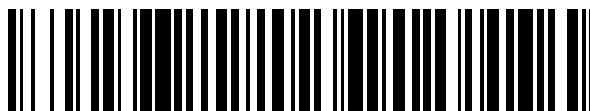


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 581**

51 Int. Cl.:

B32B 7/12 (2006.01)
B32B 15/08 (2006.01)
B32B 27/08 (2006.01)
B32B 27/18 (2006.01)
B32B 29/00 (2006.01)
B32B 27/10 (2006.01)
C09J 7/00 (2008.01)
B65D 81/00 (2006.01)
B65D 65/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.04.2014** **PCT/EP2014/057882**
87 Fecha y número de publicación internacional: **23.10.2014** **WO14170426**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.04.2014** **E 14721790 (5)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.01.2019** **EP 2986450**

54 Título: **Conjunto de múltiples capas**

30 Prioridad:

17.04.2013 EP 13164045
17.04.2013 IT MI20130623

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente:
02.07.2019

73 Titular/es:

GOGLIO S.P.A. (100.0%)
Via Andrea Solari, 10
20144 Milano, IT

72 Inventor/es:

BOSETTI, OSVALDO;
FEDELI, MAURO;
NERIN DE LA PUERTA, M.C. CRISTINA y
CARRIZO, DANIEL

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 718 581 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

Conjunto de múltiples capas

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a un conjunto de múltiples capas, adecuado para envases, que comprende una sustancia antioxidante, a un recipiente que comprende dicho conjunto, a su uso y a un método para su producción.

Antecedentes de la invención

10 El envase y almacenamiento de materiales sensibles al aire requieren medidas especiales para evitar la degradación relacionada con la oxidación y la pérdida de las propiedades iniciales. En particular, tras la exposición al oxígeno, los productos alimenticios que contienen ácidos grasos insaturados tienden a volverse rancios con el tiempo y los alimentos valiosos tales como el café y las especias pueden perder sus aromas y sabores durante el almacenamiento.

15 Por lo tanto, además de ser una barrera eficaz contra la luz y la humedad, los materiales de envasado también deben poder evitar la entrada de oxígeno externo. Sin embargo, los materiales de envasado conocidos en la técnica no protegen eficazmente contra el aire residual, el cual puede quedar atrapado dentro del envase en el momento del sellado.

La eliminación del aire residual es ventajosa para evitar la oxidación del contenido del envase durante un tiempo prolongado.

20 Principalmente, la eliminación del oxígeno atmosférico del recipiente antes del sellado se realiza mediante la aplicación de vacío o haciendo pasar por el envase y su contenido un gas inerte, tal como nitrógeno o dióxido de carbono.

25 Cada uno de estos dos métodos tiene la desventaja de que las fragancias, aromas y otros compuestos volátiles se eliminan de los productos del recipiente, en detrimento de sus propiedades organolépticas. Además, la aplicación de vacío o hacer pasar un gas inerte requiere etapas y equipos adicionales, con un aumento general en el costo y la duración del proceso de envasado. Además, ninguno de estos métodos es capaz de eliminar completamente el oxígeno residual, que puede quedar atrapado dentro de las fisuras y poros de los materiales contenidos.

30 Como soluciones alternativas a los métodos anteriormente descritos se han desarrollado materiales de envasado. Se conoce un material de envasado a partir del documento JP 2002292803 A. Este documento describe un conjunto de múltiples capas que comprende una capa de papel que contiene una capa adhesiva absorbente del oxígeno, y capas de polímero que tienen propiedades de barrera. Las capas de polímero se proporcionan por ambos lados de la capa adhesiva que contiene el absorbente de oxígeno, en la que se usa una catequina como el absorbente de oxígeno.

35 Se conoce otro material de envasado a partir del documento JP 2003192847 A. Este documento describe un material de envasado que captura oxígeno que comprende mezclar una resina barrera de copolímero de etileno-alcohol vinílico o poli(tereftalato de etileno) como vehículo con un agente para capturar oxígeno para formar una resina de dispersión que captura oxígeno, dispersar la resina de dispersión formada que captura oxígeno en una resina matriz de poliolefina o poliamida para formar un material compuesto que captura oxígeno. Como agente que captura oxígeno se usa una catequina.

40 El documento JP 2003170526 A describe un material envasado formado de un estratificado constituido de una película de envasado fabricada de una resina termoplástica con una capa de estaño para el aislamiento eléctrico formada sobre la superficie y depositada desde el estado de vapor. La resina barrera al oxígeno comprende como resina termoplástica para la película de envasado un copolímero de etileno/alcohol vinílico o una poliamida, o como el estratificado una capa de resina barrera al oxígeno.

45 Por otra parte, el documento JP 2007246120 A describe un material estratificado que comprende una capa de resina termoplástica, una capa de papel, una capa barrera a los gases, una capa de resina adhesiva que contiene un absorbente del oxígeno, y una capa de resina termoplástica.

Sumario de la invención

El objeto de la presente invención es proporcionar un material de envasado, que pueda reducir significativamente o eliminar la degradación de los materiales almacenados debido al aire atrapado dentro del recipiente.

50 Otro objeto de la presente invención es proporcionar un método seguro, simple y rentable para mejorar la vida útil de los materiales almacenados, tales como alimentos, medicamentos y otras sustancias perecederas, mientras se mantienen sus propiedades organolépticas y su contenido de compuestos volátiles.

Para resolver estos problemas, la presente invención proporciona un conjunto de múltiples capas que comprende al

menos:

a) Una capa de papel o de un material polimérico seleccionado de polipropileno, un poliéster, una poliamida, polietileno y sus mezclas y copolímeros;

b) Al menos una capa adhesiva; y

5 c) Una capa metálica y/o polimérica,

en donde la capa adhesiva b) une la capa a) a la capa c) y comprende una mezcla de al menos una catequina y una composición polimérica adhesiva y la composición polimérica adhesiva de la capa b) comprende una composición adhesiva basada en un poliuretano,

10 en donde la mezcla de al menos una catequina y una composición polimérica adhesiva tiene propiedades antirradicales/antioxidantes.

Para resolver los problemas descritos anteriormente, la presente invención también proporciona un recipiente que comprende una pluralidad de paredes que definen un espacio interior, en el que el conjunto de múltiples capas como se describió anteriormente forma, al menos parcialmente, al menos una de dichas paredes, y la capa a), que comprende un material polimérico, está orientada hacia el espacio interior del recipiente.

15 Otro aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para la producción del conjunto de múltiples capas como se describió anteriormente, comprendiendo dicho método las etapas de estratificar la capa a) de papel o material polimérico y al menos otra capa c), en donde a) está hecha para adherirse a la capa c) mediante el adhesivo b).

En otro aspecto, la presente invención comprende el uso del conjunto de múltiples capas como se describió anteriormente para el envasado de productos sensibles a la oxidación.

20 Breve descripción de los dibujos

La Fig. 1 es un gráfico que representa la viscosidad (mPas) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en NCO que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 0,7% p/p (ensayo A), 1,5% p/p (ensayo B), 3,0% p/p (ensayo C) o 6,0% p/p (ensayo D) de extracto antioxidante de té verde según lo medido de acuerdo con el método de viscosidad Brookfield (ASTM-D2196-10).

25 La Fig. 2 es un gráfico que representa el contenido de NCO (% en adhesivo húmedo según la evaluación del % de NCO de ASTM-D2572-97) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en NCO que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 0,7% p/p (ensayo A), 1,5% p/p (ensayo B), 3,0% p/p (ensayo C) o 6,0% p/p (ensayo D) de extracto antioxidante de té verde.

30 La Fig. 3 es un gráfico que representa la resistencia de unión de aluminio-polietileno (N/15 mm) a una velocidad de 50 mm/min en función del tiempo (horas) según ASTM-F904-98 de un adhesivo de poliuretano terminado en NCO que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 0,7% p/p (ensayo A), 1,5% p/p (ensayo B), 3,0% p/p (ensayo C) o 6,0% p/p (ensayo D) de extracto antioxidante de té verde.

35 La Fig. 4 es un gráfico que representa la viscosidad (mPas) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en OH que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 3,0% p/p (ensayo E) o 6,0% p/p (ensayo F) de extracto antioxidante de té verde medido de acuerdo con el método de la viscosidad Brookfield (ASTM-D2196-10).

La Fig. 5 es un gráfico que representa el contenido de NCO (% en adhesivo húmedo según la evaluación del % NCO de ASTM-D2572-97) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en OH que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 3,0% p/p (ensayo E) o 6,0% p/p (ensayo F) de extracto antioxidante de té verde.

40 La Fig. 6 es un gráfico que representa la resistencia de unión de aluminio-polietileno (N/15 mm) a una velocidad de 50 mm/min en función del tiempo (horas) según ASTM-F904-98 de un adhesivo de poliuretano terminado en OH que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 3,0% p/p (ensayo E) o 6,0% p/p (ensayo F) de extracto antioxidante de té verde.

45 La Fig. 7 es una representación esquemática de la capa de múltiples capas de la invención, que muestra la capa b) que comprende la catequina, la capa contigua a) (que mira hacia los materiales sensibles al oxígeno) y la capa c).

La Figura 8a muestra los resultados de los análisis de hexanal en las muestras de cereales del ejemplo 3.

La Figura 8b muestra los resultados de los análisis de hexanal en las muestras de cereales del ejemplo 3.

Descripción detallada de la invención

50 Tal como se utiliza en la presente invención, el término "comprende" puede referirse a una sustancia, que puede estar presente en una mezcla en cualquier porcentaje, es decir, hasta el 100% inclusive.

Como se usa en este documento, a menos que se especifique lo contrario, todos los porcentajes de un componente en una mezcla se refieren al peso del componente con respecto al peso total de la mezcla (p/p).

5 Como se usa en este documento "conjunto de múltiples capas" significa un material que comprende una pluralidad de capas (por ejemplo, láminas o películas), hechas del mismo material o de diferentes materiales, unidas (es decir, unidas irreversiblemente) por sus porciones de mayor superficie (Fig. 7). Las capas múltiples de la invención pueden comprender otras capas, hechas del mismo material o de diferentes materiales, además de las capas a) y c) unidas por la capa adhesiva b). Las capas adicionales pueden estar unidas por la misma mezcla de capa b) o por otros medios.

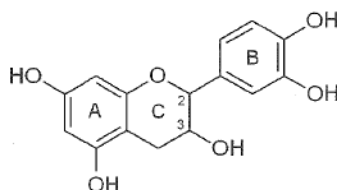
En una realización, la presente invención se refiere a un conjunto de múltiples capas que comprende al menos:

- 10 a) Una capa de papel o de un material polimérico seleccionado de polipropileno, un poliéster, una poliamida, polietileno y sus mezclas y copolímeros;
- b) Al menos una capa adhesiva; y
- c) Una capa metálica y/o polimérica,

15 en donde la capa adhesiva b) une la capa a) a la capa c) y comprende una mezcla de al menos una catequina y una composición polimérica adhesiva y la composición polimérica adhesiva de la capa b) comprende una composición adhesiva basada en un poliuretano, en donde la mezcla de al menos una catequina y una composición polimérica adhesiva tiene propiedades antirradicales/antioxidantes.

20 Como se usa en relación con la presente invención, "catequina" se refiere a cualquier miembro de la familia de las catequinas, incluidos los isómeros y estereoisómeros, derivados hidroxilados, incluidas las galocatequinas, sales, glicósidos naturales, ésteres, incluyendo galatos, conjugados, incluyendo complejos de ciclodextrina, y mezclas de los mismos.

Las catequinas son fenoles naturales que pertenecen al grupo de flavan-3-oles (también conocidos como flavanoles), que forman parte de la familia de los flavonoides.



25 Las catequinas (fórmula general $C_{15}H_{14}O_6$) poseen dos anillos de benceno (llamados anillos A y B) y un heterociclo de dihidropirano (el anillo C) con un grupo hidroxilo en el carbono 3. El anillo A es similar a un resto resorcinol, mientras que el anillo B es similar a un resto catecol. Hay dos centros quirales en la molécula sobre los carbonos 2 y 3. Por lo tanto, la catequina tiene cuatro diastereoisómeros. Los dos isómeros en la configuración trans se llaman catequina y los otros dos en la configuración cis se llaman epicatequina. El isómero de catequina más común es la (+)-catequina. El otro estereoisómero es (-)-catequina o ent-catequina. El isómero de epicatequina más común es (-)-epicatequina (también conocida con el nombre de L-epicatequina, epicatecol, (-)-epicatecol, 1-acacatequina, 1-epicatecol, epi-catequina, 2,3-cis-epicatequina o (2R,3R)-(-)-epicatequina).

35 Derivados y conjugados comunes son (-)-galocatequina (GC), (-)-epigalocatequina (EGC), galato de (-)-epigalocatequina (EGCG), galato de (-)-galocatequina (GCG), galato de (-)-epicatequina (ECG) y galato de (-)-catequina (CG). Las catequinas, particularmente (+)-catequina y (-)-epicatequina, se encuentran en plantas terrestres tales como la palmera de azái (*Euterpe oleracea*), melocotonero (*Prunus persica*), argán (*Argania spinosa* L.), coco and *Camellia sinensis* (té).

40 Los extractos de té son una fuente particularmente conveniente de catequinas de origen natural. Sorprendentemente se descubrió que la presencia de una sustancia antioxidante, tal como una catequina, reduce efectivamente la degradación causada por el aire residual de los materiales dentro del recipiente, incluso si la catequina solo se encuentra en una capa interna del envase. En otras palabras, se encontró que la incorporación de catequinas en una capa, que no está en contacto directo con la porción interna del recipiente, reduce sorprendentemente o elimina la degradación oxidativa del contenido del envase. Por lo tanto, en el conjunto de la invención, la capa interna puede consistir en un material comúnmente utilizado en el envasado de productos alimenticios o medicamentos, tal como

45 polipropileno, un poliéster, una poliamida, polietileno y sus mezclas y copolímeros.

El conjunto de múltiples capas según la invención puede ser flexible, semiflexible o rígido. Preferiblemente, el conjunto de múltiples capas según la invención es flexible. Solo a modo de ejemplo, y no a modo de limitación, el conjunto de múltiples capas según la invención puede comprender HDPE, LLDPE, MDPE, LDPE, copolímero de polipropileno con polibuteno, EVA, materiales poliméricos coextruidos con nilón, EVOH, etc. Preferiblemente, en el

conjunto de múltiples capas según la presente invención, el material polimérico de la capa a) comprende polietileno. Preferiblemente, en el conjunto de múltiples capas según la presente invención, la capa a) tiene un espesor de 20 a 400 micrómetros, más preferiblemente de 30 a 100 micrómetros. Incluso más preferiblemente, dicha capa a) tiene un espesor de 35 a 85 micrómetros, o de 50 micrómetros.

- 5 Sorprendentemente se encontró que las catequinas prácticamente no se liberan de la capa interna (adhesiva) del material de múltiples capas de la invención, por lo que no se observó ninguna contaminación con catequinas del contenido del envase. Esto es particularmente ventajoso, porque el uso del conjunto de múltiples capas de acuerdo con la presente invención minimiza el riesgo de contaminación cruzada de productos sensibles. Además, el uso de materiales bien conocidos y ampliamente aceptados para la capa en contacto directo con el contenido del envase reduce la necesidad de ensayos adicionales de compatibilidad y estabilidad.

- 10 Los adhesivos de poliuretano se utilizan comúnmente en materiales de envasado de múltiples capas. Sin embargo, no se conoce ningún adhesivo de poliuretano que contenga antioxidantes. Probablemente esto esté relacionado con el hecho de que la incorporación de una sustancia antioxidante activa en un poliuretano puede provocar cambios en las propiedades adhesivas y mecánicas del adhesivo, y el antioxidante en sí mismo puede ser desactivado. También se encontró que en el conjunto de múltiples capas de la invención las catequinas ejercen sus propiedades antirradicales/antioxidantes sin cambiar las propiedades químicas y mecánicas del adhesivo.

Los inventores han encontrado sorprendentemente que el tiempo de curado y la resistencia final de la unión del adhesivo que contiene catequinas no se modifican, lo que finalmente resulta en un mantenimiento general del rendimiento del adhesivo original (Figuras 1-6) sin desestratificación del producto de múltiples capas.

- 20 Es particularmente ventajoso que los poliuretanos que contienen catequinas mantengan las propiedades químicas y mecánicas de los adhesivos de poliuretano de uso común. En virtud de esta característica, el conjunto de la invención se puede fabricar usando la maquinaria y las técnicas normalmente utilizadas para la preparación de conjuntos estándar de múltiples capas.

- 25 Se pueden usar varias fuentes de catequinas para la preparación de la composición adhesiva de la capa b) de acuerdo con la invención. Ejemplos no limitantes de dichas fuentes son catequinas purificadas, mezclas de catequinas naturales o sintéticas, extractos de plantas, tales como extractos de té verde y té negro, estandarizados o brutos, y mezclas de los mismos.

- 30 La capa b) de adhesivo polimérico de la composición de múltiples capas de acuerdo con la invención puede comprender un adhesivo de poliuretano, un adhesivo mono, bi o de múltiples componentes, un adhesivo que comprende isocianatos bloqueados (es decir, grupos de isocianato rematados que se pueden desbloquear a altas temperaturas de curado) o un adhesivo sensible a la presión (PSA). Ejemplos no limitantes de adhesivos de PSA son acrílicos, acrilatos de base biológica, caucho butílico, etileno-acetato de vinilo (EVA) con alto contenido de acetato de vinilo, caucho natural, nitrilos, cauchos de silicona, que requieren adhesivos especiales basados en resinas de silicato "MQ". compuestas de un trimetil silano monofuncional ("M") que se ha hecho reaccionar con tetracloruro de silicio cuadrifuncional ("Q"), copolímeros de bloques de estireno (SBC), también llamados adhesivos de copolímero de estireno y adhesivos basados en caucho, estireno-butadieno-estireno (SBS), estireno-etileno/butileno-estireno (SEBS), estireno-etileno/propileno (SEP), estireno-isopreno-estireno (SIS), vinil éteres o mezclas de los mismos. Preferiblemente, la capa adhesiva polimérica b) de la composición de múltiples capas según la invención comprende una composición de poliuretano.

- 40 Para fines de ilustración, pero no a modo de limitación, el componente isocianato de la composición adhesiva de poliuretano puede ser aromático, alifático o cicloalifático y puede tener una funcionalidad promedio igual o superior a 2. Con fines de ilustración pero no a modo de limitación, dicho isocianato puede comprender al menos uno de tolueno diisocianato (TDI), metileno-difenil diisocianato (MDI), fenileno diisocianato, xilileno diisocianato, difenilmetano diisocianato, polifenilmetano poliisocianato (MDI polimérico), naftaleno diisocianato, trifenilmetano triisocianato, difenilsulfona diisocianato, ciclohexano diisocianato, etileno diisocianato, propileno diisocianato, tetrametileno diisocianato, hexametileno diisocianato, isofoforona diisocianato (IPDI), dímeros y trímeros de estos diisocianatos o mezclas de los mismos.

- 45 Con fines de ilustración, pero no a modo de limitación, en ciertas realizaciones, el isocianato puede comprender al menos uno de tolueno 2,4-diisocianato, tolueno 2,6-diisocianato, naftileno 1,5-diisocianato, 4,4'-metileno difenil diisocianato, 2,4'-metileno difenil diisocianato, 1-metil-2,4-diisocianatociclohexano, 1-metil-2,6-diisocianatociclohexano, 4,4'-diciiclohexil-metano diisocianato, uretodiona diisocianato, isocianurato triisocianato, hexametileno-1,6-diisocianato, tetrametileno-1,4-diisocianato, ciclohexano-1,4-diisocianato, hexahidrotolileno diisocianato (e isómeros), 1-metoxifenil-2,4-diisocianato, difenil metano-4,4'-diisocianato, 4,4'-bifenileno diisocianato, 3,3'-dimetoxi-4,4'-bifenil diisocianato, 3,3'-dimetil-4,4'-bifenildisocianato; 3,3'-dimetildifenilmetano-4,4'-diisocianato, 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil diisocianato, dímeros o trímeros de estos isocianatos, o mezclas de los mismos.

Con fines de ilustración, pero no a modo de limitación, en algunas realizaciones, el isocianato puede comprender al menos uno de 1-isocianatometil-3-isocianato-1,5,5-trimetil diisocianato (isofoforona diisocianato, IPDI), tolueno

diisocianato (TDI) , metileno difenil diisocianato (MDI), o mezclas de los mismos.

El componente isocianato o polioliol puede comprender un producto de reacción tipo prepolímero que comprende los residuos de un polioliol y un isocianato polimérico o un isocianato polimérico y un diisocianato aromático o alifático.

5 Solo con fines ilustrativos y no limitantes, el adhesivo de poliuretano puede ser un adhesivo de poliuretano terminado en NCO obtenido mediante la polimerización de un prepolímero tipo poliuretano funcionalizado con NCO basado en MDI (MW = 15 kDalton) y un poliéster polioliol obtenido a partir de ácido isoftálico y trimetilolpropano (MW = 13 kDalton).

10 Solo con fines ilustrativos y no a modo de limitación, el adhesivo de poliuretano puede ser un adhesivo de poliuretano terminado en OH obtenido mediante la polimerización de un poliéster basado en ácido isoftálico y ácido adípico (relación 2:1) y DEG (dietilenglicol) uretanizado con IPDI (MW = 25 kDalton) con un agente reticulante basado en HDI (MW alrededor de 500 Dalton).

En ciertas realizaciones, la composición adhesiva de poliuretano comprende adicionalmente un plastificante.

Para los fines de la presente invención el adhesivo de poliuretano puede estar exento de disolventes, basado en disolventes o basado en agua.

15 En ciertas realizaciones, la composición adhesiva de poliuretano puede comprender adicionalmente al menos uno de cualquiera de los catalizadores, cargas inorgánicas, colorantes, antioxidantes, absorbentes de luz UV, promotores de adhesión, óxido de calcio, microesferas expansibles, incluidos los productos Expancel® disponibles en Akzo Nobel, agentes secantes, o mezclas de los mismos, convencionales disponibles comercialmente. En ciertas realizaciones, la composición adhesiva de poliuretano puede comprender adicionalmente al menos uno de cualquiera de las cargas
20 orgánicas, agentes de extensión de la cadena, estabilizantes contra la radiación UV, estabilizantes a la luz, fungicidas, mildiucidas, biocidas, retardantes del fuego, aditivos para superficies, disolventes, aceites minerales, agentes dispersantes, agentes desespumantes, estabilizantes durante el almacenamiento, endurecedores latentes, agentes retardantes del curado, agentes antiespumantes, disolventes o mezclas de los mismos, convencionales comercialmente disponibles.

25 Las composiciones de adhesivos de poliuretano, que comprenden al menos una catequina en la capa b) del conjunto de la invención pueden prepararse de acuerdo con el método estándar para la preparación de adhesivos de uretano, comúnmente conocidos por los expertos en la técnica.

La fuente de catequina se puede agregar a uno de los componentes del adhesivo de poliuretano antes de la reacción de polimerización o después de mezclar los dos componentes de la composición adhesiva.

30 Preferiblemente, la fuente de catequina se agrega a uno de los componentes del adhesivo de poliuretano antes de la reacción de polimerización. Por lo tanto, se puede producir y almacenar una mezcla de catequinas y del isocianato y/o del componente de polioliol y usarla convenientemente de acuerdo con las necesidades de producción. Preferiblemente, la capa adhesiva b) de acuerdo con la invención comprende de 0,1 a 15,0% p/p de al menos una catequina, preferiblemente de 0,5 a 10%, de 1 a 7%, o de 2 a 6,5% y más preferiblemente de 3 al 5%.

35 Preferiblemente, en el conjunto de múltiples capas de acuerdo con la invención, la capa adhesiva b) comprende extracto de té verde (que comprende al menos 50% p/p de catequinas). Se encontró que una composición adhesiva con propiedades antirradicales/antioxidantes se prepara ventajosa y fácilmente mediante la adición de extracto de té verde al isocianato y/o al componente polioliol del adhesivo de poliuretano antes o durante la polimerización.

40 Para la composición de la presente invención se puede usar un extracto de té verde, que comprende al menos 50% p/p de catequinas, preferiblemente al menos 70%, más preferiblemente al menos 75% p/p de catequinas. Ejemplos no limitantes de catequinas comprendidas en el extracto de té verde en la composición de la presente invención son (-)-galocatequina (GC), (-)-epigalocatequina (EGC), (-)-catequina (C), galato de (-)-epigalocatequina (EGCG), (-)-epicatequina (EC), galato de (-)-galocatequina (GCG), galato de (-)-epicatequina (ECG) y galato de (-)-catequina (CG) y mezclas de las mismas.

45 Preferiblemente, el extracto de té verde en la capa adhesiva b) del conjunto de la invención comprende al menos 40% peso/peso de galato de epigalocatequina (EGCG).

Además, dicho extracto de té verde puede comprender cafeína y ácido gálico. Preferiblemente, el contenido de extracto de té verde en la capa adhesiva del material de la invención es de 0,5 a 7%, más preferiblemente de 0,7 a 6%, incluso más preferiblemente de 3 a 5% en peso/peso total de la capa adhesiva. Preferiblemente, la capa
50 adhesiva comprende, o consiste en, un adhesivo de poliuretano. Preferiblemente, en el conjunto de múltiples capas de acuerdo con la invención, el adhesivo de poliuretano comprendido en la capa b) se selecciona de un poliuretano exento de disolventes, basado en disolventes o basado en agua, en el que cada tipo puede basarse en un componente polioliol seleccionado del grupo que consiste en un poliéster polioliol, poliéter polioliol, poliacrilato polioliol y policarbonato polioliol, y una mezcla de los mismos, y un componente isocianato seleccionado de un isocianato alifático, un isocianato alicíclico o un isocianato aromático.
55

Preferiblemente, en el conjunto de múltiples capas según la invención, el adhesivo de poliuretano puede ser un adhesivo de poliuretano terminado en NCO obtenido por polimerización de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con NCO basado en MDI (MW = 15 kDalton) y un poliéster poliálcohol obtenido a partir de ácido isoftálico y trimetilolpropano (MW = 13 kDalton), un adhesivo de poliuretano terminado en OH obtenido a través de la polimerización de un poliéster obtenido a partir de ácido isoftálico/tereftálico y etilenglicol (MW alrededor de 60 kDalton) con un agente reticulante basado en IPDI (MW alrededor de 600 Dalton), un adhesivo de poliuretano terminado en OH obtenido por polimerización de un poliéster basado en ácido isoftálico y ácido adípico (relación 2: 1) y DEG (dietilenglicol) uretanizado con IPDI (MW = 25 kDalton) con un agente reticulante basado en HDI (MW alrededor de 500 Dalton) o un adhesivo de poliuretano terminado en NCO obtenido mediante la polimerización de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con NCO basado en ácido isoftálico/ácido oxálico y DEG, uretanizado con MDI y un PPG como agente reticulante.

El conjunto de múltiples capas de la presente invención, además de la capa a) y la capa adhesiva b), puede comprender láminas adicionales que consisten en, o que comprenden, los siguientes materiales (en cualquier secuencia): aluminio, polietileno, polietileno aluminizado, caucho, papel, poliéster metalizado, poliamida, celofán, poli(alcohol vinílico), poliéster, polipropileno, poliestireno, PLA, biopolímeros, PET barrera a los gases (Alox, Siox), celofán metalizado, materiales poliméricos coextruidos que comprenden polietileno, polipropileno y/o PVC y películas barrera coextruidas.

En un aspecto, la presente invención se refiere a un recipiente que comprende una pluralidad de paredes que definen un espacio interior, en el que el conjunto de múltiples capas que se describió anteriormente forma, al menos parcialmente, al menos una de dichas paredes, y la capa a), que comprende un material polímero, está orientado hacia el espacio interior del contenedor.

El recipiente de acuerdo con la invención puede ser un recipiente flexible, semiflexible o rígido, opcionalmente en forma de una bolsa, un saco, una cápsula monodosis, una lata, una botella o un paquete de cuatro sellos, todos los cuales opcionalmente provistos de una válvula de desgasificación a presión y/o con un dispositivo de apertura y cierre y/o con una etiqueta.

Dicha válvula de desgasificación puede comprender un cuerpo de válvula y un filtro, que se acopla al cuerpo de la válvula y se coloca frente al producto contenido. El filtro comprende una composición que comprende catequinas, opcionalmente en forma de extracto de té verde, una matriz sólida o semisólida, una capa delgada o una bolsa porosa. En dicha válvula de desgasificación, el filtro puede comprender el conjunto de múltiples capas que se describió anteriormente, es decir, que comprende la capa a) y la capa b) adhesiva de poliuretano. Opcionalmente, la válvula de desgasificación comprende un elemento de válvula móvil del tipo de una vía que se coloca en el cuerpo de la válvula, el cual puede permitir el paso de gas desde el interior del recipiente hacia el entorno externo cuando se alcanza un umbral de presión interno predefinido.

El recipiente de acuerdo con la invención puede usarse para el almacenamiento de una amplia variedad de productos que incluyen productos alimenticios frescos, procesados o semielaborados, en particular café molido, granos o vainas de café seco o fresco, té u hojas de té, jugo de fruta, chocolate, jugo o salsas de tomate, arroz, cereales, comidas preparadas, masa fresca, levadura, productos farmacéuticos y nutracéuticos, cosméticos y productos sensibles al aire en general. Preferiblemente, el recipiente de acuerdo con la presente invención es adecuado para envasar productos alimenticios, cosméticos y/o productos farmacéuticos/nutraceuticos.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento para la producción del conjunto de múltiples capas que se describió anteriormente, comprendiendo dicho método las etapas de estratificar la capa a) de papel o material polimérico y al menos otra capa c), en donde a) está hecha para adherirse a la capa c) por medio del adhesivo b).

Ventajosamente, el adhesivo de poliuretano que contiene catequinas de la capa b) se puede usar en el procedimiento de estratificación de manera similar a los adhesivos de poliuretano comercialmente disponibles, es decir, empleando procedimientos y maquinaria que son conocidos por los expertos en la técnica. Por lo tanto, el procedimiento de la invención se puede implantar en las plantas comúnmente disponibles sin necesidad de modificar las líneas de envasado o para cualquier experimentación, además de la actividad de rutina básica.

En otro aspecto, la presente invención se refiere a un uso del conjunto de múltiples capas como se describe anteriormente para el envasado de productos sensibles a la oxidación.

Preferiblemente, dichos productos sensibles a la oxidación son productos alimenticios, cosméticos y/o productos farmacéuticos/nutraceuticos.

Más preferiblemente, dichos productos sensibles a la oxidación son café molido, granos o vainas de café fresco o secado, té u hojas de té, jugo de frutas, chocolate, jugo o salsas de tomate, arroz, cereales, platos preparados, masa fresca, levadura.

De aquí en adelante, la presente invención se describe con más detalle, y específicamente con referencia a los ejemplos, que, sin embargo, no pretenden limitar la presente invención.

Ejemplos

En todos los ejemplos, se agrega un extracto de té verde al poliuretano como fuente de catequinas. El extracto de té verde se obtiene de una fuente comercial. El contenido específico de las catequinas es > 75% p/p, en particular galato de epigallocatequina (EGCG) > 40% p/p. El contenido de cafeína es < 10% p/p.

- 5 A partir de un análisis cromatográfico, se identifican las siguientes catequinas: (-)-galocatequina (GC), (-)-epigallocatequina (EGC), (-)-catequina (C), galato de (-)-epigallocatequina (EGCG), (-)-epicatequina (EC), galato de (-)-galocatequina (GCG), galato de (-)-epicatequina (ECG) y galato de (-)-catequina (CG).

- 10 El adhesivo de poliuretano terminado en NCO se obtiene mediante la polimerización de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con NCO basado en MDI (MW = 15 kDalton) y un poliéster polioli obtenido a partir de ácido isoftálico y trimetilolpropano (MW = 13 kDalton) o mediante polimerización de un prepolímero de poliuretano funcionalizado con NCO basado en ácido isoftálico/oxálico y DEG, uretanizado con MDI y un PPG como agente de reticulación.

- 15 El adhesivo de poliuretano terminado en OH se obtiene a través de la polimerización de un poliéster basado en ácido isoftálico y ácido adípico (relación 2:1) y DEG (dietilenglicol) uretanizado con IPDI (MW = 25 kDalton) con un agente reticulante basado en HDI (MW alrededor de 500 Dalton) o mediante polimerización de un poliéster obtenido a partir de ácido isoftálico/tereftálico y etilenglicol (MW alrededor de 60 kDalton) con un agente reticulante basado en IPDI (MW alrededor de 600 Dalton).

Ejemplo 1: Propiedades del adhesivo de la invención

- 20 Las propiedades químicas y mecánicas de los adhesivos no se modifican sustancialmente por la presencia del aditivo de catequinas. Esto significa que el tiempo de curado y la resistencia final de la unión del adhesivo que contiene catequinas no se deben cambiar para reducir su rendimiento habitual.

Por estas razones, se investigan el tiempo de curado del adhesivo en disolución de acetato de etilo (40% de contenido seco) y la resistencia de la unión obtenida aplicando 3 g/m² de adhesivo seco entre la lámina de aluminio y la capa de polietileno. Como comparación, también se evalúa el mismo adhesivo, pero sin el aditivo de catequinas.

- 25 El tiempo de curado del adhesivo seco se analiza mediante espectroscopia IR, evaluando la señal a 2265 nm, típica del pico de NCO. El objetivo es verificar que el aditivo basado en catequinas no cambie el tiempo de curado del adhesivo, prolongando el tiempo necesario para la entrega del estratificado al cliente. Para un convertidor, es decir, un fabricante de materiales de envasado, es importante enviar el material a su cliente sólo cuando el adhesivo esté completamente curado.

- 30 El tiempo de curado del adhesivo en disolución de acetato de etilo se evalúa mediante la valoración ácido-base del porcentaje de NCO y mediante análisis de viscosidad con un viscosímetro Brookfield. El objetivo es verificar que el curado del adhesivo no ocurra demasiado rápidamente. Normalmente, el tiempo entre la preparación del adhesivo y su uso en un procedimiento de huecograbado es de 1 a 6 horas. Los resultados del análisis a continuación resaltan la idoneidad del material de la invención para estos procesos.

- 35 Finalmente, la adhesión entre la lámina de aluminio y el polietileno se evalúa después de 14 días desde la estratificación. Este es uno de los procedimientos de validación para comprender si el producto cumple con la referencia estándar.

Se evaluaron los siguientes adhesivos:

- Adhesivo de poliuretano estándar terminado en NCO (sin agregar ninguna catequina)
- 40 - Adhesivo de poliuretano estándar terminado en NCO con 0,7% de extracto de té verde en contenido seco (ENSAYO A)
- Adhesivo de poliuretano estándar terminado en NCO con 1,5% de extracto de té verde en contenido seco (ENSAYO B)
- 45 - Adhesivo de poliuretano estándar terminado en NCO con 3,0% de extracto de té verde en contenido seco (ENSAYO C)
- Adhesivo de poliuretano estándar terminado en NCO con 6,0% de extracto de té verde en contenido seco (ENSAYO D)
- Adhesivo de poliuretano estándar terminado en OH (sin catequinas)
- Adhesivo de poliuretano estándar terminado OH con 3,0% de catequinas en contenido seco (ENSAYO E)
- 50 - Adhesivo de poliuretano estándar terminado OH con 6,0% de catequinas en contenido seco (ENSAYO F).

Los parámetros se evalúan de acuerdo a los siguientes métodos de referencia:

Viscosidad Brookfield: ASTM-D2196-10

Evaluación de la adhesión: ASTM-F904-98

Evaluación del % de NCO: ASTM-D2572-97.

5 La Fig. 1 es un gráfico que representa la viscosidad (mPas) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en NCO que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 0,7% p/p (ensayo A), 1,5% p/p (ensayo B), 3,0% p/p (ensayo C) o 6,0% p/p (ensayo D) de extracto de té verde antioxidante según lo medido de acuerdo con el método de viscosidad Brookfield (ASTM-D2196-10).

10 La Fig. 2 es un gráfico que muestra el contenido de NCO (% en adhesivo húmedo según la evaluación del % de NCO de ASTM-D2572-97) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en NCO que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 0,7% p/p (ensayo A), 1,5% p/p (ensayo B), 3,0% p/p (ensayo C) o 6,0% p/p (ensayo D) de extracto antioxidante de té verde.

15 La Fig. 3 es un gráfico que representa la resistencia de unión de aluminio-polietileno (N/15 mm) a una velocidad de 50 mm/min en función del tiempo (horas) según ASTM-F904-98 de un adhesivo de poliuretano terminado en NCO que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 0,7% p/p (ensayo A), 1,5% p/p (ensayo B), 3,0% p/p (ensayo C) o 6,0% p/p (ensayo D) de extracto antioxidante de té verde.

20 La Fig. 4 es un gráfico que representa la viscosidad (mPas) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en OH que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 3,0% p/p (ensayo E) o 6,0% p/p (ensayo F) de extracto antioxidante de té verde medido de acuerdo con el método de la viscosidad Brookfield (ASTM-D2196-10).

La Fig. 5 es un gráfico que representa el contenido de NCO (% en adhesivo húmedo según la evaluación del % NCO de ASTM-D2572-97) en función del tiempo (horas) de un adhesivo de poliuretano terminado en OH que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 3,0% p/p (ensayo E) o 6,0% p/p (ensayo F) de extracto antioxidante de té verde.

25 La Fig. 6 es un gráfico que representa la resistencia de unión de aluminio-polietileno (N/15 mm) a una velocidad de 50 mm/min en función del tiempo (horas) según ASTM-F904-98 de un adhesivo de poliuretano terminado en OH que comprende, como aditivo, 0% (estándar), 3,0% p/p (ensayo E) o 6,0% p/p (ensayo F) de extracto antioxidante de té verde.

30 Los gráficos no muestran ninguna diferencia considerable debido a la adición del polvo que contiene catequinas. De hecho, el aumento de la viscosidad en el tiempo es el mismo para todos los adhesivos. Por supuesto, cuanto mayor sea la cantidad de catequinas, mayor será la viscosidad en el instante 0, pero este aspecto no representa un problema durante el proceso industrial. La característica importante es que la viscosidad del adhesivo no tiene que aumentar excesivamente en las primeras 6 horas después de su preparación, por lo que el porcentaje de NCO no tiene que disminuir abruptamente en el mismo período.

35 Además, los valores de adherencia son muy similares si el adhesivo estándar se compara con todos los adhesivos que contienen catequinas.

Por lo tanto, la adición de catequinas al adhesivo de poliuretano no cambia las propiedades físicas y químicas de este último.

Ejemplo 2

Comportamiento antioxidante

40 Los nuevos adhesivos que contienen té verde como agente antirradicales/antioxidante se utilizan para preparar varios materiales estratificados y se evalúa el rendimiento del antioxidante. Se utilizan dos procedimientos diferentes para evaluar el rendimiento antirradicales/antioxidante:

45 1. Modo dinámico, basado en el procedimiento previamente desarrollado por Pezo, D; Salafranca, J; Nerín, C. "Determination of the antioxidant capacity of active food packagings by in situ gas-phase hydroxyl radical generation and high performance liquid chromatography-fluorescence detection", *J. of Chromatography A* 178, números 1-2, 18, 126-133, 2008.

50 2. Método estático, basado en la reacción de DPPH (Blois, M. S. "Antioxidant determinations by the use of a stable free radical Nature", 1958, 181, 1199-1200), este método es el más ampliamente utilizado en la bibliografía. Se basa en la capacidad del radical 2,2-difenil-1-picrilhidrazilo (DPPH) para reaccionar (a través de la aceptación de un electrón) y transformarse en una molécula estable. En la forma radical, el DPPH absorbe a 515 nm, pero, al reducirse con una especie antioxidante o radical, dicha absorción no ocurre.

Las muestras (3 y 5 repeticiones) se preparan en viales de vidrio. Cada muestra de plástico se coloca dentro de un vial de vidrio de 20 mL, con 5 mL de una disolución de DPPH en metanol y el vial se sella. Se mide la absorbancia (515 nm) cada hora con un espectrofotómetro Unicam Helios (Cambridge, Reino Unido), utilizando cubetas de cuarzo 100-QS (1 cm x 1 cm x 4,5 cm) de Suprasil (España).

- 5 El valor cuantitativo de la absorbancia se mide en el espectrofotómetro. Antes se construye un gráfico de calibración con fines cuantitativos.

- 10 Tanto en el modo dinámico como en el método estático, el material que contiene las catequinas en el adhesivo muestra un rendimiento muy bueno como antioxidante. Las tablas 1, 2 y 3 muestran los resultados obtenidos, expresados como porcentaje de la capacidad antioxidante variando la temperatura de ensayo y el espesor de la capa a) de PE (expresado en micrómetros).

Tabla 1.- ADHESIVOS 1, 4, 5. Adhesivos estándar de poliuretano terminado en NCO.

Adh 1: blanco (adhesivo sin extracto de té verde).

Adh 4: adhesivo que contiene 3% de extracto de té verde.

Adh 5: adhesivo que contiene 6% de extracto de té verde.

15 Tabla 1.1. 20°C – 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 1	0	1
Adh 4	17	1
Adh 5	29	4

Tabla 1.2. 20°C – 85 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 1	0	1
Adh 4	28	3
Adh 5	30	4

Tabla 1.3. 40°C – 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 1	0	2
Adh 4	17	3
Adh 5	30	2

20

Tabla 1.4. 40°C – 85 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 1	0	6
Adh 4	16	2
Adh 5	34	7

Tabla 2.- ADHESIVOS 8, 9, 10.

Adhesivos estándar de poliuretano terminado en OH.

Adh 8: blanco (adhesivo sin extracto de té verde).

Adh 9: adhesivo que contiene 3% de extracto de té verde.

5 Adh 10: adhesivo que contiene 6% de extracto de té verde.

Tabla 2.1. 20°C – 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 8	0	5
Adh 9	33	2
Adh 10	43	2

Tabla 2.2. 20°C – 85 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 8	0	4
Adh 9	35	2
Adh 10	45	3

10

Tabla 2.3. 40°C – 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 8	0	6
Adh 9	33	6
Adh 10	53	8

Tabla 2.4. 40°C – 85 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 8	0	2
Adh 9	34	3
Adh 10	42	4

Tabla 3.- ADHESIVOS 11,12, 13.

15 Adhesivos monocomponente basado en poliuretano.

Adh 11: blanco (adhesivo sin extracto de té verde).

Adh 12: adhesivo que contiene 3% de extracto de té verde según la invención.

Adh 13: adhesivo que contiene 6% de extracto de té verde según la invención.

20

Tabla 3.1. 20°C – 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 11	0	1
Adh 12	17	1
Adh 13	29	4

Tabla 3.2. 20°C – 85 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 11	0	1
Adh 12	28	3
Adh 13	30	4

5

Tabla 3.3. 40°C – 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 11	0	2
Adh 12	17	3
Adh 13	30	2

Tabla 3.4. 40°C – 85 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh 11	0	6
Adh 12	16	2
Adh 13	34	7

10 Como se puede ver en las tablas, los adhesivos de PU que contienen un 6% de té verde tienen una alta capacidad antioxidante.

Tabla 3.5. 20°C – PE 35 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh A (adhesivo sin catequinas)	0	2
Adh B (adhesivo con catequinas)	46	2

Tabla 3.6. 20°C – PE 75 µm

Adhesivo	Capacidad antioxidante (%)	RSD (%) (n=3)
Adh C (adhesivo sin catequinas)	0	1
Adh D (adhesivo con catequinas)	43	1

Adh A y Adh C son blancos. Adh B y Adh D son adhesivos que contienen extracto de té verde de acuerdo con la invención.

Todas las muestras se analizan por triplicado.

Ambas muestras demuestran buen comportamiento antioxidante.

5 Ejemplo 3

El conjunto según la invención se ensaya con respecto a la extensión de la vida útil de los "conquitos" y el cereal de chocolate producido por la empresa LACASA (España).

Metodología

La evaluación de este material se basa en el seguimiento a largo plazo de los componentes clave de las muestras.

- 10 Para los "conquitos" (cacahuets con chocolate negro) se monitorizan los compuestos volátiles (es decir, el hexanal) y otro grupo de compuestos no volátiles (es decir, el perfil de ácidos grasos).

Para las muestras de cereales (cereales de chocolate con leche) solo se monitoriza el compuesto volátil hexanal.

Estos dos tipos de productos químicos monitorizados son componentes clave en el proceso de oxidación de los alimentos.

- 15 Para realizar este trabajo se ejecutan dos series de experimentos.

Para los experimentos con "conquitos", se utilizan 36 bolsas comerciales de 1 kg de tamaño. La mitad de las bolsas (18) tienen el componente activo de la invención y las otras 18 están hechas de materiales estándar.

Para los "cereales" se utilizan 36 bandejas de plástico comerciales, la mitad (18) con el material activo de la invención (en la tapa sellada de la bandeja) y 18 sin el material activo (muestras comparativas).

- 20 Los análisis se realizan mensualmente para todo tipo de muestras (4 análisis para 4 muestras, 2 para cada tipo de producto y cada tipo de material "activo/no activo"). Cada 3 meses, el perfil de ácidos grasos se analiza solo para muestras de "conquitos" (2 muestras, una con el conjunto activo de la invención y la otra con el material normal para comparar).

- 25 Los resultados de los análisis de hexanal se muestran en la figura 8a y 8b (la línea con marcadores cuadrados es relativa a las muestras con el conjunto activo de acuerdo con la presente invención, la línea con marcadores de diamante es relativa a las muestras comparativas envasadas con material estándar).

Perfil lipídico (mg/g):

- 30 Los valores de la fracción lipídica de las muestras analizadas varían de 7 a 12% por gramo de cacahuete de chocolate (es decir, "conquito"). En la Tabla 4 se dan los datos que son relativos a las muestras envasadas con el material de la invención (A) y las muestras comparativas envasadas con un material estándar (C), muestreadas cada 3 meses (T0 = valores iniciales).

Tabla 4

Ácido (mg/g de lípidos)	T = 0	T = 3		T = 6		T = 9		T = 12	
		A	C	A	C	A	C	A	C
Ácido palmítico	35	25	24	15	13	15	13	14	10
Ácido esteárico	40	38	37	35	33	34	32	34	30
Ácido oleico	150	146	141	145	127	132	125	126	110
Ácido linoleico	76	74	74	70	72	74	70	50	45
Ácido araquídico	10	4	3	3	7	3	10	9	9
Ácido behénico	27	24	26	22	19	20	20	22	20

Ensayos organolépticos

5 Dos paneles diferentes probaron ambos productos después de un año de envasado, ya sea con el material activo o no activo. El primer panel se formó en el laboratorio con la participación del Responsable de I+D de la empresa LACASA. Además, un panel de expertos en la Compañía probó los mismos productos después de un año de envasado. En todos los casos, el ensayo se realizó con muestras ciegas, donde se tuvieron que probar cuatro muestras. Cada panelista tenía que identificar el producto activo y el no activo.

Todos los panelistas identificaron el material activo y el no activo (100% de las respuestas correctas). Según las opiniones de los evaluadores, el producto todavía es aceptable después de un año, aunque se encuentran claras diferencias entre el envase de la invención y el envase comparativo.

10 En conclusión, se puede observar una tasa de degradación más baja en el perfil de ácidos lipídicos entre los cacahuetes de chocolate negro (es decir, "conguitos") envasados con el material de la invención y aquellos envasados con materiales estándar (comparativos).

También se registró un claro aumento de hexanal en el envasado comparativo.

15 Ambos resultados confirman una clara protección antioxidante del material activo. Las pruebas organolépticas también confirman estos resultados.

Ejemplo 4

Se evalúa el efecto sobre el café del envasado en el conjunto de la invención en comparación con los materiales estándar (comparativos).

Se prueban los siguientes materiales:

20 C1 (múltiples capas, comparativo):

Material: capas de PET/lámina de aluminio/LDPE; espesor: 12/6,35/75 µm; espesor total 93,35 µm; velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) < 0,1 cm³/m² en 24 horas a 23°C con humedad residual (HR) de 0%; vapor de agua < 0,1 g/m² en 24 h a 38°C con HR de 90%.

A1 (conjunto de múltiples capas de la invención):

25 Material: capas de PET/lámina de aluminio/LDPE; capas unidas con un adhesivo de poliuretano que contiene catequinas; espesor: 12/6,35/75 µm; espesor total 93,35 µm; OTR < 0,1 cm³/m² en 24 horas a 23°C con humedad residual HR de 0%; vapor de agua < 0,1 g/m² en 24 h a 38°C con HR de 90%.

C2 (múltiples capas, comparativo):

30 Material: capas de celofán, polímero derivado de almidón (biopolímero); espesor: 23/76 µm; espesor total 99 µm; velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) 3 cm³/m² en 24 horas a 23°C con humedad residual (HR) de 0%; vapor de agua 10 g/m² en 24 h a 38°C con HR de 90%.

A2 (conjunto de múltiples capas de la invención):

35 Material: 2 capas de celofán, polímero derivado de almidón (biopolímero) espesor: 23/76 µm; espesor total 99 µm; velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) 3 cm³/m² en 24 horas a 23°C con humedad residual (HR) de 0%; vapor de agua 10 g/m² en 24 h a 38°C con HR de 90%.

El procedimiento experimental prevé almacenar el producto a 25 ± 5°C con análisis en el tiempo de inicial de envasado (t₀), y a los 2, 9, 12, 18 y 24 meses de almacenamiento.

Para el estudio de almacenamiento, los siguientes análisis se realizan en café molido y en el aceite extraído del café.

En el aceite:

- 40
- Acidez (gramos de ácido oleico/100 g de aceite)
 - Número de peróxidos (meq O₂/kg de aceite)
 - Índice de yodo (gramos de yodo enlazado/100 g de aceite)
 - p-Anisidina (Método Oficial AOCS Cd 18-90).

En café molido:

- 45
- Humedad

- Aw (actividad del agua)
- Perfil aromático con la técnica del espacio de cabeza/GC-MS.

Los resultados son los siguientes (los datos son relativos a la muestra inicial T = 0 y a la muestra para cada ensayo después de 2 meses de almacenamiento:

5 ACEITE

Tabla 5 (acidez)

Muestra	T=0	C1 (después de 2 meses)	A1 (después de 2 meses)	C2 (después de 2 meses)	A2 (después de 2 meses)
Gramos de ácido oleico/100 g de aceite	2,41	2,69	2,80	2,78	2,75

No se observa ningún aumento significativo de la acidez después de dos meses de almacenamiento.

Tabla 6 (índice de peróxidos)

Muestra	T=0	C1 (después de 2 meses)	A1 (después de 2 meses)	C2 (después de 2 meses)	A2 (después de 2 meses)
meq O ₂ /kg de aceite	2,24	2,25	1,91	2,07	2,33

10

No se observa ningún aumento significativo de peróxidos después de dos meses de almacenamiento, porque no se produjo oxidación de los ácidos grasos.

Tabla 7 (índice de yodo)

Muestra	T=0	C1 (después de 2 meses)	A1 (después de 2 meses)	C2 (después de 2 meses)	A2 (después de 2 meses)
Gramos de yodo enlazado/100 g de aceite	95,36	92,72	90,85	91,04	90,53

- 15 No se observa ninguna variación significativa en el número de ácidos grasos insaturados después de dos meses de almacenamiento.

Tabla 8 (p-anisidina)

Muestra	T=0	C1 (después de 2 meses)	A1 (después de 2 meses)	C2 (después de 2 meses)	A2 (después de 2 meses)
Gramos de yodo enlazado/100 g de aceite	4,88	4,12	4,33	4,01	4,86

La oxidación secundaria de los lípidos no aumenta a lo largo de dos meses de almacenamiento.

20 CAFÉ MOLIDO

Tabla 9

Muestra	T=0	C1	A1	C2	A2
Aw	0,093	0,069	0,074	0,112	0,120
Humedad (%)	1,12	1,11	1,12	1,38	1,42

También se determina la variación de la relación 2-metilfurano/2-butanona a lo largo del tiempo. Se ha encontrado que la presencia de catequinas reduce la oxidación del 2-metilfurano y la presencia de 2-butanona.

En general, se logra una mayor protección del café contra la oxidación utilizando como material de envasado el conjunto de múltiples capas de la invención.

REIVINDICACIONES

1. Un conjunto de múltiples capas, que comprende al menos:
 - a) Una capa de papel o de un material polimérico seleccionado de polipropileno, un poliéster, una poliamida, polietileno y sus mezclas y copolímeros;
 - 5 b) Al menos una capa adhesiva; y
 - c) Una capa metálica y/o polimérica,

Dicha capa adhesiva b) une la capa a) a la capa c) y comprende una mezcla de al menos una catequina y una composición polimérica adhesiva

Caracterizado porque
- 10 La composición polimérica adhesiva de la capa b) comprende una composición adhesiva basada en un poliuretano,

Dicha mezcla de al menos una catequina y una composición polimérica adhesiva tiene propiedades antirradicales/antioxidantes.

- 15 2. El conjunto de múltiples capas según la reivindicación 1, en el que la capa adhesiva b) comprende extracto de té verde.
- 3. El conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el material polimérico de la capa a) comprende polietileno.
- 4. El conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la capa a) tiene un espesor de 20 a 400 micrómetros.
- 20 5. El conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que el adhesivo basado en un poliuretano comprendido en la capa b) se selecciona de un poliuretano exento de disolventes, basado en disolventes o basado en agua, en el que cada tipo puede basarse en un componente poliol seleccionado del grupo que consiste en un poliéster poliol, poliéter poliol, poliacrilato poliol y policarbonato poliol, y una mezcla de los mismos, y un componente isocianato seleccionado de un isocianato alifático, un isocianato alicíclico o un isocianato aromático.
- 25 6. El conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la capa adhesiva b) comprende de 0,1 a 15,0% en peso/peso total de la capa b) de al menos una catequina.
- 7. Un recipiente que comprende una pluralidad de paredes que definen un espacio interior, en el que el conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones precedentes forma, al menos parcialmente, al menos una de dichas paredes, y la capa a), que comprende un material polimérico, está orientada hacia el espacio interior del recipiente.
- 30 8. El recipiente según la reivindicación 7, que es adecuado para el envasado de productos alimenticios, cosméticos y/o productos farmacéuticos.
- 9. Un procedimiento para la producción del conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, que comprende las etapas de estratificar la capa a) de papel o material polimérico y al menos otra capa c), en donde a) se fabrica para adherirse a la capa c) por medio del adhesivo b).
- 35 10. Uso del conjunto de múltiples capas según cualquiera de las reivindicaciones 1-6, para el envasado de productos sensibles a la oxidación.
- 11. El uso según la reivindicación 10, en el que dichos productos sensibles a la oxidación son productos alimenticios, cosméticos y/o productos farmacéuticos/nutraceuticos.
- 40 12. El uso según la reivindicación 11, en el que dichos productos sensibles a la oxidación son café molido, granos o vainas secas o frescas de café, té seco u hojas de té secas, jugo de frutas, chocolate, jugo o salsas de tomate, arroz, cereales, platos preparados, masa fresca o levadura.

Fig. 1

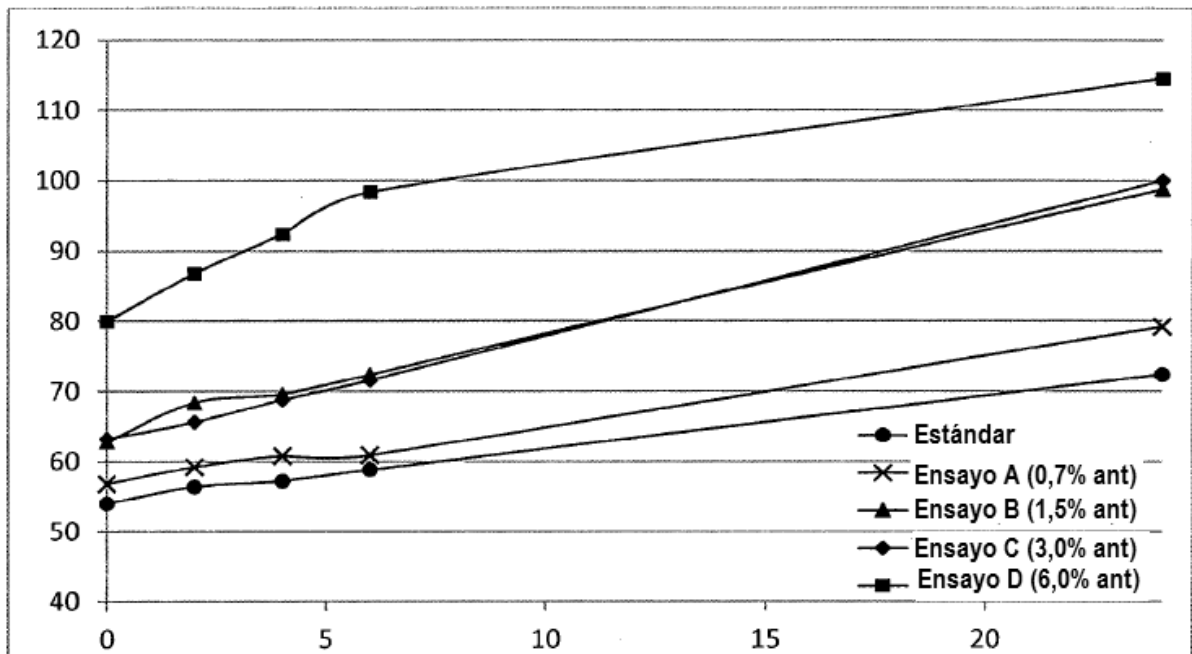


Fig. 2

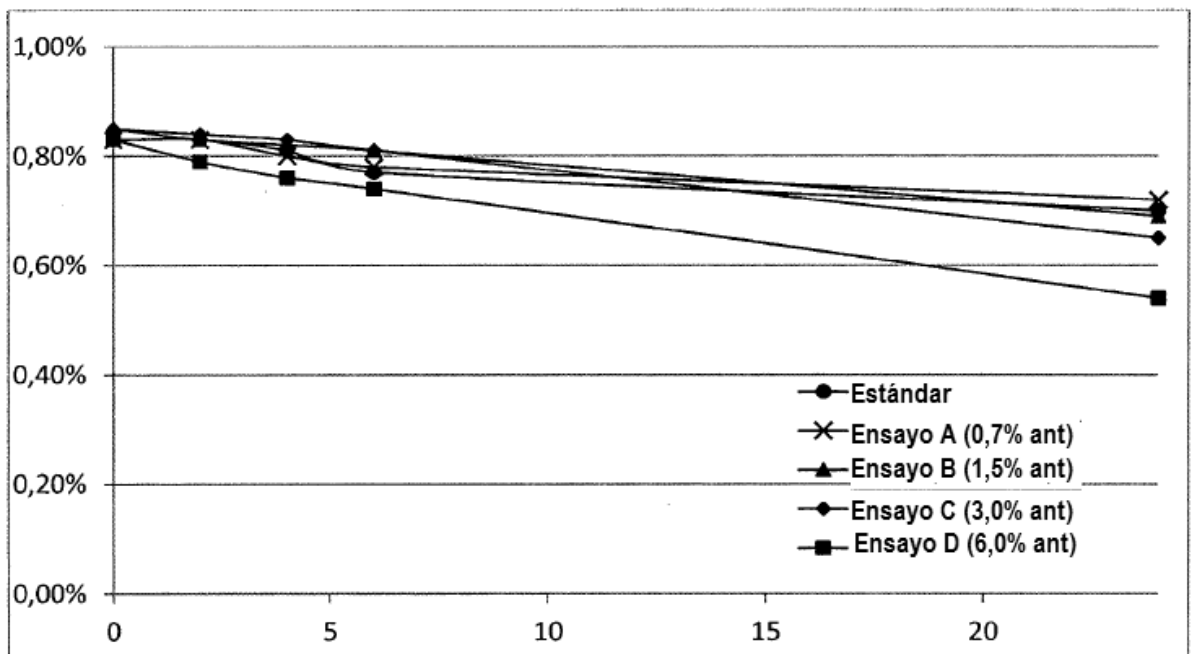


Fig. 3

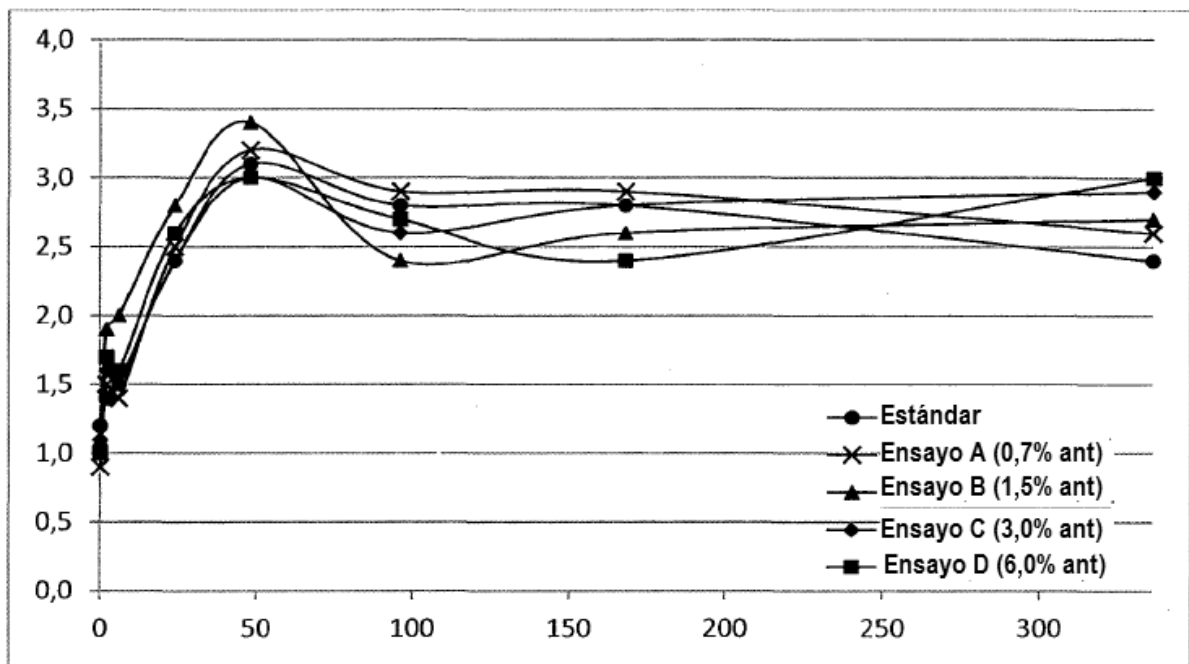


Fig. 4

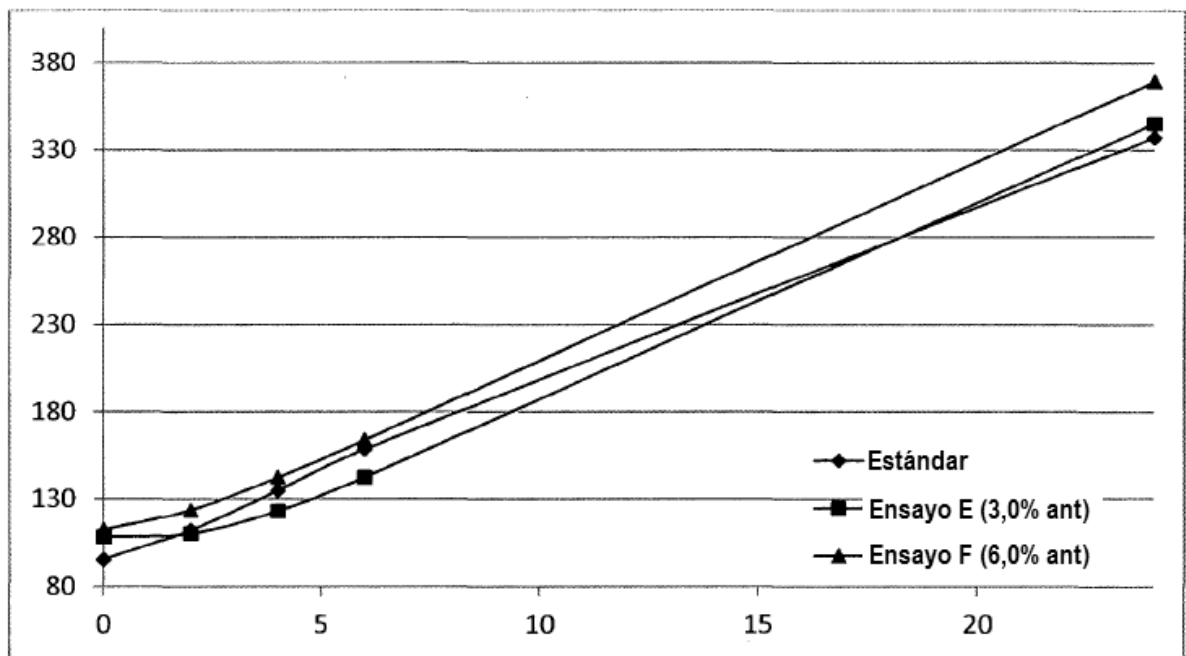


Fig. 5

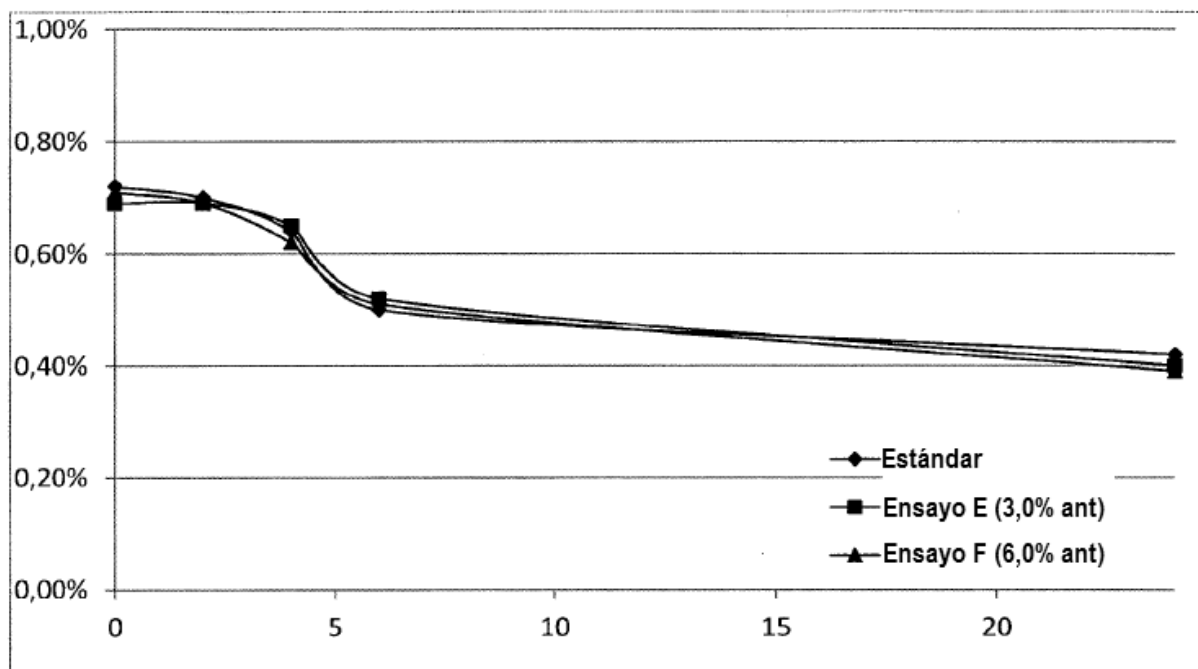


Fig. 6

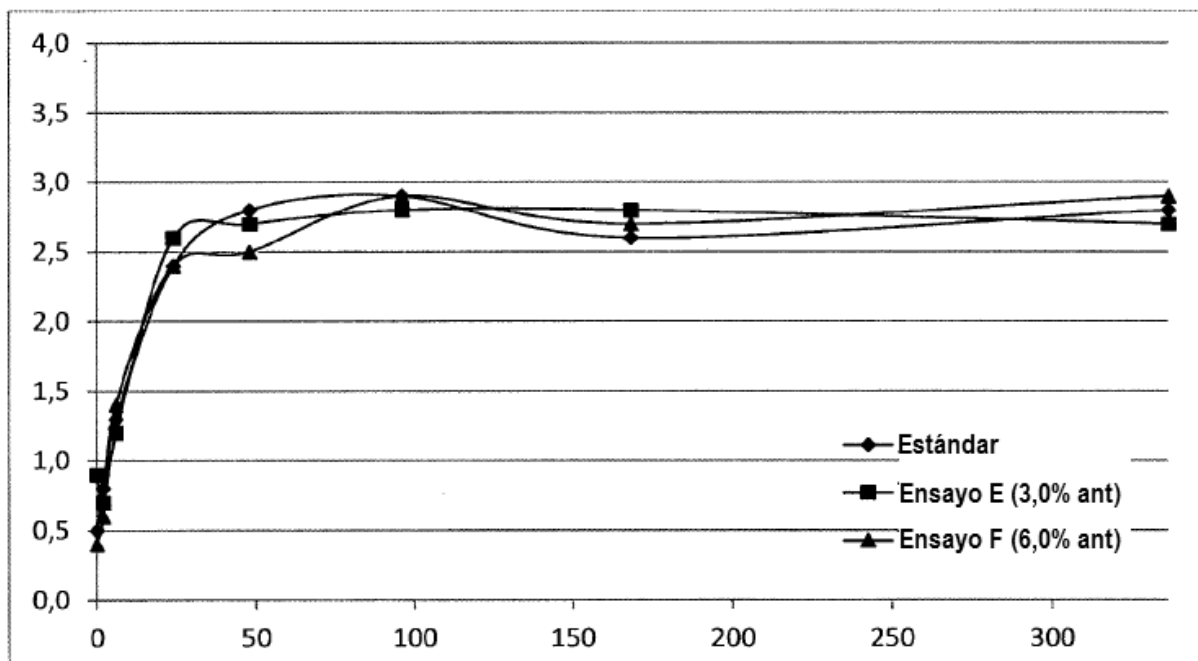


Fig. 7

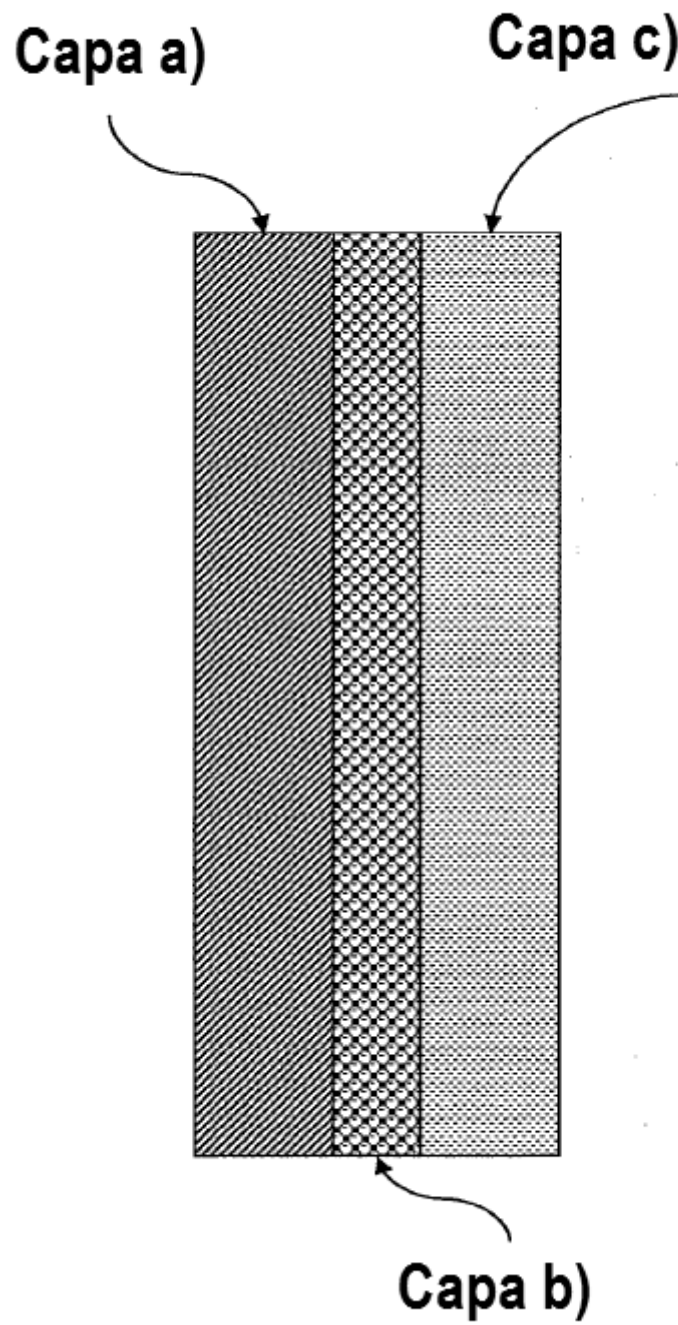


Figura 8a

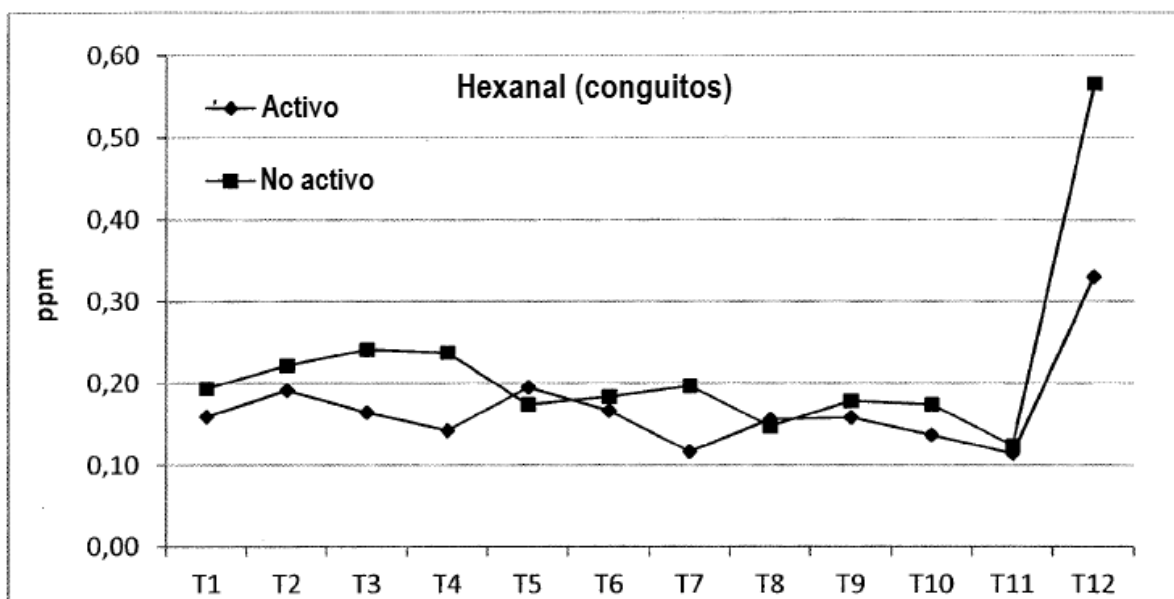


Figura 8 b

