

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 112**

51 Int. Cl.:

A23C 19/16 (2006.01)

C09D 167/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.05.2016 PCT/NL2016/050379**

87 Fecha y número de publicación internacional: **01.12.2016 WO16190741**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.05.2016 E 16744565 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **01.05.2019 EP 3302078**

54 Título: **Recubrimiento para quesos**

30 Prioridad:

27.05.2015 NL 2014862

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

26.12.2019

73 Titular/es:

**CSK FOOD ENRICHMENT BV (100.0%)
Pallasweg 1
8938 AS Leeuwarden, NL**

72 Inventor/es:

**MEIJER, WILLEM CORNELIS;
KOOPMANS, WIEGER JAN;
KEVELAM, JAN y
NURMI, LEENA**

74 Agente/Representante:

TOMAS GIL, Tesifonte Enrique

ES 2 736 112 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

Recubrimiento para quesos

5 [0001] La presente invención se encuentra en el campo de la industria de fabricación de queso, y se refiere a un método mejorado para recubrir un queso, así como a las correspondientes composiciones de recubrimiento, uso de las mismas para recubrir quesos y los quesos recubiertos.

Antecedentes

10 [0002] Se conoce el uso de una emulsión polimérica para el recubrimiento de quesos jóvenes. Dicho recubrimiento proporciona protección al queso durante la maduración, entre otras cosas de la formación de moho, y al mismo tiempo evita el secado rápido del queso por evaporación excesiva del agua del queso. Los recubrimientos de queso se aplican generalmente mediante el tratamiento de un queso con la emulsión de polímero y el posterior secado de la emulsión de polímero, lo cual genera una película protectora. Para ser adecuada como composición de recubrimiento para quesos, la emulsión de polímero debe tener una viscosidad suficientemente baja como para permitir su fácil aplicación en la superficie del queso, pero al mismo tiempo una viscosidad suficientemente alta como para que la capa aplicada de la emulsión permanezca lo suficiente en el queso mientras se deja secar. Además, la emulsión requiere excelentes propiedades de formación de película, de modo que se forme una película apropiada sobre la superficie del queso.

20 [0003] En la técnica, las emulsiones de copolímeros de acetato de polivinilo, tales como copolímeros de maleato de dibutilo-acetato de vinilo (VA-DBM) o de etileno-acetato de vinilo (EVA), son las más comúnmente usadas en las composiciones de recubrimiento para quesos. Algunos autores han sugerido el uso de ácido poliláctico en composiciones de recubrimiento para quesos, p. ej., en EP 2 543 246, WO 2010/106274 y WO 2002/034857, pero ninguno ha preparado realmente tales composiciones de recubrimiento. EP 246 se refiere a composiciones de recubrimiento para quesos a base de agua que comprenden uno o más agentes formadores de película seleccionados del grupo de un polímero en emulsión y una dispersión de biopolímero y que además comprenden bacterias viables de ácido láctico. Las dispersiones de biopolímeros adecuadas para composiciones de recubrimiento para quesos a base de agua incluyen poli(hidroxialcanoato), proteínas al menos parcialmente desnaturalizadas, en particular proteínas globulares y ácido poliláctico. No se dan detalles del ácido poliláctico, ni se ha preparado una dispersión real de ácido láctico en el documento EP 246.

25 [0004] Las dispersiones acuosas de ácido poliláctico son conocidas fuera del campo de los recubrimientos de queso, como por ejemplo en EP 1 302 502, US 2007/0088099, US 2011/0237710, WO 98/29477, WO 2011/024021, EP 1849833, JP 2015010155, JP H0978494, JP 2003321600, JP 2011148888, JP 2006089687, JP 200407413 y JP 2004323640. Los presentes inventores han intentado por primera vez preparar dichas composiciones de recubrimiento para quesos basadas en ácido poliláctico, y han superado una o más dificultades asociadas con ellas.

Resumen de la invención

35 [0005] La invención se refiere a un método mejorado para recubrir un queso, en el que se aplica una composición de recubrimiento que comprende ácido poliláctico con un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol a una superficie del queso. La invención también se refiere a la composición de recubrimiento correspondiente, a su uso para recubrir queso y a los quesos recubiertos. Más específicamente, la invención se refiere en un primer aspecto a un método para recubrir un queso, que comprende aplicar una composición de recubrimiento acuosa a la superficie de un queso, en donde la composición de recubrimiento comprende al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico disperso en una fase acuosa, y opcionalmente un plastificante, en donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol. En un aspecto adicional, la invención se refiere a un recubrimiento de queso, obtenible por dicho método. En un aspecto adicional, la invención se refiere a una composición de recubrimiento alimenticio, que comprende al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico disperso en una fase acuosa, coloides protectores y opcionalmente un plastificante, donde comprende además un colorante y donde no contiene ningún relleno, y donde no contiene poliéster uretano con un M_n o 10^5 , donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol. En otro aspecto, la invención se refiere al uso de una composición de recubrimiento que comprende al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico disperso en una fase acuosa, coloides protectores y opcionalmente un plastificante, donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol para recubrimiento de quesos.

60 [0006] Aunque se ha sugerido en la técnica incluir ácido poliláctico en composiciones para recubrimiento de quesos, ninguna de estas descripciones trata de una composición para recubrimiento de quesos real que comprenda ácido poliláctico. Los presentes inventores han descubierto ahora sorprendentemente que la inclusión de ácido poliláctico de peso molecular bajo, es decir, que tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol proporciona composiciones de recubrimiento con propiedades superiores en comparación

con el ácido poliláctico que tiene un mayor M_n . Esto es incluso más sorprendente dado el hecho de que polímeros emulsionantes (acrílico) para recubrimientos típicamente tienen un peso molecular por encima de 100000 g/mol.

5 [0007] La presente invención no solo proporciona recubrimientos para quesoa basados en ácido poliacrílico por primera vez, sino que estas composiciones de recubrimiento son una mayor mejora sobre las composiciones de recubrimiento para quesos de la técnica anterior. Primero de todo, el ácido poliacrílico se prepara a partir de ácido láctico, que puede provenir de la leche, al igual que el resto del queso, mientras que los copolímeros de acetato de polivinilo (PVA) ampliamente utilizados están basados en productos petroquímicos. La presente invención proporciona así una composición de recubrimiento potencialmente renovable y/o más respetuosa con el medio ambiente en comparación con las composiciones de recubrimiento basadas en PVA de la técnica anterior. Especialmente, el uso de ácido poliláctico proporciona un desarrollo interesante, ya que ahora por primera vez, es posible preparar un queso entero, incluyendo el recubrimiento, de leche, ingredientes lácteos y/o productos derivados de leche. Como ventaja adicional, el ácido poliláctico puede proporcionar el recubrimiento con una protección intrínseca contra el deterioro microbiano, especialmente bacteriano o fungicida, o la propiedad de conservación intrínseca. Una vez almacenado, el ácido poliláctico se hidrolizará lentamente, y eventualmente liberará ácido láctico, que es un conocido antimicrobiano de grado alimenticio. El crecimiento de microorganismos no deseados en el recubrimiento para quesos durante la maduración y el almacenamiento del queso puede reducirse cuando la composición de recubrimiento de acuerdo con la presente invención se usa para recubrir el queso, preferiblemente sin la necesidad de incluir agentes antimicrobianos en la composición de recubrimiento. Especialmente la presencia de coloides protectores, típicamente coloides de alcohol polivinílico, que pueden actuar como una fuente de carbono para microorganismos no deseados, en la composición de recubrimiento según la invención, puede conducir al deterioro microbiano del queso. Adicionalmente, los quesos recubiertos con la composición de recubrimiento según la presente invención están generalmente mejor protegidos contra el secado no deseado del queso durante la maduración y/o el almacenamiento, en comparación con los copolímeros de emulsión a base de acetato de vinilo estabilizado con alcohol polivinílico comercialmente disponible.

Descripción detallada

30 [0008] La presente invención se refiere a un método mejorado para recubrir un queso, usando una composición de recubrimiento que comprende ácido láctico, así como a la composición de recubrimiento en sí y al uso de los mismos para el recubrimiento de quesos.

Método para recubrir un queso

35 [0009] En un aspecto, la invención se refiere a un método para recubrir un queso, caracterizado porque se usa la composición de recubrimiento según la invención. La composición de recubrimiento que se va a usar en el método según la invención comprende al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico y opcionalmente un plastificante, donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol. La composición de recubrimiento preferiblemente comprende además coloides protectores. Por lo tanto, en una primera realización, la presente invención se refiere a un método para recubrir un queso, donde que comprende aplicar una composición de recubrimiento a una superficie de un queso, en donde la composición de recubrimiento comprende al menos un 5% en peso de ácido poliláctico, opcionalmente un plastificante donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol. La composición de recubrimiento preferiblemente según la invención se define más adelante. El queso que se va a recubrir con el método según la invención es preferiblemente un queso duro o semiduro, más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en gouda, edam, maasdam, tilsit, emmental, gruyere y parmesano.

50 [0010] Típicamente, el queso que se va a someter al método según la invención es queso verde, es decir, el recubrimiento se aplica después de la fabricación del queso pero antes de su maduración. La fabricación de queso verde es común en la técnica y usualmente involucra la coagulación de proteínas de caseína de un precursor de queso, generalmente leche o leche de queso, para obtener cuajada, y luego cortar, escurrir, escaldar, prensar, moldear y salar la cuajada, para obtener queso verde. En una realización, el método según la invención incluye la fabricación de queso verde a partir del precursor de queso. El método según la invención, por lo tanto, comprende preferiblemente coagular proteínas de caseína de un precursor de queso, generalmente leche o leche de queso, para obtener cuajada, y luego cortar, escurrir, escaldar, prensar, moldear y salar la cuajada, para obtener queso verde, y posteriormente aplicar la composición de recubrimiento según la invención al queso verde.

60 [0011] El método para recubrir un queso implica aplicar la composición de recubrimiento a una superficie del queso. Aunque se prefiere que toda la superficie del queso esté recubierta en el método según la invención, la invención también abarca el recubrimiento parcial de la superficie del queso. También es posible recubrir diferentes partes del queso en diferentes momentos, para finalmente recubrir toda la superficie del queso, p. ej., la primera mitad y después de un período de secado la segunda mitad, como se explica más adelante.

65 [0012] Se prefiere que el queso recubierto se seque posteriormente. La aplicación de composiciones de recubrimiento y secado posterior es conocida en la técnica, y puede realizarse por cualquier medio conocido en la técnica. El secado se combina convenientemente con la maduración del queso. Durante la maduración, el queso

se almacena durante cierto periodo de tiempo, generalmente al menos 24 días y hasta 3 meses o más, por ejemplo, hasta 6 meses, hasta 1 año o incluso hasta 2 años. Durante la maduración, el queso a menudo se almacena en un ambiente con temperatura y humedad relativa controladas. La duración de la maduración, la temperatura óptima y la humedad relativa pueden variar entre los diferentes tipos de queso, como saben los expertos. Como es común en la técnica, el secado del queso recubierto se realiza convenientemente en las condiciones óptimas para la maduración, por ejemplo, integrando el secado en la maduración. El secado y la maduración pueden ocurrir preferiblemente a una temperatura de 0 a 25 °C, como la «maduración en frío» a una temperatura de 0 a 15 °C, preferiblemente de 10 a 15 °C, o «maduración en caliente» a una temperatura de 15 - 25 °C, preferiblemente 17 - 23 °C. Durante el secado, la humedad relativa es preferiblemente del 60 al 99 %, más preferiblemente del 75 al 95 %, lo más preferible del 80 al 90 %. El secado/maduración del queso puede comprender condiciones variables. Durante el periodo de maduración, la composición de recubrimiento según la invención se puede aplicar varias veces sobre la superficie del queso. En una realización, la superficie expuesta (mitad superior) del queso se recubre con la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención, después de lo cual la composición de recubrimiento se deja secar, preferiblemente durante un período de 12 h - 2 semanas, más preferiblemente 24 h - 1 semana. Después del periodo de secado, el queso se gira y la parte del queso entonces expuesta y aún sin recubrir se recubre posteriormente y se deja secar. Esta secuencia de pasos se repite hasta que el queso alcance la edad deseada, preferiblemente de al menos 24 días, más preferiblemente al menos 4 semanas, y preferiblemente hasta 2 años, más preferiblemente hasta 1 año. Durante el periodo de maduración, un queso puede recibir de 2 a 48 tratamientos por medio lado, preferiblemente de 5 a 36 tratamientos, más preferiblemente de 8 a 24 tratamientos.

Composición de recubrimiento

[0013] En un aspecto, la presente invención se refiere a una composición de recubrimiento. En el contexto de la presente invención, el término «composición de recubrimiento» significa una composición de recubrimiento de alimentario. En una realización preferida, la presente composición de recubrimiento es una composición de recubrimiento alimentario que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en una composición de recubrimiento de nueces, una composición de recubrimiento de fruta, una composición de recubrimiento de salchichas y una composición de recubrimiento de quesos. En una realización, la composición de recubrimiento es una composición adecuada para recubrir alimentos, preferiblemente una composición adecuada para recubrir uno o más alimentos seleccionados del grupo que consiste en nueces, frutas, salchichas y queso. En una realización, la composición de recubrimiento es una composición adecuada para recubrir queso. En una realización, la composición de recubrimiento es una composición para recubrimiento de quesos. La composición de recubrimiento también puede denominarse composición para recubrimiento de quesos. La composición de recubrimiento según la invención se usa preferiblemente en el método según la invención. La invención también se refiere a la composición de recubrimiento *per se* y al uso de la composición de recubrimiento según la invención para recubrir un producto alimenticio, preferiblemente un queso, más preferiblemente un queso verde. Cuando se menciona «composición para recubrimiento de quesos» o «composición de recubrimiento», también se refiere a la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención. La composición de recubrimiento, según la invención típicamente comprende (a) al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico con un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol, (b) preferiblemente coloides protectores y (c) opcionalmente un plastificante dispersado en una fase acuosa. En una forma de realización, la invención se refiere a una composición de recubrimiento que comprende: (a) al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico con un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol, (b) preferiblemente coloides protectores y (c) opcionalmente un plastificante dispersado en una fase acuosa. Donde la composición de recubrimiento también puede referirse a una composición de recubrimiento acuosa o composición de recubrimiento para quesos acuosa. La composición de recubrimiento contiene típicamente una fase acuosa que contiene agua, opcionalmente con aditivos adecuados, como se define a continuación, disueltos o dispersos en ella y material polimérico que contiene el ácido poliláctico y opcionalmente otros polímeros y/o aditivos adecuados como se define a continuación.

[0014] La composición de recubrimiento según la invención comprende ácido poliláctico que tiene una cierta distribución de peso molecular, donde el peso molecular medio del ácido poliláctico no es demasiado alto. La distribución de peso molecular del ácido poliláctico según la invención se puede definir usando el peso molecular calculado según el promedio de número (M_n), el peso molecular calculado según el promedio de peso (M_w) y/o definiendo la cantidad de ácido poliláctico que tiene un cierto peso molecular (MW). Preferiblemente, la distribución de peso molecular se define por al menos el M_n , más preferiblemente por el M_n y el MW. Así, la composición de recubrimiento según la invención comprende ácido poliláctico que tiene un peso molecular calculado según el promedio de número (M_n) de como mucho 50000 g/mol, preferiblemente como mucho 45000 g/mol, más preferiblemente como mucho 30000 g/mol, más preferiblemente como mucho 25000 g/mol o incluso como mucho 15000 g/mol. El M_n es típicamente al menos 1000 g/mol, preferiblemente al menos 3000 g/mol, más preferiblemente al menos 5000 g/mol, más preferiblemente al menos 10000 g/mol. Así, el M_n del ácido poliláctico según la invención es al menos 50000 g/mol, preferiblemente 1000 - 45000 g/mol, más preferiblemente 3000 - 30000 g/mol, incluso más preferiblemente 5000 - 25000 g/mol o incluso 10000 - 25000 g/mol, más preferiblemente 10000 - 15000 g/mol. Adicionalmente o alternativamente, el peso molecular calculado según el promedio de peso (M_w) del ácido poliláctico es preferiblemente como mucho 100000 g/mol, preferiblemente 1000 - 75000 g/mol, más

preferiblemente 2000 - 50000 g/mol, más preferiblemente 3000 - 40000 g/mol. Así en una forma de realización, la composición de recubrimiento según la invención comprende ácido poliláctico que tiene un peso molecular calculado según el promedio de número (M_n) de como mucho 50000 g/mol y un peso molecular calculado según el promedio de peso (M_w) de como mucho 100000 g/mol. En una forma de realización, la composición de recubrimiento según la invención comprende ácido poliláctico que tiene un peso molecular calculado según el promedio de número (M_n) en el rango de 1000 - 45000 g/mol, más preferiblemente 3000 - 30000 g/mol, incluso más preferiblemente 5000 - 25000 g/mol y un peso molecular calculado según el promedio de peso (M_w) en el rango de 1000 - 75000 g/mol, más preferiblemente 2000 - 50000 g/mol, más preferiblemente 3000 - 40000 g/mol. Los inventores sorprendentemente descubrieron que el ácido poliláctico que tiene tal M_n , y/o M_w , proporcionan propiedades excelentes a la composición de recubrimiento, mientras el ácido poliláctico con un superior M_n , y/o M_w , se realiza peor en este aspecto. En particular, la estabilidad de las dispersiones fue negativamente afectada cuando el ácido poliláctico con un M_n por encima de 50000 g/mol fue usado, mientras las propiedades mecánicas fueron sorprendentemente ya aceptables a un M_n inferior a 50000 g/mol. Aunque se podría realizar una dispersión estable de un ácido poliláctico con un M_n por encima de 50000 g/mol, la dispersión resultante tenía propiedades filmógenas pobres bajo el almacenamiento de queso y/o condiciones de maduración típicas.

[0015] Ya que el peso molecular del ácido láctico según la invención es importante, la fracción de ácido poliláctico anterior definida en cuanto a M_n , y/o M_w podría adicionalmente o alternativamente ser definida como que contiene al menos 60 % en peso, preferiblemente al menos 75 % en peso, más preferiblemente al menos 85 % en peso, ácido poliláctico que tiene un peso molecular (M_w) de al menos 100000 g/mol, preferiblemente al menos 50000 g/mol, más preferiblemente 1000 - 50000 g/mol, más preferiblemente 3000 - 50000 g/mol. Alternativamente o adicionalmente, el ácido poliláctico contiene al menos 30 % en peso, preferiblemente al menos 50 % en peso, ácido poliláctico que tiene un M_w de al menos 30000 g/mol, más preferiblemente en el rango de 1000 - 30000 g/mol, más preferiblemente 4000 - 30000 g/mol. Aquí, M_w y M_n se refieren a los pesos moleculares calculados según el promedio de número y peso de toda la fracción de ácido poliláctico comprendida en la composición de recubrimiento según la invención, mientras M_w se refiere a moléculas de polímero individuales.

[0016] Los valores para M_n y M_w y la cantidad de una fracción particular M_w se pueden determinar rutinariamente usando cromatografía de exclusión por tamaño (SEC). En el contexto de la presente invención, los experimentos SEC se realizaron en DMSO que comprende 0.05 M LiBr como eluyente a una proporción de 0.5 ml/min y los resultados fueron calibrados contra estándares de poli(metilo)metacrilato. El sistema fue equipado con las columnas PSS GRAM 100 Å y columnas PSS GRAM 3000 Å y detector de índice de refracción Waters 2414. La temperatura de las columnas se ajustó a 30 °C. Los resultados fueron interpretados por Waters Empower 2 software que convierte los datos brutos del detector de índice de refracción (expresado como salida de detector RI (voltaje) vs. tiempo) a curvas de distribución de peso molecular. El software calcula particularmente el área normalizada de peso de una parte [dwt/d(logM)] basada en el método descrito por Yaw y Fleming en "GPC Data Interpretation" en J. Appl. Polym. Sci., 1968, 12, 2111-2116. En el caso de que un polímero fuera insuficientemente soluble en DMSO, se usó tetrahidrofurano (THF) como eluyente alternativo. En caso de THF como eluyente, el sistema fue equipado con columnas Waters Styragel (HR4, HR3 y HR1) y el eluyente fue suministrado a una proporción de 0.6 ml/min. La temperatura de las columnas se estableció en 40 °C y los resultados se calcularon con respecto a los estándares de poliestireno. En el contexto de la invención, los valores para distribuciones M_n y M_w y MW se obtienen preferiblemente por SEC, más preferiblemente por el protocolo anterior SEC.

[0017] Sin estar limitado por ninguna teoría, se espera que aumentando el peso molecular del ácido poliláctico, preferiblemente definido como un M_n por encima de 50000 g/mol, aumenta la temperatura de fusión del mismo de forma no deseada, de tal manera que los polímeros ya no son fácilmente dispersables en procesos de dispersión de fusión acuosa y las composiciones de recubrimiento estables no pueden prepararse fácilmente. En particular, la viscosidad a la temperatura de operación debe ser lo suficientemente baja como para permitir la agitación del polímero fundido a la temperatura de operación, que convenientemente está en el rango de 50 a 170 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C. Además, las propiedades de formación de la película se ven afectadas negativamente. El ácido poliláctico tiene un M_n por encima de 50000 g/mol escasamente ejecutado en la formación de dispersión y formación de película. Por lo tanto, el ácido poliláctico preferiblemente tiene una temperatura de fusión tal que la agitación del polímero fundido, opcionalmente en presencia de agua, es posible a una temperatura en el intervalo de 50 a 170 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C. Típicamente, la viscosidad de una masa fundida del ácido poliláctico a la temperatura de operación, que convenientemente está en el rango de 50 a 170 °C, preferiblemente de 80 a 120 °C, debe ser como máximo de 100 Pa·s, preferiblemente en el rango de 1 - 50 Pa·s (medido en un viscosímetro Brookfield a 20 °C a una velocidad de corte de 100 s⁻¹). En una realización, la temperatura de fusión del ácido poliláctico es a lo sumo 170 °C, más preferiblemente 50 - 170 °C, lo más preferible 80 - 120 °C. Alternativamente o preferiblemente adicionalmente, el ácido poliláctico, preferiblemente en presencia del plastificante y otros componentes de recubrimiento (cuando están presentes en la composición de recubrimiento según la invención) y excluyendo cualquier cantidad de agua, preferiblemente comprende una temperatura de transición vítrea principal T_g en el intervalo de -10 a 50 °C, más preferiblemente de 5 a 37 °C, incluso más preferiblemente de 10 a 25 °C, aún más preferiblemente de 13 a 21 °C, lo más preferible de 14 a 19 °C. Tales valores para la T_g principal son óptimos, ya que se ha encontrado que valores más bajos conducen a recubrimientos pegajosos, mientras que valores más altos dan películas quebradizas. Los polímeros, especialmente los polímeros amorfos, que tienen una T_g principal de 14 - 19 °C, son especialmente adecuados

para hacer dispersiones estables aplicables a los quesos en condiciones industriales (típicamente 10 - 13 °C y aproximadamente del 83 - 88 % de humedad relativa). Además de una T_g principal, el ácido poliláctico puede tener una o más temperaturas de transición vítrea secundarias. La T_g se determina preferiblemente usando calorimetría diferencial de barrido. El método para determinar la T_g principal de un polímero que se va a incluir en la composición de recubrimiento según la invención se describe en DIN 53765, versión de marzo de 1994, con la siguiente modificación: las velocidades de calentamiento y enfriamiento se establecen en 10 K/min en lugar de en 20 K/min y el tamaño de la muestra oscila entre 5 - 10 mg. La película se seca completamente, preferiblemente a temperatura ambiente y sobre un desecante, inmediatamente antes de medir la T_g .

[0018] En el contexto de la presente invención, «ácido poliláctico» se refiere a un polímero que comprende unidades monoméricas de ácido láctico. El ácido poliláctico puede comprender unidades monoméricas de ácido D-láctico y/o ácido L-láctico, preferiblemente, el ácido poliláctico comprende unidades monoméricas de ácido D-láctico y ácido L-láctico. Los polímeros tanto del ácido D-láctico como del ácido L-láctico como unidades monoméricas se denominan ácido poli(DL)-láctico. En una realización preferida, la relación molar de unidades monoméricas del ácido D-láctico respecto del ácido L-láctico en el ácido poliláctico está en el intervalo de 80:20 - 20:80, preferiblemente 70:30 - 30:70, más preferiblemente 55:45 - 45:55, más preferiblemente la relación molar de unidades monoméricas de ácido D-láctico y ácido L-láctico en el ácido poliláctico es aproximadamente 1. En una forma de realización, el ácido poliláctico no es ácido poli-L-láctico, ácido poli-D-láctico o una mezcla de ácido poli-L-láctico y ácido poli-D-láctico. En este documento, «ácido poli-L-láctico» y «ácido poli-D-láctico» se refieren a ácido poliláctico que tiene, respectivamente, al menos el 90 % en moles de ácido L-láctico y al menos el 90 % en moles de ácido D-láctico como unidad monomérica. El ácido poliláctico que comprende ácido D-láctico sustancial y enantioméricamente puro o ácido L-láctico como unidad monomérica de ácido láctico dan lugar a polímeros cristalinos frágiles que son más difíciles de procesar, especialmente más difíciles de dispersar en una composición acuosa. Aunque tales polímeros cristalinos aún pueden ser dispersables, esto típicamente requiere temperaturas de operación superiores a la temperatura de fusión del ácido poliláctico. Por lo tanto, se prefiere en el contexto de la presente invención que el ácido poliláctico sea predominantemente amorfo y, por lo tanto, más fácilmente aplicable en las composiciones de recubrimiento según la invención. Los polímeros predominantemente amorfos, especialmente aquellos que tienen una T_g de 14 a 19 °C, son especialmente adecuados para hacer dispersiones estables aplicables a los quesos en condiciones industriales, como por ejemplo a 10 a 13 °C y aproximadamente 83 a 95 % de humedad relativa. El ácido poliláctico que se va a usar en la composición de recubrimiento según la invención preferiblemente no están terminalmente modificados, es decir, el ácido poliláctico contiene al menos un grupo terminal -COOH o una sal del mismo.

[0019] Otras unidades monoméricas, es decir, comonomeros, también pueden estar presentes además de las unidades monoméricas de ácido láctico dentro del ácido poliláctico. Asimismo, el polímero resultante es preferentemente predominantemente amorfo. Típicamente, las otras unidades monoméricas son como máximo un 50 % en moles de las unidades monoméricas que forman el ácido poliláctico, preferiblemente a lo sumo un 25 % en moles, lo más preferiblemente a lo sumo un 10 % en moles o incluso a lo sumo un 5 % en peso. El ácido poliláctico que comprende más del 5 % en moles o de unidades monoméricas adicionales, además de unidades monoméricas de ácido láctico puede referirse también como «copolímeros de ácido láctico». En una forma de realización especialmente preferida, el ácido poliláctico contiene casi exclusivamente unidades monoméricas de ácido láctico, es decir, al menos un 95 % en moles, preferiblemente al menos un 96 % en moles o incluso al menos un 97 % en moles, más preferiblemente aproximadamente un 100 % en moles de las unidades monoméricas son unidades monoméricas de ácido láctico. Dicho ácido láctico que contiene casi exclusivamente unidades monoméricas de ácido láctico también puede denominarse «homopolímeros de ácido láctico». En caso de que el ácido poliláctico sea o comprenda un homopolímero de ácido láctico, la composición de recubrimiento que contiene dicho ácido poliláctico preferiblemente comprende además un plastificante. En el caso de que estén presentes unidades monoméricas adicionales en el ácido poliláctico, estas están típicamente seleccionadas de ácidos hidroxicarboxílicos alifáticos, dioles alifáticos, ácidos dicarboxílicos alifáticos y mezclas de los mismos, preferiblemente de dioles alifáticos y/o ácidos dicarboxílicos alifáticos. El diol alifático es preferiblemente un diol C_{1-6} alifático, más preferiblemente un diol C_{2-4} alifático y lo más preferible seleccionado del grupo que consiste en 1,2-etanodiol, 1,3-propanodiol, 1,4-butanodiol, 1,2-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 2,3 -butanodiol y sus mezclas. El ácido dicarboxílico alifático es preferiblemente un ácido dicarboxílico C_{4-12} alifático, y más preferiblemente seleccionado del grupo que consiste en ácido succínico, ácido adípico, ácido sebácico, ácido azelaico, ácido n-dodecanodioico y mezclas de los mismos. Las composiciones de recubrimiento que comprenden tales copolímeros de ácido láctico no requieren la presencia de plastificantes y tales composiciones de recubrimiento son, por lo tanto, preferiblemente libres de añadidos, aunque la presencia de ácidos orgánicos se puede desear por otras razones. Así, en una forma de realización, la composición de recubrimiento que comprende un plastificante en el caso de ácido poliláctico es un homopolímero de ácido láctico y la composición de recubrimiento no comprende un plastificante añadido, opcionalmente diferente de ácidos orgánicos, en el caso de que el ácido poliláctico sea un copolímero de ácido láctico.

[0020] El ácido poliláctico puede prepararse por cualquier medio conocido en la técnica. El ácido poliláctico se prepara típicamente mediante polimerización por condensación de ácido láctico (policondensación), opcionalmente en presencia de comonomeros, o mediante polimerización por apertura de anillo de láctida. Preferiblemente, el ácido poliláctico que se va a usar en la composición de recubrimiento según la invención y el método según la

invención se puede obtener, preferiblemente, se obtiene mediante polimerización por condensación de ácido láctico. Se descubrió que el ácido poliláctico preparado mediante condensación de ácido láctico mejoraba aún más el rendimiento de la composición de recubrimiento. Sin estar limitado por una teoría, se espera que el enfoque de policondensación ofrezca ácido poliláctico con una distribución de peso molecular más amplia y, a menudo, un menor M_n en comparación con el enfoque de apertura de anillo, de modo que la fracción de menor peso molecular del ácido poliláctico formado a través de la policondensación actúa como plastificante, reduciendo así la T_g del ácido poliláctico. Dicha T_g reducida se espera que tenga un efecto beneficioso sobre el rendimiento de la composición de recubrimiento en términos de estabilidad de la dispersión y/o aplicabilidad sobre el queso. En otras palabras, como se descubrió sorprendentemente, los oligómeros del ácido láctico pueden funcionar eficazmente como plastificantes. En el contexto de esta invención, un oligómero de ácido láctico comprende 2 - 20 unidades monoméricas de ácido láctico. Por lo tanto, el ácido poliláctico se obtiene o se puede obtener preferiblemente mediante policondensación de ácido D-láctico y de ácido L-láctico, opcionalmente en presencia de otros comonomeros, en donde la relación molar de las unidades monoméricas de ácido D-láctico respecto a ácido L-láctico está en el rango de 80:20 - 20:80, preferiblemente 70:30 - 30:70, más preferiblemente 55:45 - 45:55, más preferiblemente la relación molar es de aproximadamente 1. Una ventaja adicional del enfoque de policondensación es que una mayor cantidad de ácido láctico residual puede permanecer en la composición, lo que es favorable en vistas de las propiedades conservantes.

[0021] Las composiciones de recubrimiento para quesos son típicamente dispersiones de un material polimérico en agua que preferiblemente comprenden aditivos adecuados. Por lo tanto, la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención es preferiblemente una dispersión que comprende una fase acuosa continua y partículas de un polímero dispersas en ella, en donde al menos parte de la fracción polimérica de la composición de recubrimiento según la invención es ácido poliláctico como se ha definido anteriormente y donde la dispersión comprende preferiblemente aditivos adecuados. Aunque se prefiere que toda la fracción polimérica consista en ácido poliláctico, también pueden estar presentes cantidades de polímeros adicionales, p. ej., a lo sumo un 70 % en peso, preferiblemente a lo sumo un 50 % en peso, más preferiblemente a lo sumo un 35 % en peso, incluso más preferiblemente a lo sumo un 25 % en peso o lo más preferible a lo sumo un 10 % en peso de polímeros adicionales. En una realización, menos del 50 % en peso del polímero comprendido por la composición según la invención es un polihidroxialcanoato; más preferiblemente, la composición de acuerdo con la invención no contiene un polihidroxialcanoato. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención comprende uno o más polímeros adicionales seleccionados del grupo que consiste en (co)polímero de poli(vinil éster), (co)polímero de poli(acrilato) y (co)polímero de poli(metacrilato), más preferiblemente (co)polímero de poli(vinil éster). En particular, una composición de recubrimiento puede proporcionarse beneficiosamente como una mezcla que comprende del 30 al 70 % en peso de un (co)polímero de poli(vinil éster) y del 70 al 30 % en peso de un ácido poliláctico como se ha definido anteriormente, respecto al peso total del material polimérico presente en la composición de recubrimiento.

[0022] La composición de recubrimiento según la invención comprende típicamente ácido poliláctico en una cantidad tal que tras la hidrólisis completa de los polímeros, la composición comprende al menos un 5 % en peso, preferiblemente un 10 - 70 % en peso, más preferiblemente un 20 - 60 % en peso, lo más preferiblemente un 25 - 50 % en peso de ácido láctico, respecto al peso total de la composición. El experto aprecia cómo determinar la cantidad preferida de ácido poliláctico, p. ej., dependiendo del contenido de ácido láctico de los mismos. Preferiblemente, la composición de recubrimiento según la invención comprende típicamente al menos un 5 % en peso, preferiblemente un 10 - 70 % en peso, más preferiblemente un 20 - 60 % en peso, lo más preferible un 25 - 50 % en peso de ácido poliláctico, respecto al peso total de la composición.

[0023] La composición de recubrimiento según la invención puede comprender además aditivos adecuados. El término «aditivos adecuados» se refiere a aditivos que son conocidos en la técnica por ser adecuados en composiciones de recubrimiento, en particular en composiciones de recubrimiento para quesos, e incluye plastificantes, reguladores de pH, agentes espesantes, auxiliares de desespumado, agentes de dispersión o emulsionantes, colorantes, conservantes, antioxidantes. En una realización preferida, la composición de recubrimiento según la invención comprende uno o más aditivos seleccionados de plastificantes, reguladores de pH, auxiliares espesantes, auxiliares de desespumado, auxiliares de dispersión o emulsionantes, colorantes, conservantes, antioxidantes y mezclas de los mismos. Se prefiere especialmente que la composición de recubrimiento no contenga una cera en una cantidad que exceda el contenido total de polímero comprendido por la composición, o incluso más preferiblemente, que la composición de recubrimiento no contenga una cera. En una realización, especialmente si la composición de recubrimiento comprende homopolímeros de ácido láctico, la composición de recubrimiento según la invención comprende un plastificante. La composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende preferiblemente un plastificante, más preferiblemente un 0.1 - 15 % en peso de plastificante, con respecto al peso del ácido poliláctico. El contenido combinado de plastificante y ácido poliláctico asciende preferiblemente a un 20 - 70 % en peso. Por lo tanto, en una realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende un 20 - 70 % en peso, preferiblemente un 30 - 50 % en peso, más preferiblemente un 35 - 45 % en peso del contenido combinado de ácido poliláctico y plastificante, en relación con el peso total de la composición de recubrimiento. En una realización especialmente preferida, la composición de recubrimiento según la invención consiste en el ácido

poliláctico como se ha definido en este documento anteriormente, incluyendo oligómeros y monómeros de ácido láctico, dispersados en una fase acuosa y opcionalmente uno o más polímeros adicionales seleccionados del grupo que consiste en (co)polímero de poli(vinil éster), un (co)polímero de poli(acrilato) y un (co)polímero de poli(metacrilato) y opcionalmente uno o más de los aditivos adecuados tal como se definen en el presente documento.

[0024] Se sabe que el uso de plastificantes en composiciones de recubrimiento, en particular, en composiciones de recubrimiento para quesos depende de las características del polímero. El experto aprecia cuándo usar plastificantes o no, dependiendo de la T_g del polímero y las características de la composición de recubrimiento. Esta es una práctica común para el experto en el campo de la fabricación de queso. Dependiendo de la composición exacta de la fracción de polímero de ácido láctico, un plastificante puede ser o no necesario. Por ejemplo, cuando la fracción de ácido poliláctico comprende una cantidad sustancial de oligómeros de cadena pequeña, por lo tanto oligómeros que comprenden de 2 a 20 unidades monoméricas, el uso de otros plastificantes no es necesario, ya que estas pequeñas moléculas pueden actuar como plastificantes en sí mismas. Además, el uso de plastificantes generalmente no es necesario si se usan copolímeros de ácido láctico. Alternativamente, en el caso de que esté presente una cantidad relativamente pequeña de polímeros de ácido láctico oligoméricos («cadena corta») en la fracción de ácido poliláctico, la presencia de un plastificante puede ser deseable para que la composición de recubrimiento tenga buenas propiedades de formación de películas y/o para proporcionar una viscosidad de fusión adecuada. Se puede utilizar cualquier plastificante conocido en la técnica como adecuado en composiciones de recubrimiento, en particular en composiciones de recubrimiento para quesos, por ejemplo, los mencionados en el Reglamento (UE) n.º 10/2011 de la Comisión de 14 de enero de 2011. La persona experta encuentra orientación adicional en US 2011/0237710, para la selección de plastificantes que sean compatibles con el ácido poliláctico.

[0025] Los plastificantes que son especialmente adecuados para usarse en la composición de recubrimiento según la invención se seleccionan preferiblemente de plastificantes de molécula pequeña y plastificantes poliméricos. Por lo tanto, en una realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende un plastificante seleccionado de plastificantes de molécula pequeña y plastificantes poliméricos. Los plastificantes de molécula pequeña que se van a usar en la composición de recubrimiento de acuerdo con la invención se seleccionan preferiblemente de ésteres orgánicos, preferiblemente tales como ésteres lácticos, ésteres de glicerol y ésteres de citrato, y ácidos orgánicos. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende un plastificante de molécula pequeña seleccionado de ésteres lácticos, ésteres de glicerol, ésteres de citrato y ácidos orgánicos. Los ésteres orgánicos adecuados incluyen ésteres de alcoholes C_1 - C_5 alifáticos mono o polihídricos con ácidos orgánicos C_1 - C_5 alifáticos o hidroxiácidos C_1 - C_5 alifáticos. Para mayor claridad, un alcohol C_1 significa metanol, un ácido orgánico C_1 significa ácido fórmico, etc. Además, C_3 comprende n-propilo e i-propilo, C_4 comprende n-butilo, sec-butilo, i-butilo y terc-butilo; y C_5 comprende n-pentilo, sec-pentilo, terc-pentilo, isopentilo y neopentilo. Cualquier grupo hidroxilo puede estar presente además en los restos de alquilo en cualquier posición. Un hidroxiácido C_3 se refiere preferiblemente al ácido láctico. Los ésteres lácticos incluyen ácido láctico oligomérico, que comprende típicamente 2 - 20, más preferiblemente 3 - 10 unidades monoméricas, así como ésteres alquílicos C_1 - C_5 de ácido láctico (por ejemplo, ésteres metílicos, etílicos, n - propílicos o isopropílicos del ácido láctico). Los ésteres de glicerol incluyen ésteres de ácidos orgánicos de glicerol, preferiblemente ésteres de ácidos orgánicos C_1 - C_5 de glicerol, más preferiblemente un éster de acetato de glicerol. En este documento, el éster de glicerol puede comprender un monoglicérido, un diglicérido o un triglicérido o una mezcla de los mismos. El éster de glicerol comprende preferiblemente un monoglicérido. Se seleccionan plastificantes de tipo éster orgánicos prederidos adicionales de triacetina (triacetato de glicerina), acetem (éster de ácido acético de monoglicérido, comercialmente disponible de Danisco) y Soft n Safe (éster de ácido acético de monoglicérido de aceite de ricino, comercialmente disponible de Danisco). Los ácidos orgánicos son generalmente adecuados como plastificante, ya que estos generalmente aumentan las propiedades antimicrobianas de la composición de recubrimiento. Los ácidos orgánicos adecuados incluyen ácidos orgánicos C_1 - C_5 , tales como ácido acético, ácido propiónico y ácido (iso)butírico. Un ácido orgánico especialmente preferido para usar como plastificante es el ácido propiónico porque mejora las propiedades antifúngicas de la composición de recubrimiento. También se pueden usar mezclas de plastificantes en la composición de recubrimiento según la invención. Una mezcla preferida de plastificantes es una combinación de un ácido orgánico C_1 - C_5 con cualquiera de los ésteres orgánicos anteriores, como un éster de ácido láctico, glicerol o citrato. Más preferiblemente, se usa un éster de ácido acético de monoglicérido como plastificante, opcionalmente en combinación con un ácido orgánico C_1 - C_5 tal como el ácido propiónico.

[0026] Los plastificantes poliméricos son polímeros con una baja T_g , que son capaces de bajar la T_g del ácido poliláctico que se aplica de acuerdo con el método según la presente invención y se incluyen en la composición de recubrimiento según la presente invención. Una ventaja del uso de plastificantes poliméricos es que no migran de manera sustancial al queso durante su secado/maduración. Se sabe que los copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVA) que tienen un alto contenido de acetato de vinilo se mezclan bien con ácido poliláctico (ver Ma et al., Eur. Polym J. 2012, 48, 146-154), al igual que el adipato de polietileno (PEA) (ver Okamoto et al., Eur. Polym J. 2009, 45, 2304-2312). También se ha descubierto que el polietilenglicol o el polipropilenglicol (PEG o PPG, respectivamente) son plastificantes poliméricos adecuados para ácido poliláctico. Por lo tanto, el plastificante

polimérico se selecciona preferiblemente de EVA, PEA, PEG y PPG, más preferiblemente el plastificante polimérico es EVA o PEA, más preferiblemente EVA. En caso de que el plastificante polimérico sea EVA, el contenido de acetato de vinilo está preferiblemente en el intervalo del 70 al 95 % en moles, más preferiblemente del 75 al 93 % en moles, lo más preferible del 80 al 90 % en moles.

5

[0027] En una realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende uno o más componentes adicionales seleccionados de coloides protectores, emulsionantes, colorantes, conservantes y antioxidantes. En una realización preferida, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende además un coloide protector. Un coloide protector también se conoce como adyuvante de dispersión, y facilita la formación de la dispersión polimérica en un proceso de polimerización en emulsión. El coloide protector es preferiblemente un polímero soluble en agua, más preferiblemente un polímero soluble en agua de alcohol vinílico, de vinil pirrolidona, de etilenglicol o de propilenglicol, más preferiblemente el coloide protector es un alcohol polivinílico. Se prefiere que la composición de recubrimiento comprenda un coloide protector, más preferiblemente un 1 - 30 % en peso, incluso más preferiblemente un 3 - 20 % en peso, lo más preferible un 5 - 13% en peso de coloides protectores, respecto al peso sólido total de la composición de recubrimiento. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención comprende un emulsionante. En una realización, el emulsionante es preferiblemente un surfactante. En una realización, el surfactante se selecciona del grupo que consiste en un sulfato de alquilo C₅-C₂₅ metálico (especialmente dodecil sulfato de sodio), un sulfato de alcohol oleílico y un etoxilato de alcohol oleílico. En una realización, la composición de recubrimiento comprende a lo sumo un emulsionante como se define en este documento, típicamente la composición de recubrimiento comprende un emulsionante.

10

15

20

25

[0028] La composición de recubrimiento puede comprender además colorantes, conservantes y/o antioxidantes. Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende un colorante, más preferiblemente un colorante seleccionado de caroteno, annatto y mezclas de los mismos. Los conservantes preferidos para usar en la composición de recubrimiento según la invención incluyen fungicidas, si bien la necesidad por lo tanto generalmente se reducirá en comparación con composiciones convencionales de recubrimiento basadas (co)polímero de emulsión, en vistas del carácter conservante intrínseco del ácido poli(láctico). Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende un conservante, más preferiblemente, un conservante seleccionado de ácido acético o una sal del mismo, ácido propiónico o una sal del mismo, natamicina o una mezcla de los mismos. A este respecto, se observa que los ácidos orgánicos pueden tener la función de plastificante y de conservante al mismo tiempo. Los antioxidantes adecuados son conocidos en la técnica e incluyen ácido ascórbico y tocoferol. Preferiblemente, el contenido total de colorantes, conservantes, plastificantes y/o antioxidantes presentes en la composición de recubrimiento está en el intervalo del 0.1 al 5 % en peso, respecto al peso total de la composición de recubrimiento.

30

35

40

[0029] El uso de ácido poliláctico como en la composición de recubrimiento según la invención o en la composición de recubrimiento que se aplica en el método según la invención puede proporcionar un conservante característico intrínseco a la composición de recubrimiento. Las composiciones de recubrimiento convencionales usualmente contienen bacteriocinas o fuentes de las mismas o fungicidas u otros componentes, como las bacterias del ácido láctico, que evitan el crecimiento de microorganismos patógenos, incluidos los mohos, *Clostridia*, *Listeria*. Un ejemplo es el uso de bacterias viables de ácido láctico, como se describe en EP 2543246. Sin estar ligado a una teoría, se cree que la característica de conservante intrínseco de la composición de recubrimiento según la invención puede asociarse con pequeñas cantidades de ácido láctico monomérico y/u oligómeros del mismo, y/o con las propias moléculas de ácido poliláctico. La característica de conservante intrínseco puede residir en los restos de ácido carboxílico (-COOH) que están presentes en el ácido láctico monomérico, así como en oligómeros y polímeros de los mismos (típicamente como grupo terminal). Dichos grupos de ácido carboxílico son capaces de disociarse en la base conjugada mediante la liberación de un protón y, por lo tanto, se puede considerar que forman colectivamente la concentración de ácido láctico no disociada dentro de la composición de recubrimiento. Así, en una forma de realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se aplica en el método según la invención no comprende una bacteriocina o una fuente añadida de una bacteriocina. En otra forma de realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se aplica en el método según la invención no comprende natamicina o un sorbato. En otra forma de realización, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se aplicará en el método según la invención no comprende una fuente añadida de bacterias de ácido láctico. En una forma de realización, la composición de recubrimiento comprende menos de bacterias de ácido láctico 10⁵ ufc por g de composición de recubrimiento, más preferiblemente menos del 10⁴ ufc/g, aún más preferiblemente menos del 10³ ufc/g o incluso menos del 10² ufc/g. En una forma de realización especialmente preferida, la composición de recubrimiento según la invención no comprende una bacteriocina o una fuente añadida de una bacteriocina y no comprende una fuente añadida de bacterias de ácido láctico.

45

50

55

60

65

[0030] Por lo tanto, en una realización preferida, la composición de recubrimiento según la invención comprende grupos de ácido carboxílico libre y/o carboxilato libre, preferiblemente grupos de ácido carboxílico libre, en una concentración total de 0.001 - 5 mol/l, preferiblemente en una concentración total de 0.01 - 3 mol/l, más

preferiblemente en una concentración total de 0.05 - 1 mol/l, lo más preferible en una concentración total de 0.1 - 0.5 mol/l, en donde la concentración de grupos de ácido carboxílico libre o de grupos carboxilato libre, respectivamente, se determina normalmente utilizando titulación. En una realización aún más preferida, la composición de recubrimiento según la invención comprende ácido láctico o sales del mismo en una concentración total de 0.001 - 5 mol/l, preferiblemente en una concentración total de 0.01 - 3 mol/l, más preferiblemente en una concentración total de 0.05 - 1 mol/l, lo más preferible en una concentración total de 0.1 - 0.5 mol/l. Más preferiblemente, la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se aplicará en el método según la invención comprende ácido láctico no disociado (HLac) en una concentración de al menos 0.01 mol/l, más preferiblemente en una concentración de al menos 0.05 mol/l. Una concentración típica de ácido láctico no disociado en la composición de recubrimiento está en el rango de 0.001-5 mol/l, preferiblemente en una concentración total de 0.01-3 mol/l, más preferiblemente en una concentración total de 0.05-1 mol/l, más preferiblemente en una concentración total de 0.1 - 0.5 mol/l. K.A. Presser et al. (Applied and Environmental Microbiology, 1997, 63, 2355-2360) han encontrado que una concentración de 10 mM de ácido láctico no disociado puede ser suficiente para inhibir el crecimiento de *E. coli* incluso a pH > 4.5. La concentración total de ácido láctico o sales del mismo (es decir, no disociado y disociado) fue de 0.025 mol/l o superior. El pH de la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención se puede ajustar de acuerdo con esto y está preferiblemente en el rango de 1.0 a 7.0, preferiblemente de 2.0 a 5.0. Por consiguiente, la composición de recubrimiento puede evitar el crecimiento de microorganismos no deseados durante el almacenamiento de la composición de recubrimiento y/o durante la maduración del queso sin la necesidad de componentes añadidos específicamente por esa razón.

[0031] La composición de recubrimiento también se puede identificar como «a base de agua». El pH de la composición de recubrimiento está preferiblemente en el rango de 1 a 7, más preferiblemente de 2.5 a 6.0, lo más preferible de 4.0 a 5.0. La composición de recubrimiento es generalmente ácida y puede tener un pH que es más bajo de lo que se suele desear, p. ej., un pH en el rango de 1 a 2. El experto apreciará que se puede agregar una pequeña cantidad de base, generalmente una solución acuosa de NaOH, a la dispersión para aumentar el pH al nivel deseado.

[0032] Se prefieren especialmente dos realizaciones diferentes de la composición de recubrimiento. En una realización, la composición de recubrimiento tiene un pH de entre 1 y 4.5, más preferiblemente de entre 2.5 y 4.0 y la composición de recubrimiento comprende menos de 50 ppm de natamicina (o preferiblemente carece de ella) y además comprende menos de 500 ppm de ácido sórbico o sales del mismo (o preferiblemente carece de ellos). La composición de recubrimiento comprende preferiblemente una concentración total de ácido láctico o sales del mismo de 0.01 a 3 mol/l, más preferiblemente una concentración total de 0.05 a 1 mol/l, lo más preferible una concentración total de 0.1 a 1 mol/l. La composición de recubrimiento puede comprender opcionalmente ácido propiónico y/o ácido acético o sales de los mismos. Dicha composición de recubrimiento tiene excelentes propiedades bacteriostáticas contra muchos patógenos tales como *E. coli* durante el almacenamiento debido a su bajo pH y a la presencia de ácido láctico. El bajo pH además tiene un efecto fungicida intrínseco contra muchos mohos y levaduras. El recubrimiento para quesos está, de manera ventajosa, esencialmente libre de los fungicidas artificiales sorbato y natamicina.

[0033] Otra composición de recubrimiento preferida tiene un pH de entre 4.0 y 7, más preferiblemente de entre 4.5 y 6.5 y comprende natamicina, preferiblemente a una concentración de 50 ppm o superior. Preferiblemente, la composición de recubrimiento comprende una concentración de ácido láctico no disociado o sales del mismo de 0.01 - 3 mol/l, más preferiblemente una concentración de 0.025 - 1 mol/l, lo más preferible una concentración total de 0.1 - 0.5 mol/l. La composición de recubrimiento puede comprender opcionalmente ácido propiónico y/o ácido acético o sales de los mismos. Esta composición de recubrimiento tiene una estabilidad de almacenamiento aceptable debido a la presencia de una cantidad mínima de ácido láctico no disociado y tiene buenas propiedades fungicidas sobre el queso.

[0034] Para la aplicación adecuada de la composición de recubrimiento sobre el queso, se prefiere que la composición de recubrimiento según la invención tenga una viscosidad Brookfield de a lo sumo 50 000 mPa.s, más preferiblemente a lo sumo 10 000 mPa.s, lo más preferible a lo sumo 5000 mPa.s, donde la viscosidad de Brookfield se determina de acuerdo con la norma ISO 2555. En este método, la viscosidad de la composición de recubrimiento se mide a 23 °C utilizando un viscosímetro Brookfield tipo LVDV-E operado a una velocidad de 30 rpm utilizando el husillo número 4. El medidor de viscosidad está nivelado y el husillo está unido al aparato. Luego, el husillo se sumerge en la muestra hasta la marca del husillo. La medición se inicia y el resultado se toma en estado estable o pasado un minuto. Preferiblemente, la viscosidad Brookfield de la composición de recubrimiento determinada de este modo está en el intervalo de 10 - 10 000 mPa.s, más preferiblemente en el intervalo de 100 - 5000 mPa.s, más preferiblemente en el intervalo de 500 - 5000 mPa.s. Se ha encontrado que las viscosidades más altas son más difíciles de producir en procesos de dispersión en estado fundido sin afectar negativamente a la estabilidad de las composiciones de recubrimiento. Preferiblemente, la composición de recubrimiento tiene una viscosidad Brookfield que es estable en el tiempo.

[0035] El contenido total de sólidos de la composición de recubrimiento según la invención es preferiblemente al menos un 5 % en peso, preferiblemente un 20 - 70 % en peso, más preferiblemente un 25 - 50 % en peso, lo más

preferiblemente 33 - 48 % en peso, respecto al peso total de la composición. En una realización, el contenido total de sólidos es menor que el 40 % en peso, típicamente menor que el 25 % en peso o incluso menor que el 20 % en peso. En este documento, el contenido sólido total se define como el peso total de la composición menos el peso total de agua. El contenido sólido total se determina preferiblemente en el momento en que la composición de recubrimiento se aplica sobre el queso en el método según la invención.

[0036] En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene caolina o calcio, en particular, no contiene ningún relleno. En el contexto de esta realización, el relleno es típicamente como se define en la JPH 0978494. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención contiene menos del 1.5 % en peso, más preferiblemente, menos del 1 % en peso de resina (o colofonia), en base al peso total del ácido poliláctico. Más preferiblemente, la composición de recubrimiento no contiene colofonia. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención contiene menos del 5 % en peso, más preferiblemente menos del 2 % en peso, más preferiblemente, ningún ácido abiético, basado en el peso total del ácido poliláctico. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene 1 - 40 % en peso de un plastificante tipo éter éster, basado en peso del ácido poliláctico. En el contexto de esta realización, el plastificante de tipo éter-éster es típicamente como se define en JP 2011/148888. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención contiene menos del 45 % en peso, más preferiblemente menos del 25 % en peso, más preferiblemente menos del 5 % en peso de poliéster uretano que tiene un M_n de 10^5 , basado en el peso total del ácido poliláctico. Más preferiblemente, la composición de recubrimiento no contiene poliéster uretano con un M_n de 10^5 . En una forma de realización, la composición de recubrimiento según la invención no está preparada por la formación de una mezcla el ácido poliláctico, plastificante, adyuvantes de dispersión y agua, calentando dicha mezcla para obtener una composición tipo pasta y diluyendo dicha composición tipo pasta en agua.

[0037] En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene a la vez (i) más de un 0.015 % en peso, preferiblemente más de un 0.01 % en peso de un emulsionante aniónico, respecto al peso total del ácido poliláctico y (ii) más de un 25 % en peso, preferiblemente más de un 10 % en peso de un emulsionante no iónico, respecto al peso total del emulsionante aniónico. Más preferiblemente, la composición de recubrimiento según la invención no contiene a la vez un emulsionante aniónico y un emulsionante no iónico, o en otras palabras, cuando un emulsionante aniónico está presente, preferiblemente el emulsionante no iónico está ausente y cuando un emulsionante iónico está presente, preferiblemente el emulsionante aniónico está ausente. En el contexto de esta realización, los términos «emulsionante aniónico» y «emulsionante no iónico» se interpretan normalmente como se define en JP 2004323640. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no se obtiene emulsionando el ácido poliláctico disueltos en un disolvente orgánico a una temperatura de 0 - 60 °C en presencia de un emulsionante aniónico y un emulsionante no iónico. En el contexto de esta realización, los términos «emulsionante aniónico» y «emulsionante no iónico» se interpretan normalmente como se define en JP 2004323640.

[0038] En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene a la vez (i) más de un 0.8 % en peso, preferiblemente más de un 0.5 % en peso de un agente surfactante de grupo de copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, y (ii) más de un 4 % en peso, preferiblemente más de un 3 % en peso de un amoniaco o una amina orgánica. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no se obtiene usando un disolvente orgánico, típicamente un disolvente orgánico anfífilico tal como tetrahidrofurano. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no se obtiene calentando una materia prima que comprende ácido poliláctico, del 1 - 30 % en peso de un agente surfactante del grupo de copolímero de bloque de polioxietileno-polioxipropileno, del 5 - 30 % en peso de amoniaco o una amina orgánica, disolvente orgánico anfífilico y agua y, posteriormente, mezclando la materia prima con el 1 - 50 % en peso de plastificante y retirando el disolvente orgánico anfífilico. Aquí, los valores de % en peso se basan en ácido poliláctico y la cantidad de disolvente orgánico anfífilico es típicamente del 5 al 40 % en peso, respecto al peso total del ácido poliláctico, surfactante, amina, disolvente orgánico, agua y plastificante. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene ácido poliláctico con un M_w de 140 000, una temperatura de transición vítrea de 57 - 59 °C, un punto de reblandecimiento de 107 °C y un contenido de ácido D-láctico del 9.7 % en moles.

[0039] En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene un ácido poliláctico que es ácido poli-L-láctico y/o ácido poli-D-láctico. En una realización, la composición de recubrimiento según la invención no contiene dos disolventes orgánicos distintos típicamente no dos disolventes orgánicos distintos que tengan (i) solubilidad limitada con respecto al agua y/o (ii) un punto de ebullición de 100 °C o más.

[0040] La composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención puede prepararse de acuerdo con cualquier medio conocido en la técnica. Adecuadamente, la composición se prepara o puede obtenerse mediante dispersión en estado fundido en presencia de coloides protectores, apropiadamente alcohol polivinílico, que actúa como adyuvantes de la dispersión. La dispersión en estado fundido ocurre típicamente mezclando el ácido poliláctico, opcionalmente un plastificante y los coloides protectores con agua a una temperatura que es suficientemente alta para fundir al menos parte del ácido poliláctico. En una realización, la temperatura aplicada la que se lleva a cabo la dispersión en estado fundido no supera los 150 °C, preferiblemente los 140 °C. La dispersión obtenida como tal comprende los coloides protectores, que de este modo terminan en la composición de recubrimiento de la invención. Aunque

estos coloides protectores son una excelente fuente de carbono para que crezcan microorganismos no deseados, la característica conservadora intrínseca de la composición de recubrimiento según la invención puede prevenir el crecimiento de microorganismos no deseados incluso cuando están presentes coloides protectores. Sin embargo, es aconsejable almacenar la dispersión a temperatura reducida, típicamente por debajo de 15 °C y por encima de las temperaturas de congelación. El proceso anterior, también conocido como dispersión en estado fundido y también denominado «dispersión acuosa en estado fundido», se conoce en la técnica, p. ej., por WO 98/029477. Alternativamente, el ácido poliláctico se puede dispersar en agua en presencia de un emulsionante, preferiblemente dodecil sulfato de sodio. Se prefiere la dispersión en estado fundido para la preparación de la composición de recubrimiento según la invención.

[0041] En una realización preferida, la composición de recubrimiento se trata posteriormente aplicando fuerzas de corte, preferiblemente usando un tratamiento con Ultra-Turrax, que es un método conocido en la técnica para reducir el tamaño de partícula de las dispersiones, en el que la dispersión se agita o se remueve vigorosamente durante un cierto período de tiempo. El tratamiento posterior con Ultra-Turrax se realiza preferentemente a una temperatura de 50 – 100 °C y una duración de 1 - 30 min. Las composiciones que contienen pequeñas partículas de ácido poliláctico son beneficiosas para la composición de recubrimiento según la invención, ya que las partículas pequeñas reducen la sedimentación del ácido poliláctico y, por lo tanto, aumentan la estabilidad de la composición de recubrimiento. Debe tenerse en cuenta que cierta sedimentación durante el almacenamiento no es perjudicial para la capacidad de uso de la composición de recubrimiento, ya que el sedimento se puede volver a dispersar fácilmente agitando la composición (por ejemplo, sacudiendo o removiendo) antes de la aplicación a la superficie de un queso.

[0042] Una ventaja adicional de la composición de recubrimiento según la invención es que no se necesitan hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y disolventes clorados para su preparación. Por lo tanto, se prefiere que no se utilicen hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y disolventes clorados en la preparación de la composición de recubrimiento según la invención. Asimismo, se prefiere que la composición de recubrimiento según la invención o la composición de recubrimiento que se va a aplicar en el método según la invención esté esencialmente libre de hidrocarburos aromáticos, hidrocarburos alifáticos y disolventes clorados. En una realización según la invención, la composición de recubrimiento no contiene ningún disolvente orgánico, preferiblemente la composición de recubrimiento no comprende ningún otro disolvente que no sea agua.

Queso recubierto

[0043] La presente invención también se refiere a un queso recubierto que puede obtenerse mediante el método según la invención, preferiblemente obtenido mediante el método según la invención.

[0044] El queso recubierto según la invención se caracteriza por un recubrimiento de una película seca que comprende ácido poliláctico tal como se definió anteriormente para la composición de recubrimiento. La película seca obtenida por el método según la invención tiene típicamente una T_g en el rango de 5 a 37 °C, más preferiblemente de 10 a 25 °C, incluso más preferiblemente de 13 a 21 °C, lo más preferible de 14 a 19 °C. La película seca también puede presentar una segunda T_g , preferiblemente de 10 °C o menos, y/o de 37 °C o más. La T_g (temperatura de transición vítrea) se determina preferiblemente usando calorimetría diferencial de barrido. El método para determinar la T_g de un polímero que se va a incluir en la composición de recubrimiento según la invención se describe en DIN 53765, versión de marzo de 1994, con la siguiente modificación: las velocidades de calentamiento y enfriamiento se establecen en 10 K/min en lugar de en 20 K/min y el tamaño de la muestra oscila entre 5 - 10 mg. La película se seca a 100 °C durante 1 hora inmediatamente antes de medir la T_g .

[0045] Además, la película seca típicamente tiene una deformación para una carga máxima en el rango del 50 al 500 % y/o una tensión para una carga máxima de 0.5 a 10 MPa (medida como la resistencia a la tracción (máquina de prueba Instron 1405, 50 mm/min, 23 °C, 50 % de humedad relativa) de las películas), más preferiblemente una tensión de 1 a 6 MPa para una carga máxima. Además, la película seca típicamente tiene una tasa de transmisión de vapor de agua en el rango de 30 - 1000 g/(m²·día) medida por el «método de la copa», en donde la película se extiende sobre una copa con agua y la copa cubierta de esta forma está situada en un ambiente de 23 °C y un 50 % de humedad relativa, y la evaporación (en g de agua por día por m²) de agua en este ambiente se determina pesando la copa. La WVTR se normaliza a un espesor de película de 300 µm.

Ejemplos

[0046] Los siguientes ejemplos están destinados a ilustrar la invención.

Ejemplo 1 - Formación de dispersión

[0047] Se prepararon cuatro lotes de homopolímeros de ácido poliláctico de peso molecular bajo (PLA1 y PLA2) por policondensación de ácido láctico racémico (ácido DL-láctico) de acuerdo con métodos conocidos. 1 kg de ácido DL-láctico y 0.45 g de octoato de estaño se pesaron en un reactor Juchheim a escala de banco. El flujo de nitrógeno se insertó en el reactor, y la temperatura se incrementó gradualmente hasta 180 °C mientras se destilaba

el agua de la mezcla de reacción. Una vez que se detuvo la formación de agua, se redujo la presión de reacción y se continuó la reacción durante la noche. Dos lotes de copolímeros de ácido poliláctico de lactida y PEG (PLA 5 – 6) se prepararon por polimerización de apertura de anillo de lactida racémica (DL-lactida). DL-lactida) y PEG 5000 se secaron al vacío durante la noche. Tolueno se secó con tamices moleculares. Para PLA6, 50 g de DL-lactida, 15 g de PEG5000 Y 14 mg de stannous octoate en 1.4 g de tolueno se añadieron en un reactor de vidrio. La polimerización fue conducida a 160 °C durante 4 h a una atmósfera de N₂. Las características de estos polímeros se dan en la tabla 1, así como para el polímero de referencia Ingeo 4060D (NatureWorks).

[0048] En comparación con el control Ingeo, mediante la disminución de M_n , así como introduciendo comonomeros lleva a una disminución deseada del T_g

Tabla 1: características del polímero

Entrada	Estructura	M_n (g/mol) ^[a]	T_g (°C) ^[b]
PLA1	Homopolímero PLA	11100	38
PLA2	Homopolímero PLA	9000	38
PLA3	Homopolímero PLA	9500	37
PLA4	Homopolímero PLA	7700	-
PLA5	Copolímero de PLA + 9 % en peso de PEG 5000	41000	30
PLA6	Copolímero de PLA + 23 % en peso de PEG 5000	-	-6
Ingeo	Homopolímero PLA	50600	58

[a] Determinado por SEC en DMSO, excepto para PLA5, que fue determinado en THF.
 [b] Medido según DIN 53765, versión de marzo de 1994, con la siguiente modificación: las velocidades de calentamiento y enfriamiento se establecen en 10 K/min en lugar de en 20 K/min y donde el tamaño de la muestra varía entre 5 y 10 mg.

[0049] Las dispersiones se prepararon con un método termo-mecánico como se describe en WO 98/029477 titulado: «Proceso para la preparación de dispersiones de polímeros» (solicitante: VTT). El polímero PLA, el plastificante (si corresponde) y/o el polímero adicional (si corresponde) se colocaron en un reactor de vidrio con un agitador mecánico. Los componentes se fundieron a una temperatura adecuada (entre 90 °C y 180 °C, consulte la tabla 2) hasta obtener una masa fundida homogénea. La temperatura de la masa fundida se ajustó a 90 - 120 °C, después de lo cual se añadió lentamente una solución de Mowiol 40-88 (alcohol polivinílico, PVOH) (10 % en peso) en condiciones de reflujo y agitación constante. El contenido final de Mowiol fue del 10 % en peso de la cantidad combinada de polímero + plastificante. En algún momento durante la adición de Mowiol/agua, se formó una dispersión con una fase acuosa continua y partículas poliméricas a escala micrométrica. El contenido de sólidos de la dispersión se ajustó al 40 % en peso. Las dispersiones preparadas D1 – D30 se enumeran en la tabla 2, junto con su estabilidad, pH y T_g (de la mayoría de las dispersiones, no todas han sido determinadas). T_g los valores se determinaron a partir de la masa fundida antes de la adición de agua/PVOH, de acuerdo con una versión modificada de DIN 53765 (ver tabla 1, nota al pie [b]).

[0050] Se formaron dispersiones estables con los lotes PLA1 -4 de ácido poliláctico con una variedad de plastificantes (o incluso sin plastificante), tanto plastificantes de molécula pequeña como plastificantes poliméricos, en diversas concentraciones. D3 y D20 fueron las únicas dispersiones estables formadas con el Ingeo de alto Mw. D3 contenía solo un 30 % en peso de Ingeo, mezclado con 70 % de PLA1 que bajó el M_n al nivel deseado. D20 no fue adecuado para la formación de película (ver ejemplo 2). El pH de todas las dispersiones preparadas era en general bajo, probablemente debido al ácido láctico (y/o oligómeros de ácido láctico) presentes en la dispersión. El glicerol y el ácido láurico fueron menos preferidos como plastificantes, ya que no causaron una reducción significativa de la T_g . Se observaron dos valores distintos de T_g para D12.

Tabla 2: Dispersiones preparadas

Entrada	Componentes ^[a]	Estab. ^[b]	T (°C) ^[c]	pH	T_g (°C)
D1	PLA1	Y	100	2.8	38
D2	PLA1 + 23 % triacetina	Y	100	2.3	-2
D3	PLA1/Ingeo (7/3) + 23 % de triacetina	Y	160	2.2	5
D4	PLA1 + 15 % triacetina	Y	90	2.26	11
D5	PLA1 + 10 % triacetina	Y	90	2.06	18
D6	PLA1 + 5 % triacetina	Y	90	2.1	27
D7	PLA2 + 23 % PA	Y	90	2.18	-4
D8	PLA2 + 10% PA	Y	110	2.12	
D9	PLA1 + 23 % acetem	Y	120	2.18	-7
D10	PLA1 + 10 % acetem	Y	120	2.16	16
D11	PLA4 + 10 % acetem ^[d]	Y	90		16
D12	PLA2 + 23 % soft-n-safe	Y	120	2.17	-5/14
D13	PLA2 + 10 % soft-n-safe	Y	120	2.17	15

D14	PLA4 + 10 % soft-n-safe ^[d]	Y	90		18
D15	PLA4 + 5 % PA + 5 % acetem ^[d]	Y	90		17
D16	PLA4 + 5 % PA + 5 % soft-n-safe ^[d]	Y	90		20
D17	PLA1 + 23 % cremophor	Y	100	2.4	
D18	PLA2 + 23 % glicerol	Y	90	2.5	34
D19	PLA2 + 23 % de ácido láurico	Y ^[e]	90	2.23	30
D20	Ingeo + 23 % cremophor	Y	180	3.2	29
D21	Ingeo + 23 % Brij O10	N	180		29
D22	Ingeo + 23 % triacetina	N	180		
D23	PLA2 + 23 % PEA	Y	90	2.3	13
D24	Ingeo + 23 % PEG6000	N	170		48
D25	Ingeo + 23 % PEG600	N	170		33
D26	Ingeo + 23 % PPG750	N	180		38
D29	PLA2/EVA89 (7/3)	Y	160	2.06	32
D30	PLA2/EVA80 (7/3)	Y	160	2.07	26

[a] El contenido total de ácido poliláctico es de hasta el 100 % en peso, el contenido de plastificante es % en peso respecto al contenido de ácido poliláctico. PA = ácido propiónico; PEA = adipato de polietileno; EVA = copolímero de etileno-acetato de vinilo (80 % o 89 % de monómeros de acetato de vinilo).

[b] Estabilidad de la dispersión: Y = Sí, estable; N = No, no es estable.

[c] Temperatura de fusión homogénea durante la preparación de la dispersión.

[d] Postratamiento con Ultra-Turrax durante 15 min a 90°C.

[e] La composición era una pasta al 40 % de sólido total, pero después de la dilución al 26 % de sólido total se formó una dispersión estable.

Ejemplo 2 - Formación de película

5 [0051] Las dispersiones D2 - D16, D20, D23, D29 y D30 obtenidas en el ejemplo 1 se sometieron a experimentos de formación de película, junto con las dispersiones de control C1 y C2. Las películas se extrajeron de las dispersiones (40 % en peso de contenido sólido) con un recubridor de barra de 500 µm. Las películas se secaron a temperatura ambiente durante la noche y la calidad de la película se verificó mediante microscopía óptica (40 aumentos). Además, se realizaron medidas de temperatura mínima de formación de película (MFFT) y se determinó la resistencia a la tracción (máquina de prueba Instron 1405, 50 mm/min, 23 °C, 50% de humedad relativa) de las películas. La tasa de transmisión de vapor de agua (WVTR) de las películas se determinó con el «método de la copa», en donde la película se extendió sobre una taza de 250 ml con 100 ml de agua, se selló herméticamente en el borde de la taza con una banda de goma y se colocó en una atmósfera controlada de 23 °C y 50 % de humedad relativa. La evaporación (en g de agua por 24 h por m²) de agua se determinó pesando la copa después de 5 y 9 días. El espesor de la película se midió en diez puntos de la película y se promedió, y la WVTR se normalizó a un espesor de película de 300 µm. Los resultados se muestran en la tabla 3, utilizando los mismos números que para las dispersiones en la tabla 2.

20 [0052] Sobre todo, la única dispersión estable de Ingeo no formó una película a temperatura ambiente, lo que proporciona un ácido poliláctico de alto Mw inapropiado en las composiciones de recubrimiento para quesos. La microscopía óptica reveló que el tamaño de partícula de la dispersión D20 fue mucho mayor que para las otras dispersiones sometidas a formación de película, que se prevé que es la razón del experimento de formación de película fallido.

25 [0053] Valores MFFT para D11 y D14 fueron excelentes, los cuales son 7 - 8 °C y 10 - 12 °C, lo que implica que las películas se forman incluso a temperaturas muy por debajo de la temperatura ambiente. Para D15 y D16, el MFFT ascendió a 12 °C y 13 °C respectivamente, lo cual – aunque ligeramente más alto - sigue siendo excelente para la formación de películas en un proceso industrial de recubrimiento para quesos. Las propiedades mecánicas (valores de tensión y deformación máximos) y WVTR son similares a las de los recubrimientos de queso basados en acetato de polivinilo convencionales, lo que indica que los recubrimientos de queso a base de ácido poliláctico según la presente invención son una alternativa excelente renovable y respetuosa con el medio ambiente a los recubrimientos basados en productos petroquímicos, como los recubrimientos de acetato de polivinilo. Notablemente, las películas basadas en ácido poliláctico tenían características comparables a las películas de control C1 - C2 basadas en PVA (ver tabla 3), que se prepararon de acuerdo con el mismo procedimiento descrito en los ejemplos 1 y 2.

35

Tabla 3: Películas preparadas

Entrada	Componentes	Película ^[a]	Tensión ^[b]	Deformación ^[c]	WVTR ^[d]
D2	PLA1 + 23 % triacetina	Y	1.2	170	124/128
D3	PLA1/Ingeo (7/3) + 15% de triacetina	Y	2.4	170	78/76
D4	PLA1 + 15 % triacetina	Y	1.9	360	62/54
D5	PLA1 + 10% triacetina	Y	1.8	420	50/45

D6	PLA1 + 5% triacetina	Y	4.6	240	
D7	PLA2 + 23 % PA	Y	1.8	290	
D8	PLA2 + 10% PA	Y	4	550	62/54
D9	PLA1 + 23 % acetem	Y	1.7	370	96/89
D10	PLA1 + 10% acetem	Y			75/75
D11	PLA4 + 10 % acetem	Y			
D12	PLA2 + 23 % soft-n-safe	Y	1.6	350	95/93
D13	PLA2 + 10 % soft-n-safe	Y	3.2	370	50/48
D14	PLA4 + 10 % soft-n-safe	Y			
D15	PLA4 + 5 % PA + 5 % acetem	Y			
D16	PLA4 + 5 % PA + 5 % soft-n-safe	Y			
D20	Ingeo + 23 % cremophor	N			
D23	PLA2 + 23 % PEA	Y	2	1.8	87/79
D29	PLA2/EVA89 (7/3)	Y	4.9	330	
D30	PLA2/EVA80 (7/3)	Y	4.6	450	60/53
C1	PVA-DBM	Y	4.7	310	179/179
C2	EVA	Y	1.3	330	189/196

[a] Formación de película a temperatura ambiente: Y = Sí; N = No.
 [b] Tensión carga máx. (MPa).
 [c] Deformación carga máx. (%)
 [d] Tasa de transmisión de vapor de agua (g/24 h.m² basada en película de 300 µm de espesor). Se dan los valores en el día 5 (izquierda) y el día 9 (derecha).

Ejemplo 3 – Degradación de ácido poliláctico

[0054] Se evaluó la degradación hidrolítica de ácido poliláctico en las dispersiones del ejemplo 1. Una película se formó y almacenó a temperatura ambiente a partir de dispersiones frescas, 2 - 4 días después de su preparación. La dispersión fue almacenada a 5 °C, y 2 - 4 semanas después de la preparación de la dispersión, el M_n del polímero en la dispersión envejecida se midió al igual que el M_n del polímero en la dispersión fresca (es decir, de la película) por SEC. Una tendencia general fue evidente que el M_n fue ligeramente reducido en la dispersión de película/fresca, en comparación con la dispersión envejecida, lo que indica que en la película a temperatura ambiente se produce ligeramente más degradación de ácido poliláctico luego en la dispersión a 5 °C. También, en todas las películas, el M_n fue ligeramente reducido (típicamente se observó un 10 - 20 % de reducción) en comparación con el M_n del polímero progenitor, lo que indica que de hecho la degradación del ácido poliláctico se produce lentamente a lo largo del tiempo.

Ejemplo 4 – Estudios de recubrimiento para quesos

[0055] Los estudios para recubrimiento de quesos se realizaron con cinco dispersiones. La dispersión se preparó de la misma manera que se describe en el ejemplo 1, pero a una escala mayor (es decir, en una escala de 1 kg frente a la escala de 100 ml del ejemplo 1).

- La dispersión 1 contenía un copolímero de ácido DL-láctico con un 10 % en moles de ácido adípico y un 10 % en moles de 1,2-propanodiol, preparado de la misma manera que los homopolímeros PLA1 - 4 (ejemplo 1), con la adición de los comonómeros. Este copolímero tenía un M_n de 7300 g/mol y una T_g de 8 °C. La dispersión 1 tenía un pH de 2.15 y un contenido sólido total de un 48 % en peso.
- La dispersión 2 contenía un copolímero de ácido DL-láctico con un 5 % en moles de ácido sebácico y un 5 % en moles de 1,2-propanodiol, preparado de la misma manera que los homopolímeros PLA1 - 4 (ejemplo 1), con la adición de los comonómeros. Este copolímero tenía un M_n de 6500 g/mol y un T_g de 11 °C. La dispersión 2 tenía un pH de 2.14 y un contenido sólido total de un 48 % en peso.
- La dispersión 3 contenía un homopolímero de ácido DL-láctico, preparado de la misma manera que los homopolímeros PLA1 - 4 (ejemplo 1) y un 10 % en peso de acetem, respecto al peso del ácido poliláctico. El polímero tenía un M_n de 5600 g/mol, un M_w de 9000 g/mol y la fusión tenía una T_g de 7 °C. La dispersión 3 tenía un pH de 2.12 y un contenido sólido total del 40 % en peso.
- La dispersión 4 contenía un homopolímero de ácido DL-láctico, preparado de la misma manera que los homopolímeros PLA1 - 4 (ejemplo 1), junto con un 5 % en peso de acetem y un 5 % en peso de ácido propiónico, ambos respecto al peso del ácido poliláctico. El polímero tenía un M_n de 5600 g/mol, un M_w de 9000 g/mol y la fusión tenía una T_g de 11 °C. La dispersión 4 tenía un pH de 2.18 y un contenido sólido total del 40 % en peso.
- La dispersión 5 contenía un homopolímero de ácido DL-láctico, preparado de la misma manera que los homopolímeros PLA1 - 4 (ejemplo 1). El polímero tenía un M_n de 8200 g/mol, un M_w de 13700 g/mol y una T_g de 40 °C. La dispersión 5 tenía un pH de 2.1 y un contenido sólido total de un 45 % en peso.

[0056] Las composiciones de recubrimiento para quesos se prepararon a partir de las dispersiones 1 a 5, mediante la adición de NaOH (5 N, ac.), Annatto (Annatto WS ex CSK Food Enrichment BV, 1.2 ml) y natamicina (1000 ppm) de acuerdo con la tabla 4. El pH, la viscosidad Brookfield (determinada según la norma ISO 2555), la T_g (determinada de acuerdo con la tabla 1, nota a pie de página [b]) y el contenido sólido total de las composiciones

de recubrimiento para quesos también se proporcionan en la tabla 4. La dispersión 5 se usó como una mezcla 30/70 (p/p) con un método convencional CeskaCoat® WL 01.1000.30 de CSK Food Enrichment BV, a base de poli(vinil acetato-co-dibutilmaleato). Un modelo de 5 kg de queso holandés, plano y cilíndrico, con un contenido de grasa en el contenido de materia sólida del 50 %, se saca del baño de salmuera y se recubre de la siguiente manera: Aproximadamente de 3 a 4 días después de la producción, unas horas después de salir de la salmuera, los quesos se colocaron en estantes de madera y, por aplicación manual (con una esponja), recibieron una capa fina de recubrimiento en la mitad superior del queso y en los lados. La cantidad de recubrimiento que se aplica en una ejecución varía (en promedio) entre 5 y 10 g (sobre el peso total de la composición de recubrimiento). El recubrimiento se deja secar durante uno a tres días, los quesos se colocan en los estantes y el procedimiento se repite hasta que los quesos alcancen una edad de 29 días después de la producción. Más precisamente, se dio la vuelta al queso y posteriormente se sometió a un recubrimiento de medio lado en los días 4, 7, 10, 13, 15, 17, 19, 22 y 25 después de la producción. Las condiciones de almacenamiento se controlaron a una temperatura de 13 ± 1 °C y a una humedad relativa del 88 ± 3 %.

[0057] El rendimiento de los recubrimientos se evaluó y los resultados se resumen en la tabla 5 y la figura 1, así como los de un recubrimiento para quesos de control, CeskaCoat® WL 01.1000.30. Se evaluaron el grado de adherencia al estante del recubrimiento durante el almacenamiento («sujeción»), el brillo del recubrimiento y el grado de los daños en los recubrimientos que se produjeron durante el almacenamiento. Además, se realizó una prueba de caída que implicaba dejar caer el queso (la base del cilindro de queso formando un ángulo de 90 grados con el suelo) al suelo desde una altura de 1 metro y el tipo de daño producido también se presenta en la tabla 5. La figura 1 muestra la deshidratación de los quesos durante el almacenamiento. Siempre se produce algo de deshidratación, pero preferiblemente se mantiene al mínimo. El peso del queso en el día 4 se usó como punto de partida, y la pérdida de peso durante el almacenamiento de los quesos recubiertos se muestra en la figura 1. Todos los recubrimientos se realizaron satisfactoriamente, en el sentido de que funcionaron igual de bien o, a veces, incluso mejor que el recubrimiento de control en al menos uno de los aspectos probados.

[0058] Como observación final, estas dispersiones formuladas que se prepararon a gran escala se agitaron preferiblemente antes de la aplicación en el queso por si hubiera ocurrido alguna sedimentación. Es probable que la estabilidad pueda mejorarse aumentando la cantidad de cizallamiento.

Tabla 4: Formulación y características de las composiciones de recubrimiento para quesos

Dispersión (peso)	NaOH (ml)	pH	Viscosidad (mPa.s)	ST (% en peso)	T _g (°C)
1 (594 g)	45	4.50	2100	45.5	8
2 (587 g)	50	4.44	1800	15.4	11
3 (589 g)	65	4.37	200	39.1	6
4 (580 g)	60	4.29	300	40.6	7
5 (589 g)	32	4.59	1100	40.3	15

Tabla 5: Resultados de los estudios de recubrimiento para quesos

Dispersión	Sujeción	Brillo	Daños	Prueba de caída
1	algo	bueno	alguno	sin grietas
2	algo	bueno	alguno	algunas grietas
3	no	razonable	no	pequeñas líneas
4	no	razonable	no	pequeñas líneas
5	no	malo	no	algunas grietas
Control	leve	bueno	alguno	algunas grietas

REIVINDICACIONES

- 5 1. Método para recubrir un queso, que comprende aplicar una composición de recubrimiento acuosa a la superficie de un queso, en donde la composición de recubrimiento comprende al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico dispersado en una fase acuosa, y opcionalmente un plastificante, donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol, donde el M_n se determina usando el método de cromatografía de exclusión por tamaño definido en la descripción.
- 10 2. Método según la reivindicación 1, en el que el ácido poliláctico es un polímero que comprende unidades monoméricas de ácido D-láctico y ácido L-láctico en una relación molar de ácido D-láctico respecto del ácido L-láctico en el rango de 80:20 - 20:80, preferiblemente 70:30 - 30:70, más preferiblemente 55:45 - 45:55.
- 15 3. Método según la reivindicación 1 o 2, en el que la composición de recubrimiento comprende un plastificante seleccionado de plastificantes de molécula pequeña y plastificantes poliméricos, preferiblemente un plastificante de molécula pequeña seleccionado de ésteres lácticos, ésteres de glicerol, ésteres de citrato y ácidos orgánicos.
- 20 4. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de recubrimiento comprende un 0.1 - 15 % en peso de plastificante, con respecto al peso del ácido poliláctico.
- 25 5. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la composición de recubrimiento comprende un 30 - 50 % en peso, preferiblemente un 35 - 45 % en peso, del contenido combinado de ácido poliláctico y plastificante, con respecto al peso total de la composición de recubrimiento.
- 30 6. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido poliláctico tiene un M_n de 1000 - 45000 g/mol, preferiblemente 5000 - 25000 g/mol.
- 35 7. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en peso (M_w) de al menos 100000 g/mol, preferiblemente 1000 - 75000 g/mol, más preferiblemente 3000 - 40000 g/mol.
- 40 8. Método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, donde la composición de recubrimiento no comprende una fuente añadida de bacterias de ácido láctico.
- 45 9. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de recubrimiento comprende también coloides protectores, preferiblemente en el que los coloides protectores comprenden un polímero soluble en agua, preferiblemente un polímero soluble en agua de alcohol vinílico, vinilpirrolidona, etilenglicol o propilenglicol.
- 50 10. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de recubrimiento comprende además un emulsionante, preferiblemente, un surfactante.
- 55 11. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de recubrimiento comprende además uno o más colorantes, preferiblemente seleccionados de caroteno y annatto.
- 60 12. Método según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que la composición de recubrimiento comprende además conservantes, preferiblemente seleccionados del grupo que consiste en natamicina, ácido acético y sales de los mismos y ácido propiónico y sales de los mismos.
13. Queso recubierto que se puede obtener por el método según cualquiera de las reivindicaciones anteriores.
14. Composición de recubrimiento alimentario, que comprende al menos un 5 % en peso de ácido poliláctico disperso en una fase acuosa, coloides protectores y opcionalmente un plastificante, donde además comprende un colorante y donde no contiene ningún relleno y donde no contiene poliéster uretano con un M_n de 10^5 , donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol, donde el M_n se determina usando el método de cromatografía de exclusión por tamaño definido en la descripción.
15. Uso de una composición de recubrimiento que comprende al menos el 5 % en peso de ácido poliláctico disperso en una fase acuosa, coloides protectores y opcionalmente un plastificante, donde el ácido poliláctico tiene un peso molecular ponderado en número (M_n) de al menos 50000 g/mol, para el recubrimiento de quesos, donde el M_n se determina usando el método de cromatografía de exclusión por tamaño definido en la descripción.