificado el medio se deposita un trozo de film de dimensiones 100 mm x 100 mm y se procede a la incubación de la placa (en el presente caso durante 11 días a 23ºC). La actividad antifúngica positiva resulta en un halo de inhibición o ausencia del crecimiento del moho en la superficie o en torno al film depositado.

En el presente ensayo se utilizaron los siguientes films, cuya composición aparece en la Tabla 16.

Tabla 16.- Composición

Film	**Comp.**	**Cont. (% p/p$_t$)**
Control	PS2	45,97
	EVA2	19,70
	PS1	23,33
	Tween® 80	10,00
	Glicérido 8-10 átomos de C	0
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Invención 1	PS2	44,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Glicérido 8-10 átomos C	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00
Invención 2	PS2	44,22
	EVA2	13,12
	PS1	23,33
	EVA1	5,83
	Tween® 80	10,00
	Minerat D	2,50
	Monoestearato de Glicerol	1,00

Como se muestra en la Fig. 6, en el film control (sin agente fungicida, panel A) el moho crece por toda la placa, mientras que en los films según la invención 1 (con Glicérido 8-10 átomos C, panel B) y 2 (con LAE, panel C) el moho no aparece en la superficie de la placa en contacto con el film de la invención. Así, se demuestra que el film de la invención tiene actividad fungistática o fungicida, es decir, es capaz de ralentizar o inhibir el crecimiento del moho objeto de estudio. Nótese que hay un hongo contaminante (parduzco) que tampoco crece en la superficie de la placa en contacto con el film de la invención.

REIVINDICACIONES

1.- Film de poliestireno para aplicaciones en contacto con productos alimentarios caracterizado porque comprende al menos una capa que comprende:
- 60-75% (p/p_t) poliestireno cristal (PS);
- 10-35% (p/p_t) copolímero de etileno con monómeros polares (EMP) con un contenido de comonómero del 15-40% p/p_{EMP};
- una sustancia activa seleccionada del grupo formado por un agente antioxidante y un agente antimicrobiano;
- 0,5%-2% (p/p_t) agente de migración (AdM);
- 0-15% (p/p_t) de agente emulsificante (AE) con un HLB mayor de 8, siendo 3-15% cuando la sustancia activa es un agente antimicrobiano,

donde la relación PS/(EMP+AE) está entre 1,2 y 7,5.

2.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el contenido de PS es del 64-70% (p/p_t), el contenido de EMP es de 16-30% (p/p_t) y la relación PS/(EMP+AE) es de entre 1,5 y 4,4.

3.- Film de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones anteriores, donde EMP se selecciona del grupo formado por copolímero de etileno vinil acetato (EVA), copolímero de etileno metil acrilato (EMA), copolímero de etileno etil acrilato (EEA), copolímero de etileno butil acrilato (EBA) y mezclas de los mismos.

4.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde EMP es EVA.

5.- Film de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones anteriores, donde PS es el único poliestireno de dicha al menos una capa.

6.- Film de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones anteriores, donde PS comprende PS con un MFI (*Melt Flow Index*) de entre 10-40 g/10 min a 200ºC y 5 Kg (PS1) y/o PS con un MFI de 2-5 g/10 min a 200ºC y 5 Kg (PS2).

7.- Film de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones anteriores, donde EMP comprende EMP con un MFI de entre 15-50 g/10 min a 190ºC y 2,16 Kg (EMP1) y/o EMP con un MFI de 2-5 g/10 min a 190ºC y 2,16 Kg (EMP2).

8.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el contenido de la sustancia activa en dicha al menos una capa es de 0,5-6% (p/p_t).

9.- Film de acuerdo con una cualquier de las reivindicaciones anteriores, donde el agente emulsificante se selecciona del grupo formado por polietilenglicol 400 dioleato, monolaurato de polioxietilen(20)sorbitano, monopalmitato de polioxietilen(20)sorbitano, monoestearato de polioxietilen(20)sorbitano, triestearato de polioxietilen(20)sorbitano, monooleato de polioxietilen(20)sorbitano, monooleato de polioxietileno sorbitano, estearato de polioxido de etileno 40, monolaurato de sorbitano y mezclas de los mismos.

10.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el agente emulsificante es monooleato de polioxietileno sorbitano.

11.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la sustancia activa es un agente antioxidante y el contenido del agente emulsificante es 0-5%, preferentemente 0-3%.

12.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la sustancia es un agente antioxidante y éste se selecciona del grupo formado por tocoferol, extracto de té verde, extracto de hoja de olivo, extracto de romero, extracto de semilla de uva, extracto de café, acerola deshidratada, extracto de cítricos con una concentración de flavonoides superior al 45%, extracto de tomate con una concentración de licopeno superior al 5%, extracto de frutas, timol y mezclas de los mismos.

13.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el agente antioxidante es tocoferol o extracto de té verde.

14.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, donde la sustancia activa es un agente antimicrobiano y el contenido del agente emulsificante es 3-12%, preferentemente 5-10%.

15.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y 14, donde la sustancia activa es un agente antimicrobiano y éste es un agente antibacteriano seleccionado del grupo formado por acetato de sodio anhidro, nisina, lisozima, Ag y sus sales, Zn y sus sales, N^{α}-dodecanoil-L-arginato de etilo (LAE), sales del mismo, clorhidrato de LAE, biosurfactantes glicolipídicos y mezclas de los mismos.

16.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el agente antibacteriano es clorhidrato de LAE.

17.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10 y 14, donde la sustancia activa es un agente antimicrobiano y éste es un agente antifúngico seleccionado del grupo formado por C_8-C_{10} mono-, di-, tri-glicéridos, monolaurina, nisina, lisozima, biosurfactantes glicolipídicos, LAE y sus sales, clorhidrato de LAE y mezclas de los mismos.

18.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el agente antifúngico es C_8-C_{10} mono-, di-, tri-glicéridos o clorhidrato de LAE.

19.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el agente de migración se selecciona del grupo formado por amidas de ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, estearatos metálicos, ceras y mezclas de los mismos.

20.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el agente de migración se selecciona del grupo formado por erucamida, oleamida, monoestearato de glicerol (MG), estearato de zinc, ceras y mezclas de los mismos, siendo preferentemente MG y/o erucamida.

21.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, que es monocapa.

22.- Film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, que es multicapa.

23.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde el film comprende al menos una capa según se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-20 y al menos una capa sin sustancia activa.

24.- Film de acuerdo con la reivindicación 23, que comprende tres capas, donde cada una de las dos capas exteriores es una capa según se ha definido en una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, y donde la capa intermedia es una capa sin sustancia.

25.- Film de acuerdo con la reivindicación 23 ó 24, donde la capa sin sustancia activa comprende poliestireno cristal y poliestireno de alto impacto.

26.- Film de acuerdo con la reivindicación anterior, donde la capa sin sustancia activa comprende 60-90% de poliestireno cristal y 10-40% de poliestireno de alto impacto.

27.- Film separador de lonchas caracterizado por que comprende un film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-26.

28.- Envoltura o envase alimentario caracterizado por que está fabricado a partir de o comprende un film según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 26.

29.- Uso de un film de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-26 para el envasado de alimentos o como separador de lonchas de alimentos.

30.- Método para producir un film de acuerdo con la reivindicación 1 caracterizado por que comprende las siguientes etapas:

a) proporcionar una composición polimérica que comprende:

- 60-75% (p/p_t) de PS,
- 10-35% (p/p_t) de EMP con un contenido de comonómero del 15-40% p/p_{EMP},
- una sustancia activa seleccionada del grupo formado por un agente antioxidante y un agente antimicrobiano,
- 0,5%-2% (p/p_t) de AdM,
- 0-15% (p/p_t) de AE con un HLB mayor de 8, siendo 3-15% cuando la sustancia activa es un agente antimicrobiano,

donde la relación PS/(EMP+AE) está entre 1,2 y 7,5; y

b) formar un film con al menos una capa que comprende la composición polimérica de a).

31.- El método de la reivindicación anterior, donde el agente emulsionante y la sustancia activa se adicionan a la composición de a) en forma de concentrado o *masterbatch*.

32.- El método de acuerdo con la reivindicación 30 ó 31, donde el film se forma por coextrusión, extrusión-soplado, extrusión de película de doble o triple burbuja, extrusión-película plana o cast, termoformado, laminado, o moldeo-soplado.

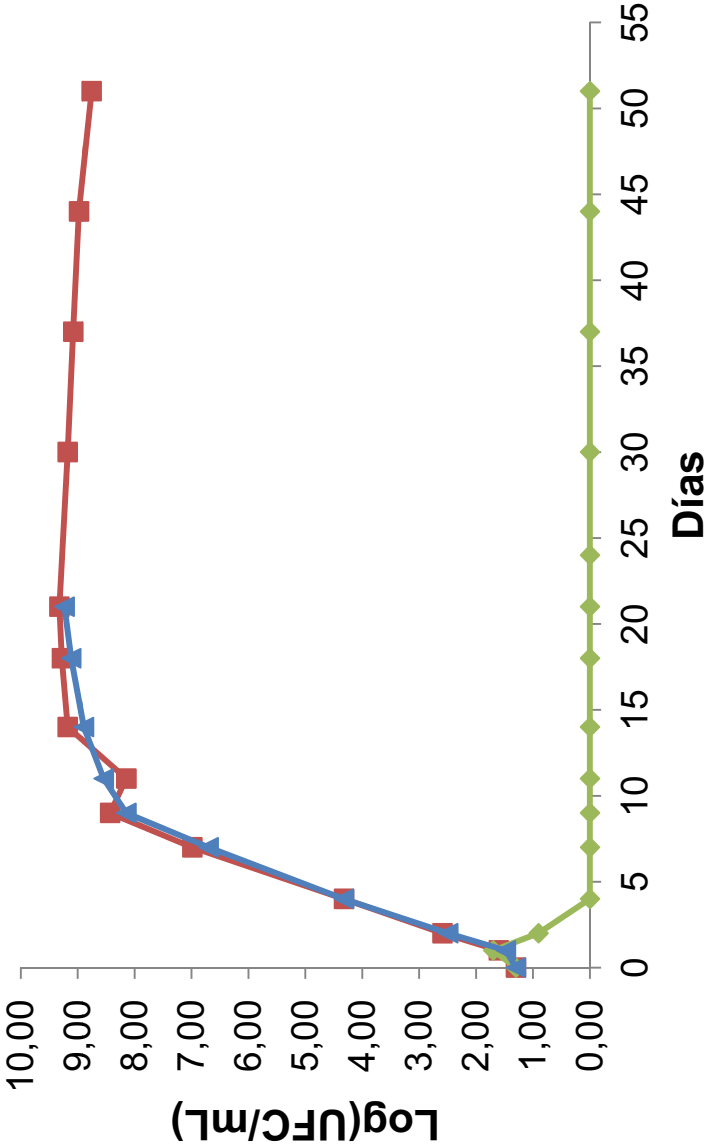

Log(UFC/mL)
10,00
9,00
8,00
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
Días

FIG 1.A

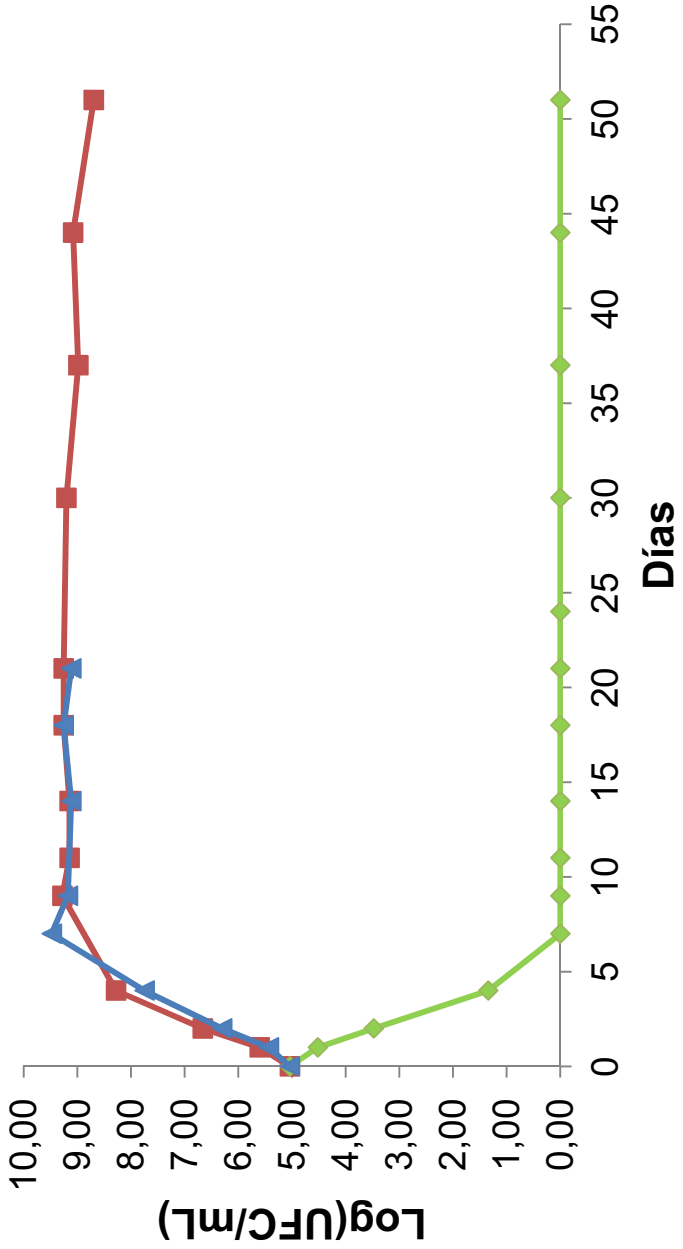

Log(UFC/mL)
10,00
9,00
8,00
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
Días

FIG 1.B

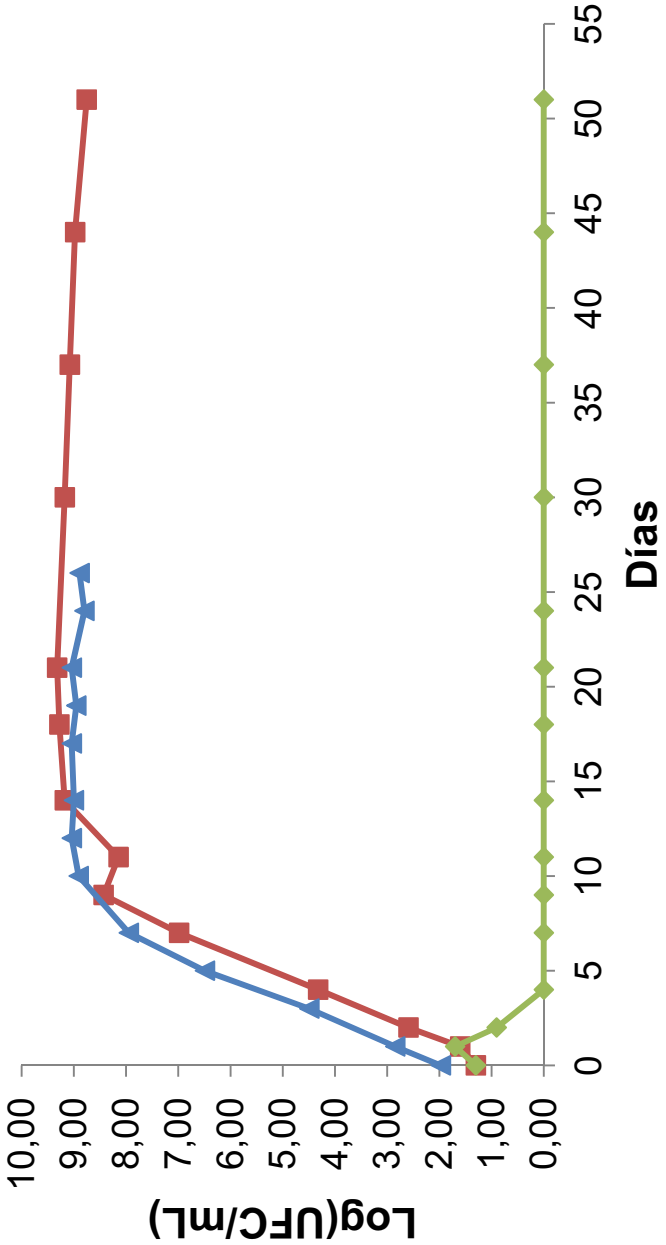

Log(UFC/mL)
10,00
9,00
8,00
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
Días

FIG 2.A

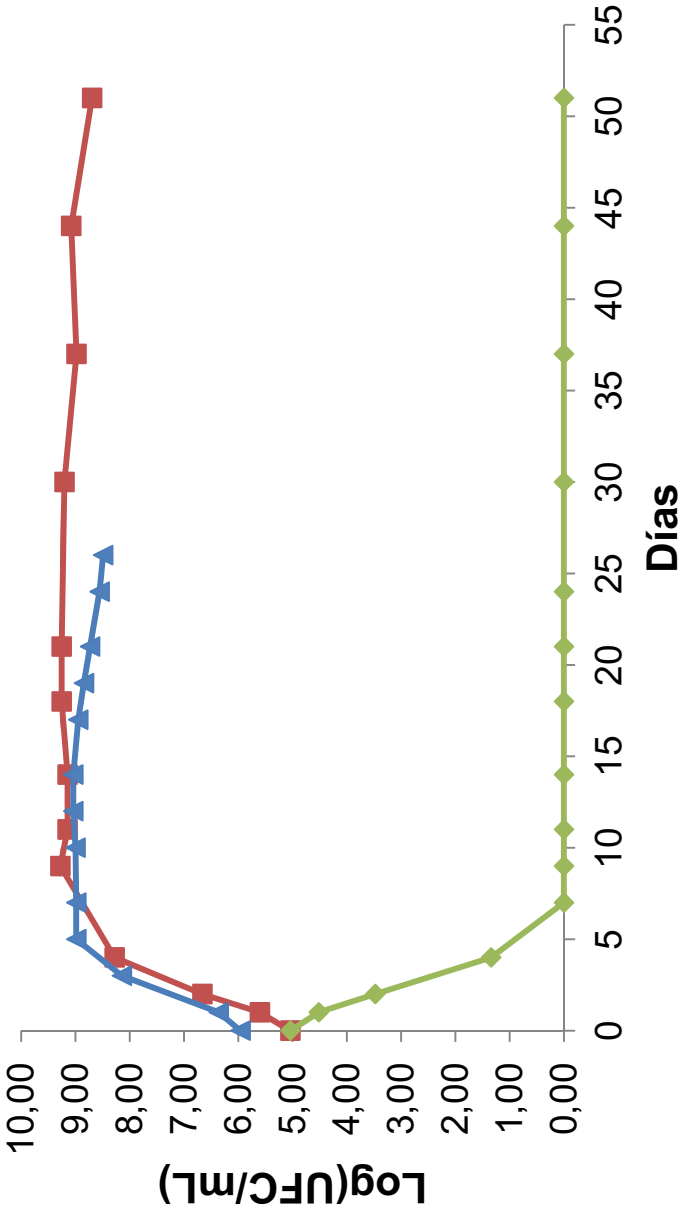

Log(UFC/mL)
10,00
9,00
8,00
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
Días

FIG 2.B

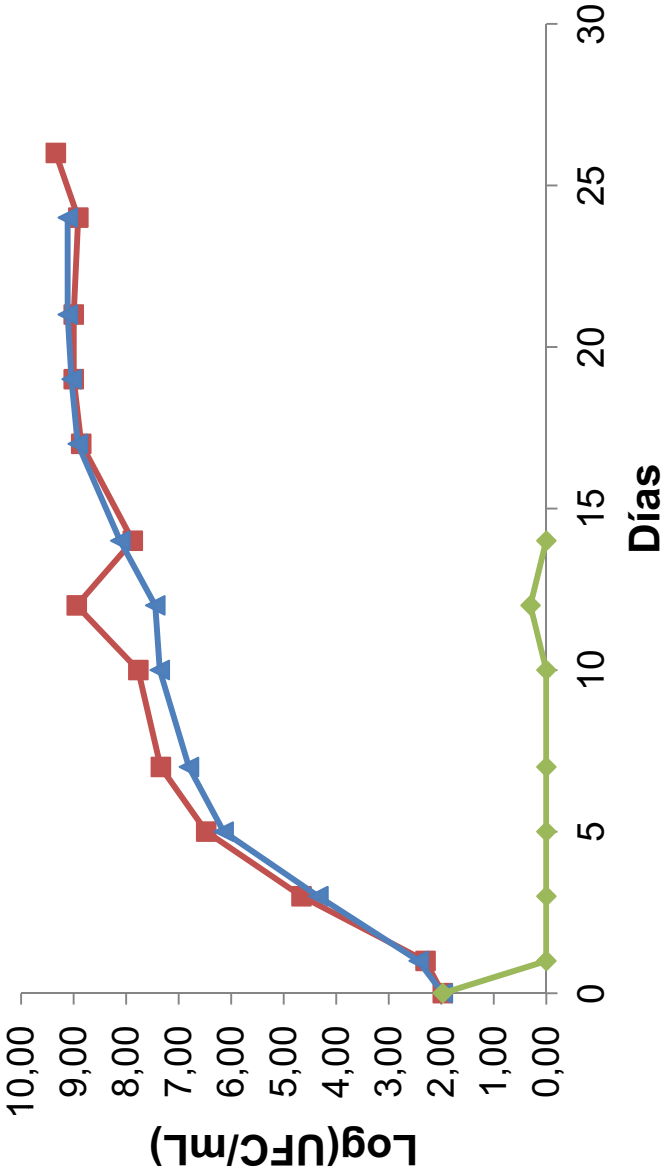

Log(UFC/mL)
10,00
9,00
8,00
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
5
10
15
20
25
30
Días

FIG 3.A

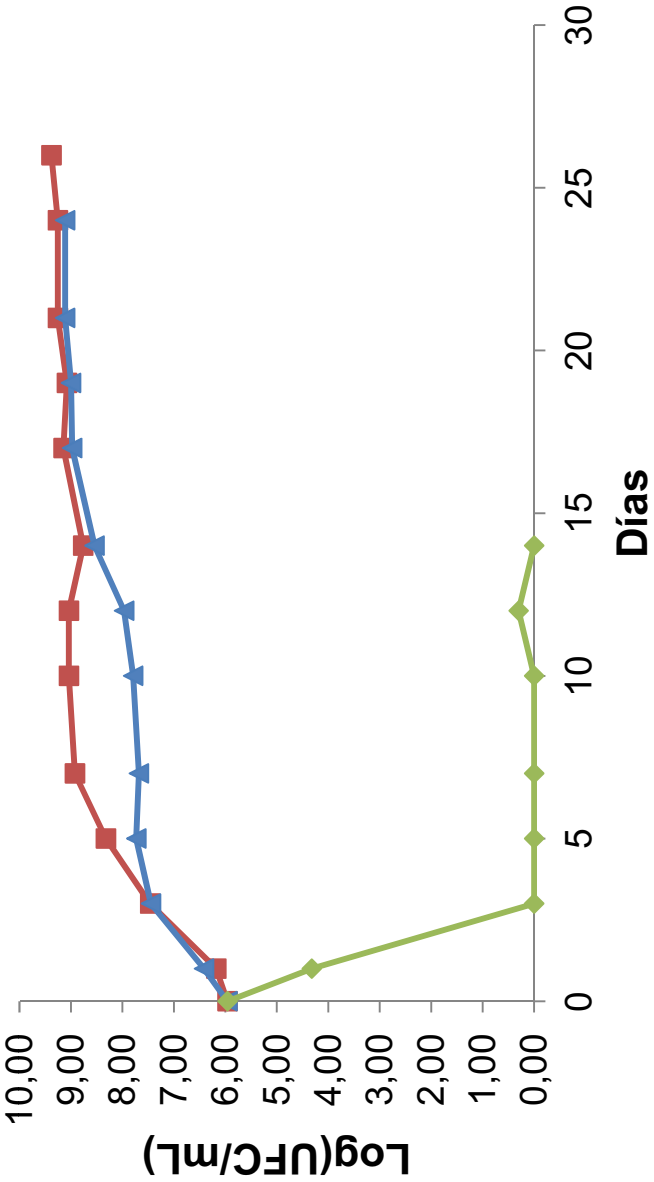

Log(UFC/mL)
10,00
9,00
8,00
7,00
6,00
5,00
4,00
3,00
2,00
1,00
0,00
0
5
10
15
20
25
30
Días

FIG 3.B

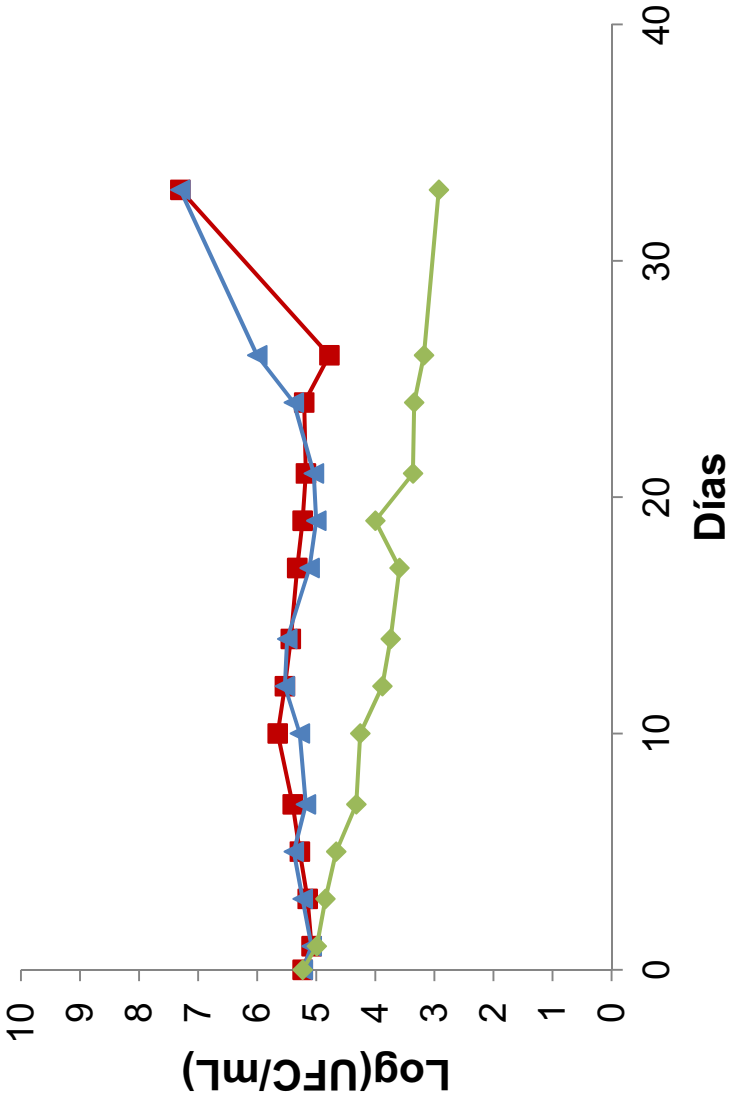


FIG 4

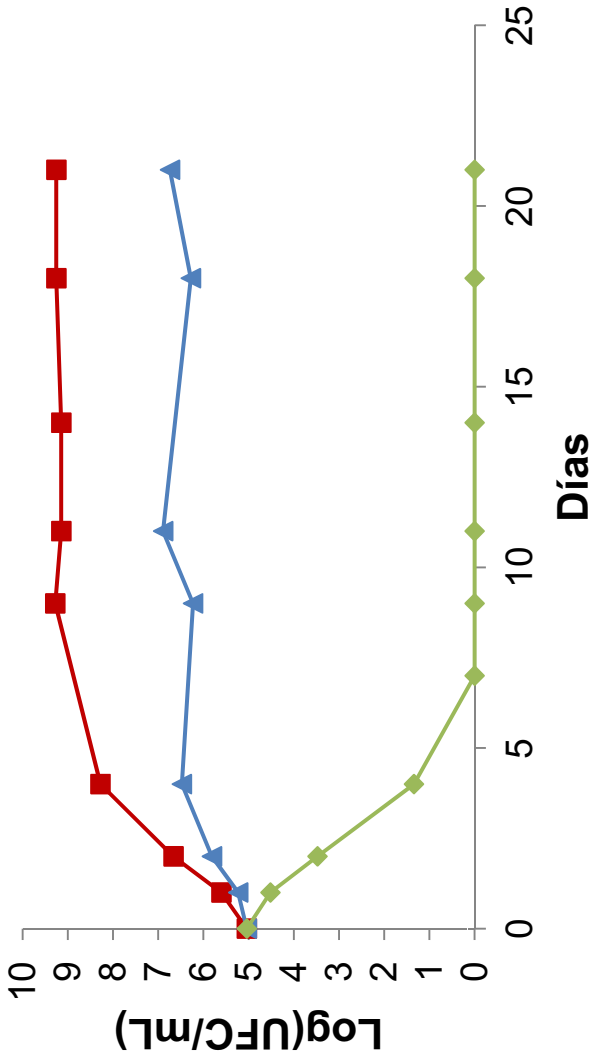
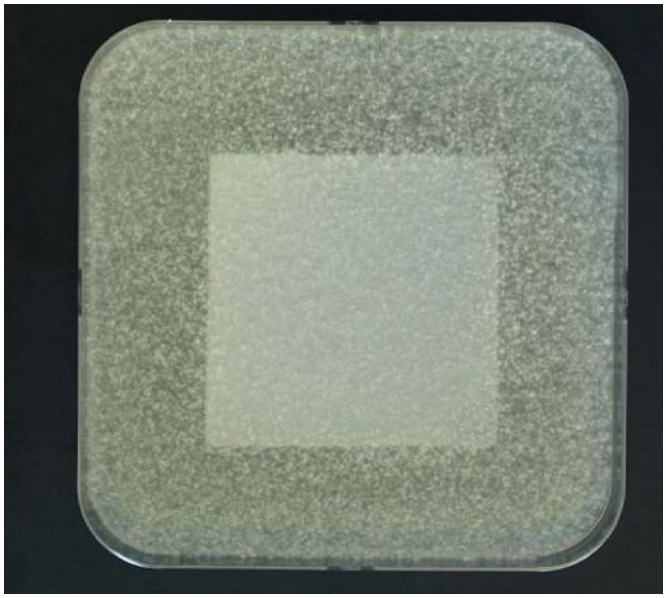


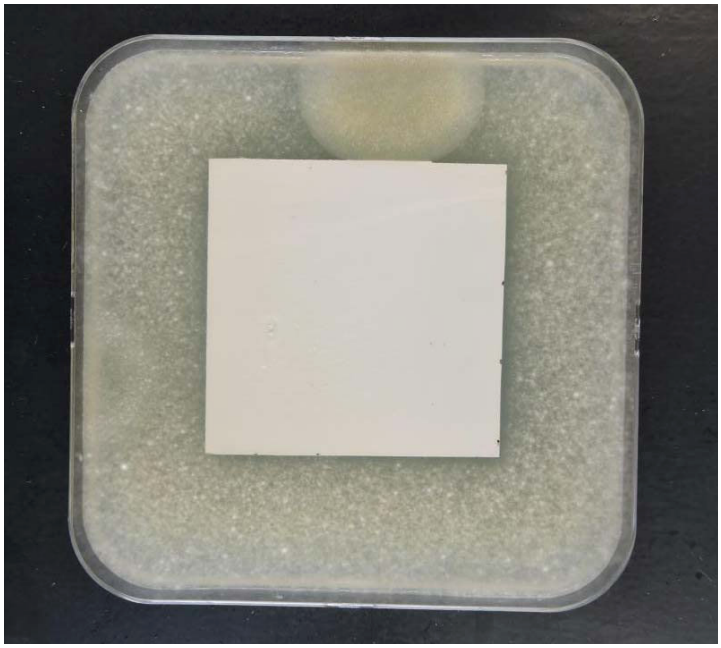
FIG 5

B



A

FIG 6



C

FIG 6

OFICINA ESPAÑOLA
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(21) N.º solicitud: 201731261

(22) Fecha de presentación de la solicitud: 27.10.2017

(32) Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

(51) **Int. Cl. :** Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	(56) **Documentos citados**	**Reivindicaciones afectadas**
A	CN 107200948 A (SUZHOU AOYU PACKAGING TECH CO LTD) 26/09/2017, (resumen) World Patent Index [en línea]. Thompson Publications, Ltd. [recuperado 25/07/2018]. Recuperado de EPOQUE, Base de datos WPI. DW201781, Número de acceso 2017-67768W.	1-32
A	WO 2017109741 A1 (MATERIE PLASTICHE PISANE S R L) 29/06/2017, Página 3, línea 26-página 8, línea 18; ejemplos.	1-32
A	MX 2014001285 A (UNIV DE SONORA) 18/06/2015, Página 11: tabla.	1-32
A	WO 2009024846 A1 (CT DE INVESTIGACION EN ALIMENT et al.) 26/02/2009, Páginas 6-9.	1-32

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia
Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría
A: refleja el estado de la técnica
O: referido a divulgación no escrita
P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud
E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

El presente informe ha sido realizado

☒ para todas las reivindicaciones ☐ para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe	**Examinador**	**Página**
31.07.2018	M. C. Bautista Sanz	1/2

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C08L25/06 (2006.01)
C08L23/08 (2006.01)
C08L31/04 (2006.01)
C08J5/18 (2006.01)
B32B27/06 (2006.01)
B32B27/30 (2006.01)
B65D85/72 (2006.01)

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

C08L, C08J, B32B, B65D

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC, WPI, Bases de datos de patentes de texto completo