

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la Propiedad Intelectual Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional

WO 2015/189441 A1

(43) Fecha de publicación internacional

17 de diciembre de 2015 (17.12.2015) WIPO | PCT

(51) Clasificación Internacional de Patentes:

A23L 3/3418 (2006.01) B65D 81/26 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:

PCT/ES2014/070494

(22) Fecha de presentación internacional:

13 de junio de 2014 (13.06.2014)

(25) Idioma de presentación:

español

(26) Idioma de publicación:

español

(30) Datos relativos a la prioridad:

P201430908 13 de junio de 2014 (13.06.2014) ES

(71) Solicitantes: ITENE. INSTITUTO TECNOLOGICO DEL EMBALAJE, TRANSPORTE Y LOGISTICA [ES/ES]; c/ Albert Einstein, 1, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). UVE, S.A. [ES/ES]; Crtra. Zaragoza, Km.96,2, E-31500 Tudela (Navarra) (ES).

(72) Inventores: GALET DOMINGO, Ana Guadalupe; c/ Albert Einstein, 1, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). BELTRAN SANAHUJA, Ana; c/ Albert Einstein, 1, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). JOVANI ABRIL, María Rut; c/ Albert Einstein, 1, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). PRATS GARCIA, Luis; c/ Albert Einstein, 1, E-

46980 Paterna (Valencia) (ES). GUARDEÑO EXPOSITO, Luis Miguel; c/ Albert Einstein, 1, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). BERMUDEZ SALDAÑA, José María; c/ Albert Einstein, 1, E-46980 Paterna (Valencia) (ES).

(74) Mandatario: AZNÁREZ URBIETA, Pablo; Corazón de María, 6 - 4, E-28002 Madrid (ES).

(81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.

(84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG,

[Continúa en la página siguiente]

(54) Title: METHOD FOR PRESERVING PERISHABLE FRESH FOOD PRODUCTS IN A CONTAINER AND CONTAINER PROVIDED THEREFOR

(54) Título : PROCEDIMIENTO PARA LA CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS FRESCOS PEREcedEROS EN UN ENVASE Y ENVASE A TAL EFECTO

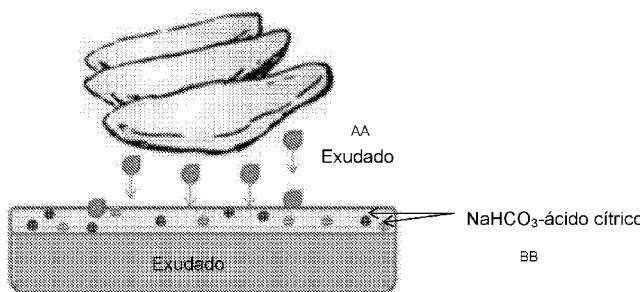
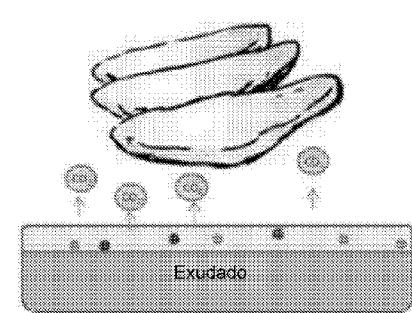


Fig. 1



(57) **Abstract:** The invention relates to a method for preserving fresh perishable food products, which is especially useful for meat and meat products, in a container, wherein the method does away with the need for adding a modified and/or protective atmosphere, the actual container generating said protective atmosphere from a chemical reaction for generating carbon dioxide which is initiated by the natural exudate of the packaged product and which extends over time, such as to effectively control the generation of gases inside the container and to avoid the build-up of exudate in contact with the food product inside said container. The invention also relates to a container for generating a protective atmosphere for the fresh perishable product packaged in accordance with the aforementioned method.

(57) **Resumen:** La invención se refiere a un procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos, de especial aplicación para carnes y derivados cárnicos, en un envase, donde el procedimiento elimina la necesidad de incorporar una atmósfera modificada y/o protectora, siendo el propio envase quien genera dicha atmósfera protectora a partir de una

[Continúa en la página siguiente]



CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

**Publicada:**

— *con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))*

---

reacción química de generación de dióxido de carbono que se inicia con el natural exudado del producto envasado y que se prolonga en el tiempo, de forma que se controla eficazmente la generación de gases en el interior del envase y se evita la acumulación de exudado en contacto con el alimento dentro de dicho envase. Es igualmente objeto de la invención un envase generador de una atmósfera protectora para el producto perecedero fresco envasado de acuerdo con el citado procedimiento.

**PROCEDIMIENTO PARA LA CONSERVACIÓN DE ALIMENTOS FRESCOS  
PEREcederos EN UN ENVASE Y ENVASE A TAL EFECTO**

La presente invención se refiere en general a un procedimiento para la  
5 conservación de alimentos frescos perecederos en un envase así como al envase  
que lleva a cabo tal procedimiento.

De forma más concreta, el objeto de la invención es un procedimiento de  
conservación de alimentos perecederos frescos, de especial aplicación para  
carnes y derivados cárnicos, en un envase, donde el procedimiento elimina la  
10 necesidad de incorporar una atmósfera modificada y/o protectora, siendo el propio  
envase quien genera dicha atmósfera protectora a partir de una reacción química  
de generación de dióxido de carbono que se inicia con el natural exudado del  
producto envasado y que se prolonga en el tiempo, de forma que se controla  
eficazmente la generación de gases en el interior del envase y se evita la  
15 acumulación de exudado en contacto con el alimento dentro de dicho envase. Es  
igualmente objeto de la invención un envase generador de una atmósfera  
protectora para el producto perecedero fresco envasado de acuerdo con el citado  
procedimiento.

La vida útil de la carne refrigerada envasada al aire es de unos 5-7 días  
20 aproximadamente, siendo los principales mecanismos de deterioro que afectan al  
tiempo de conservación el desarrollo de microorganismos, la oxidación de grasas  
y el cambio de color de la carne. Por ello, la técnica más comúnmente empleada  
para la conservación de este tipo de productos consiste en el empleo de  
atmósferas modificadas, con una composición aproximada del 20-70% de CO<sub>2</sub>,  
25 que ha demostrado ser un efectivo antibacteriano.

Por ejemplo, en el caso del envasado en atmósfera modificada de productos y  
derivados de ave, este proceso de envasado en atmósfera modificada presenta  
numerosas ventajas en comparación con los procesos de envasado  
convencionales en aire, entre otras permite alargar el tiempo de vida útil del  
30 alimento retrasando y/o evitando el desarrollo microbiano y el deterioro químico y  
enzimático responsables de tal deterioro durante el almacenamiento y

- comercialización; reduce la intensidad de otros tratamientos complementarios de conservación; mejora la optimización de la gestión de almacenes, ya que al tratarse de envases herméticamente cerrados se pueden almacenar distintos alimentos en el mismo recinto y permite una mejor presentación del alimento ya
- 5 que contribuye a proporcionar una imagen de frescura y de producto natural. Otros factores como la baja temperatura de almacenamiento y distintas composiciones de la atmósfera modificada del envase también son importantes para prolongar la vida útil del producto, reduciendo el crecimiento microbiano y favoreciendo la conservación de sus propiedades organolépticas.
- 10 Sin embargo, el envasado en atmósfera modificada también presenta una serie de inconvenientes, tales como una alta inversión inicial en equipos, elevados costes de mantenimiento y explotación, gasto de gases para la generación de la atmósfera modificada, necesidad de personal cualificado para el manejo de las máquinas, posibilidad de colapso de los envases, etc. Por otra parte, la carne
- 15 fresca envasada en atmósfera modificada puede sufrir problemas de exudado debido a niveles demasiado altos de CO<sub>2</sub> en el interior del envase. Este fenómeno de exudado es producido por la disolución excesiva de este gas en los tejidos, afectando negativamente a la textura y presentación del producto y contribuyendo además al desarrollo microbiano (Ioannis S. Arvanitoyannis & Alexandros Ch.
- 20 Stratakos, *Application of Modified Atmosphere Packaging and Active/Smart Technologies to Red Meat and Poultry: A Review*, Food Bioprocess Technol (2012) 5:1423–1446). Debido precisamente a esta disolución del CO<sub>2</sub> en los tejidos del producto, es necesario incorporar una dosis inicial elevada para asegurarse que continúa habiendo una concentración efectiva durante todo el
- 25 tiempo de vida útil del producto envasado.

Como alternativa a la atmósfera modificada, en el mercado existen algunos ejemplos de sistemas de envase activos emisores de CO<sub>2</sub> en forma de saquitos o etiquetas, que se usan solos o combinados con absorbedores de O<sub>2</sub>. Un ejemplo de emisor de CO<sub>2</sub> es el envase Verifrais® (fabricado por SARL Codimer, Paris, Francia) que se emplea principalmente para alargar la vida útil de carne y pescado fresco. Sin embargo, la presencia de estos dispositivos independientes, en el interior del envase, pueden presentar problemas de seguridad alimentaria en

caso de producirse una rotura accidental del saquito, requieren de una operación adicional en el proceso de envasado y generan cierto rechazo por parte del consumidor. De hecho, en la actualidad no se ha identificado ningún desarrollo comercial adecuado que incorpore el agente activo generador de CO<sub>2</sub> en el propio material de envase, sin necesidad de un elemento externo.

Por ejemplo, la WO/2013/180013, "Oxygen-generating/CO<sub>2</sub>-gas-absorbing agent composition, packaging for oxygen-generating/ CO<sub>2</sub>-gas-absorbing agent, and transportation method for live fish and shellfish", describe una composición preparada a partir de un componente generador de oxígeno y un absorbente de CO<sub>2</sub> que incluye un peróxido sólido, un catalizador de descomposición de peróxido y un carbonato de metal alcalino.

En el documento WO/2013/177352, "Method of rapid carbon dioxide absorption", se proporciona un método para absorber CO<sub>2</sub> que comprende proporcionar un envase que contiene un producto que libera CO<sub>2</sub>, disponer hidróxido de calcio en el envase y sellar éste.

La PCT/EP2013/057627, "Oxygen-releasing inserts" da a conocer un inserto liberador de oxígeno que permite controlar activamente el medio en el interior de un envase con el fin de mantener una composición gaseosa predeterminada, comprendiendo el inserto peróxido de hidrógeno.

La presente invención soluciona los problemas expuestos anteriormente proporcionando un procedimiento de conservación de productos frescos perecederos en un envase donde el propio envase constituye un sistema generador de CO<sub>2</sub> mediante la incorporación de activos generadores de CO<sub>2</sub> a partir de un recubrimiento presente en el envase y que se activa con el propio exudado del producto envasado.

En la presente descripción, los términos referidos a los "alimentos", productos alimenticios perecederos", "productos cárnicos o derivados cárnicos" se utilizan indistintamente en referencia al contenido del envase aquí descrito. Las definiciones correspondientes son aquellas publicadas en el Código Alimentario Español (Decreto 2484/1967, Última actualización, publicada el 15/02/1985, en vigor a partir del 16/02/1985).

Así, se consideran alimentos perecederos aquellos que, por sus características, exigen condiciones especiales de conservación en sus períodos de almacenamiento y transporte. Con la denominación genérica de carne se comprende la parte comestible de los músculos de los bóvidos, óvidos, suidos, 5 cápridos, équidos y camélidos sanos, sacrificados en condiciones higiénicas. Por extensión, se aplica también a la de los animales de corral, caza de pelo y pluma y mamíferos marinos.

Igualmente se considera la definición dada por dicho Código para los términos “envase”, esto es todo recipiente destinado a contener un alimento con la misión 10 específica de protegerlo de su deterioro, contaminación o adulteración, y “revestimiento”, la cubierta que íntimamente unida a alguno de los materiales los protege y conserva.

En un primer aspecto, la invención se refiere a un procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase, de especial aplicación para 15 carnes y derivados cárnicos, incluyendo el procedimiento:

- a) Proporcionar un envase que genera una atmósfera protectora a partir de una reacción no estequiométrica entre los agentes activos generadores de dióxido de carbono ácido cítrico y bicarbonato sódico, incorporados en forma de recubrimiento polimérico en el material constitutivo del envase;
  - 20 b) Disponer el producto perecedero fresco en el interior del envase;
  - c) Permitir el contacto entre el exudado generado por el producto envasado y el recubrimiento, impidiendo al mismo tiempo el retorno al alimento de dicho exudado.
- 25 En la Fig. 1 se muestra de forma esquemática cómo funciona el envase generador de CO<sub>2</sub>. Tal como se observa en esta figura, el exudado procedente del alimento entra en contacto con los reactivos incorporados en el recubrimiento polimérico del material constitutivo del envase, de forma que inicia la reacción entre estos reactivos, los cuales se encuentran en cantidades no 30 estequiométricas, para así poder generar CO<sub>2</sub> en estado gaseoso, el cual se libera al espacio de cabeza del envase. Debido a que la liberación de CO<sub>2</sub> gas es

lenta y continua en el tiempo, no se genera un perjudicial exceso de este gas protector en el interior del envase.

Ejemplos de polímeros para el recubrimiento polimérico aplicado al envase 5 generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> son poliamida, ácido poliláctico (PLA), policaprolactona (PCL) o poliestireno. Ejemplos de disolventes adecuados para los polímeros citados anteriormente son etanol, acetona o acetato de etilo.

Preferentemente se utiliza un polímero basado en poliestireno, tal como poliestireno cristal o poliestireno de alto impacto (High-impact Polystyrene, HIPS) 10 disuelto en acetato de etilo.

En una realización, el poliestireno, el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto (High-impact Polystyrene, HIPS) en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 4-20%, preferentemente del 5-15% y con especial preferencia del 7-12%.

15 El método de aplicación del recubrimiento polimérico no está particularmente limitado, siendo posible su aplicación por disolución en laminación (casting) o esprayado, por ejemplo. En una realización de la invención, se utiliza el esprayado como método de aplicación al envase del recubrimiento polimérico.

En otra realización del procedimiento de la invención se utiliza una mezcla no 20 estequiométrica de agentes activos en una proporción en peso, con respecto a la mezcla de agentes activos, de un 30-50% de bicarbonato sódico y un 50-70% de ácido cítrico.

En aún otra realización del procedimiento de la invención, la cantidad de ácido cítrico incorporada al recubrimiento oscila entre 0,002 y 0,8 gramos de ácido 25 cítrico por gramo de alimento. Igualmente, en una realización, la cantidad de bicarbonato sódico incorporada al recubrimiento oscila entre 0,001 y 0,008 gramos de bicarbonato sódico por gramo de alimento.

Es igualmente objeto de la invención el envase generador de atmósfera protectora para el producto perecedero fresco envasado de acuerdo con el citado 30 procedimiento, siendo el propio envase quien genera una atmósfera protectora a

partir de una reacción no estequiométrica entre los agentes activos generadores de dióxido de carbono ácido cítrico y bicarbonato sódico, incorporados en forma de recubrimiento polimérico en el material constitutivo del envase y donde el envase permite el contacto entre el exudado generado por el producto envasado y 5 el recubrimiento, impidiendo al mismo tiempo el retorno al alimento de dicho exudado.

A este respecto, como material constitutivo del envase se puede emplear cualquier material polimérico de alta-media barrera apto para su uso alimentario.

El envase generador de atmósfera protectora de la invención no está limitado en 10 cuanto a su forma, constituyendo un envase todo recipiente destinado a contener un alimento con la misión específica de protegerlo de su deterioro, contaminación o adulteración como se ha mencionado anteriormente. Por tanto, el recubrimiento polimérico se puede aplicar a cualquier material constitutivo del envase, sea éste en forma de barqueta, bandeja, bolsa, etc., siempre que éste cumpla la doble 15 funcionalidad del envase con respecto al procedimiento descrito, esto es, además de liberar CO<sub>2</sub> a partir de un recubrimiento incorporado, facilitar el contacto entre el recubrimiento y el exudado y evitar el retorno del exudado al alimento envasado.

En un ejemplo de realización del envase de la invención, éste adopta la forma de 20 una bandeja o barqueta cuyo fondo está conformado por un patrón de celdillas y está recubierto en toda su parte interior del recubrimiento generador de CO<sub>2</sub> antes descrito. La barqueta incluye una lámina separadora sobre la que se dispone el alimento, definiendo así un doble fondo en la barqueta. Dicha lámina separadora dispone de orificios en embudo en su cara opuesta al alimento, orificios que 25 permiten al exudado atravesar la lámina separadora sólo en el sentido hacia el fondo de la barqueta y lo recogen en el patrón de celdillas del fondo de la misma, con lo que se inicia la reacción de generación de CO<sub>2</sub> por parte del recubrimiento del envase. La forma en embudo de los orificios en la lámina separadora evita que éste retorne al alimento. El envase se puede cerrar mediante cualquier elemento 30 de cierre adecuado, por ejemplo con una tapa o con una película a modo de envoltura rodeando el conjunto del envase y el alimento contenido en su interior.

El envase de la invención también se puede diseñar para ser re-cerrable mediante el uso de medios de cierre-apertura adecuados, por ejemplo de tipo zip o cremallera lateral, mediante tapas desprendibles, etc. Este tipo de envase re-cerrable de acuerdo con la invención permite al consumidor abrir el envase, 5 consumir parte del producto y volver a cerrarlo, generando nuevamente una atmósfera rica en CO<sub>2</sub> en su interior y alargando la vida útil del alimento.

### **Ejemplos**

#### **Recubrimiento polimérico y su aplicación al material constitutivo del envase**

La selección del polímero base y del disolvente, así como de los agentes activos 10 son los aspectos más relevantes del desarrollo del recubrimiento activo. Tras diversos estudios se optimizaron estos aspectos, dando como resultado la selección de un recubrimiento polimérico formado por poliestireno cristal/HIPS disuelto en acetato de etilo, donde se incorporan los componentes activos bicarbonato sódico y ácido cítrico en cantidades relativas al 150% en peso 15 respecto al peso del polímero base. Los componentes activos se incorporan en forma de mezcla a razón de 2-3 g de mezcla de activos por envase para alcanzar valores de %CO<sub>2</sub> dentro de los valores requeridos para esta aplicación (20-30% CO<sub>2</sub> en el espacio de cabeza del envase).

El método de aplicación del recubrimiento polimérico se llevó a cabo en dos 20 pasos:

a) esprayado con pistola de líquidos de la disolución de poliestireno cristal/HIPS disuelta en acetato de etilo y

b) aplicación de la mezcla de los componentes activos sólidos mediante pistola de sólidos o métodos gravimétricos.

25 En la Fig. 2 se muestra la evolución de CO<sub>2</sub> en el espacio de cabeza de envases activos de PS (poliestireno) y PLA (ácido poliláctico) con cantidades crecientes de componentes activos (bicarbonato sódico y ácido cítrico).

Tal y como se observa en la Fig. 3, las barquetas, en este ejemplo destinadas a contener pollo, desarrolladas con los recubrimientos activos generadores de CO<sub>2</sub>

y envasadas en aire (21% O<sub>2</sub> y 79% N<sub>2</sub>) alcanzaron el 20% de CO<sub>2</sub> el primer día de ensayo, manteniéndose en equilibrio aproximadamente en el 23% de CO<sub>2</sub> durante los 11 días que éste se prolongó. Sin embargo, el pollo envasado en atmósfera modificada (70% O<sub>2</sub> y 30% CO<sub>2</sub>) disminuyó su contenido en CO<sub>2</sub> en el 5 envase durante el mismo periodo hasta alcanzar un porcentaje similar al de las barquetas activas. Esto es debido a la absorción del gas en la carne del pollo que hace que el CO<sub>2</sub> disminuya gradualmente en el caso del envasado en atmósfera modificada, favoreciendo el crecimiento microbiológico.

En esta línea es importante señalar que el estudio realizado permitió no solo 10 identificar un recubrimiento generador de CO<sub>2</sub> adecuado, sino también comprobar su eficacia con el exudado del pollo, alcanzándose valores similares a los empleados en la atmósfera modificada y que se mantienen constantes a lo largo del tiempo.

En la Fig. 4 se muestra el porcentaje de CO<sub>2</sub> emitido en un envasado de pollo con 15 recubrimiento de poliestireno en acetato de etilo. Como se puede observar en dicha figura, se alcanzan valores similares a los conseguidos con el empleo de atmósfera modificada (MAP), manteniéndose éstos constantes en el tiempo.

### **Diseño del envase**

Se profundizó en el diseño del envase desde el punto de vista funcional de la 20 aplicación del recubrimiento en barqueta. Inicialmente se partió de dos diseños conceptuales de los que finalmente se seleccionó el único diseño viable considerando la seguridad alimentaria. La opción seleccionada se desarrolló a nivel de prototipo para poder validar su funcionalidad, en este caso un diseño de doble fondo. Durante la definición del diseño era importante considerar los 25 siguientes requerimientos: una distribución del recubrimiento de forma homogénea, límites del recubrimiento definidos y que tenga una buena adhesión al material base, la correcta dirección del exudado a las zonas recubiertas y que su estancado se prolongue durante un periodo de tiempo suficiente para activar la reacción, facilitar la posterior liberación de CO<sub>2</sub> desde el doble fondo al espacio 30 cabeza de forma homogénea, evitando que algunas zonas del producto reciban una exposición mayor al CO<sub>2</sub> liberado, una vez iniciada la reacción, la barqueta

debe recoger y retener el exudado, no sólo en posición horizontal sino también en caso de una barqueta inclinada. Se tuvieron también en cuenta variables relacionadas con la fabricación, tales como que pueda fabricarse por métodos convencionales o con ligeras variaciones (termoconformado y troquelado), que la 5 disposición del recubrimiento no dificulte el esprayado y éste pueda aplicarse por métodos convencionales con ligeras modificaciones y que se adapte a cualquier línea de envasado.

Todo ello llevó a un diseño basado en una barqueta, una lámina separadora y un medio para revestir la barqueta, en este caso particular una película de envasado 10 de PET/EVOH/PE.

Tal como se muestra en la Fig. 5, todas las alternativas de diseño para el envase incluyendo el recubrimiento generador de CO<sub>2</sub> serían funcionalmente adecuadas. Sin embargo, en las pruebas preliminares de barquetas sin celdillas se observó un problema de mala adhesión del recubrimiento a la barqueta, solucionándose este 15 problema mediante el diseño en celdillas descrito anteriormente.

Para una bandeja de 300 g de pollo, se calcularon los gramos de cada componente activo/g de pollo para los diferentes casos con el fin de obtener una cantidad de CO<sub>2</sub> de aproximadamente el 10, el 20 y el 30%. Los datos obtenidos se presentan en la siguiente tabla:

Cantidad mezcla	Bicarbonato sódico (g)	Ácido cítrico (g)	NaHCO <sub>3</sub> (g)/g de pollo	Ácido cítrico (g)/g de pollo
1,0000	0,375	0,625	0,0011	0,0022
2,0000	0,750	1,250	0,0022	0,0044
3,0000	1,125	1,875	0,0033	0,0067

## REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase, incluyendo el procedimiento:
  - a) Proporcionar un envase que genera una atmósfera protectora a partir de una reacción no estequiométrica entre los agentes activos generadores de dióxido de carbono ácido cítrico y bicarbonato sódico en mezcla, incorporados en forma de recubrimiento polimérico en el material constitutivo del envase;
  - b) Disponer el producto perecedero fresco en el interior del envase;
  - c) Permitir el contacto entre el exudado generado por el producto envasado y el recubrimiento, impidiendo al mismo tiempo el retorno al alimento de dicho exudado.
2. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 1, caracterizado porque el recubrimiento polimérico aplicado al envase generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> es un polímero seleccionado de entre poliamida, ácido poliláctico, policaprolactona o poliestireno, disuelto en un disolvente seleccionado de entre etanol, acetona o acetato de etilo.
3. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 2, caracterizado porque el recubrimiento polimérico aplicado al envase generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> es un polímero de poliestireno disuelto en acetato de etilo.
4. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 3, caracterizado porque el recubrimiento polimérico aplicado al envase generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> es poliestireno cristal o poliestireno de alto impacto disuelto en acetato de etilo.

5. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 4, caracterizado porque el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 4-20%.
10. 6. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 5, caracterizado porque el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 5-15%.
15. 7. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 5, caracterizado porque el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 7-12%.
20. 8. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 1, caracterizado porque la mezcla no estequiométrica de los agentes activos está constituida por un 30-50% de bicarbonato sódico y un 50-70% de ácido cítrico, porcentajes en peso con respecto a la mezcla.
9. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de ácido cítrico incorporada al recubrimiento oscila entre 0,002 y 0,8 gramos de ácido cítrico por gramo de alimento.
25. 10. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 1, caracterizado porque la cantidad de bicarbonato sódico incorporada al recubrimiento oscila entre 0,001 y 0,008 gramos de bicarbonato sódico por gramo de alimento.
30. 11. Procedimiento de conservación de alimentos perecederos frescos en un envase según la reivindicación 1, caracterizado porque la aplicación del recubrimiento polimérico en el material constitutivo del envase se lleva a cabo por esprayado.

12. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos, caracterizado porque el propio envase genera una atmósfera protectora a partir de una reacción no estequiométrica entre los agentes activos generadores de dióxido de carbono ácido cítrico y bicarbonato sódico en mezcla, incorporados en forma de recubrimiento polimérico en el material constitutivo del envase.  
5
13. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 12, caracterizado porque el recubrimiento polimérico aplicado al envase generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> es un polímero es un polímero seleccionado de entre poliamida, ácido poliláctico, policaprolactona o poliestireno, disuelto en un disolvente seleccionado de entre etanol, acetona o acetato de etilo.  
10
14. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 13, caracterizado porque el recubrimiento polimérico aplicado al envase generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> es un polímero de poliestireno disuelto en acetato de etilo.  
15
15. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 14, caracterizado porque el recubrimiento polimérico aplicado al envase generador de una atmósfera protectora de CO<sub>2</sub> es poliestireno cristal o poliestireno de alto impacto disuelto en acetato de etilo.  
20
16. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 15, caracterizado porque el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 4-20%.  
25
17. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 16, caracterizado porque el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 5-15%.

18. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 16, caracterizado porque el poliestireno cristal o el poliestireno de alto impacto en acetato de etilo se utiliza a una concentración, en porcentaje en peso, del 7-12%.

5

19. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 12, caracterizado porque la mezcla no estequiométrica de los agentes activos está constituida por un 30-50% de bicarbonato sódico y un 50-70% de ácido cítrico, porcentajes en peso con respecto a la mezcla.

10

20. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 12, caracterizado porque la cantidad de ácido cítrico incorporada al recubrimiento oscila entre 0,002 y 0,8 gramos de ácido cítrico por gramo de alimento envasado.

15

21. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según la reivindicación 12, caracterizado porque la cantidad de bicarbonato sódico incorporada al recubrimiento oscila entre 0,001 y 0,008 gramos de bicarbonato sódico por gramo de alimento envasado.

20

22. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 21, caracterizado porque permite el contacto entre el exudado generado por el producto envasado y el recubrimiento e impide el retorno al alimento de dicho exudado.

25

23. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 22, caracterizado porque adopta la forma de una bandeja o barqueta cuyo fondo está conformado por un patrón de celdillas, incluyendo la barqueta una lámina separadora que define un doble fondo y sobre la que se dispone el alimento, donde dicha lámina separadora dispone de orificios en embudo en su cara opuesta al alimento, orificios que permiten al exudado atravesar la lámina separadora sólo en el sentido hacia el fondo de la barqueta y lo

30

recogen en el patrón de celdillas del fondo de la misma, con lo que se inicia la reacción de generación de CO<sub>2</sub> por parte del recubrimiento del envase.

24. Envase generador de atmósfera protectora para productos perecederos frescos según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 23, caracterizado porque incluye medios de cierre re-cerrables adecuados de forma que el consumidor abre el envase, consume parte del producto y vuelve a cerrarlo, generando nuevamente una atmósfera rica en CO<sub>2</sub> en su interior.
- 5

1/5

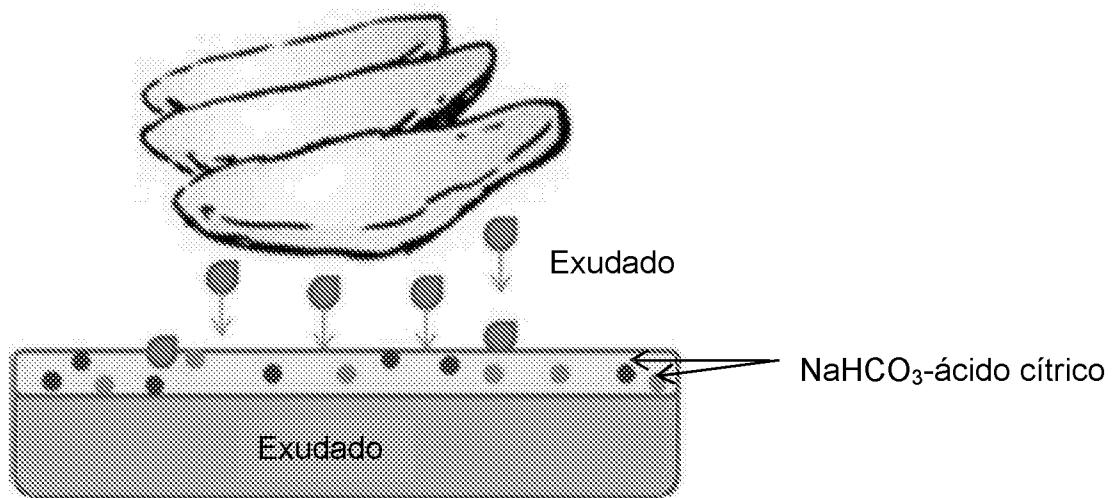
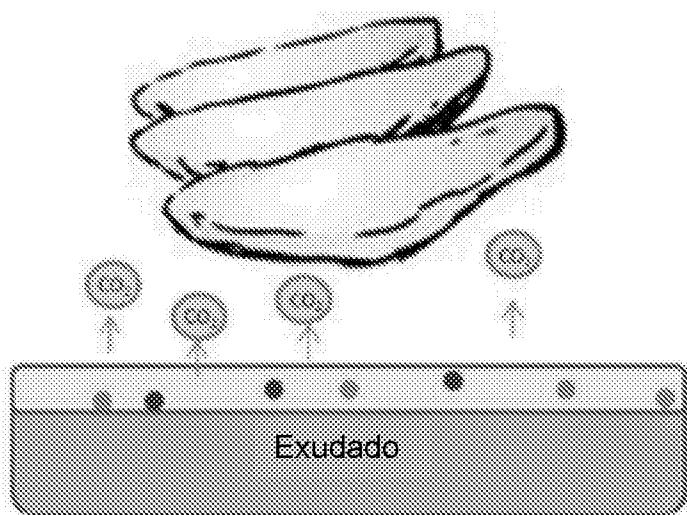


Fig. 1



Evolución del CO<sub>2</sub> en el espacio de cabecera con envases activos de PS y PLA a distintas concentraciones de agentes activos

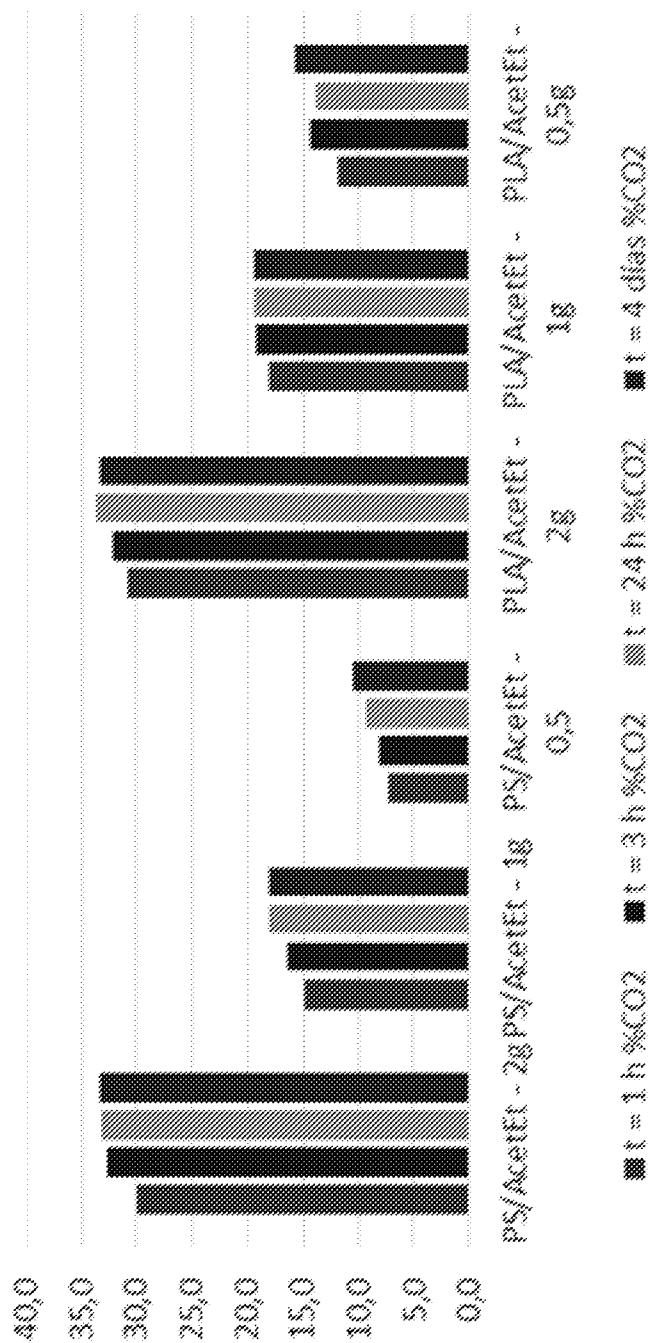


Fig. 2

### Envase de pechuga de pollo

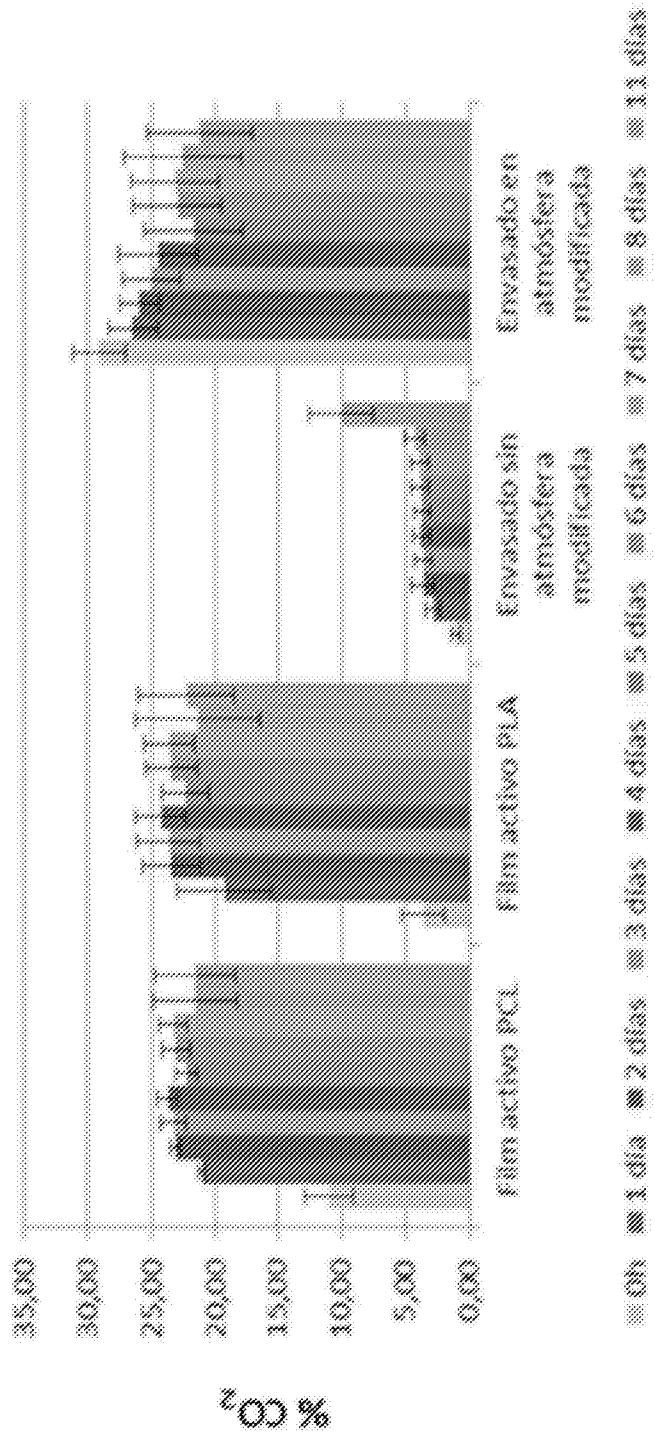


Fig. 3

4/5

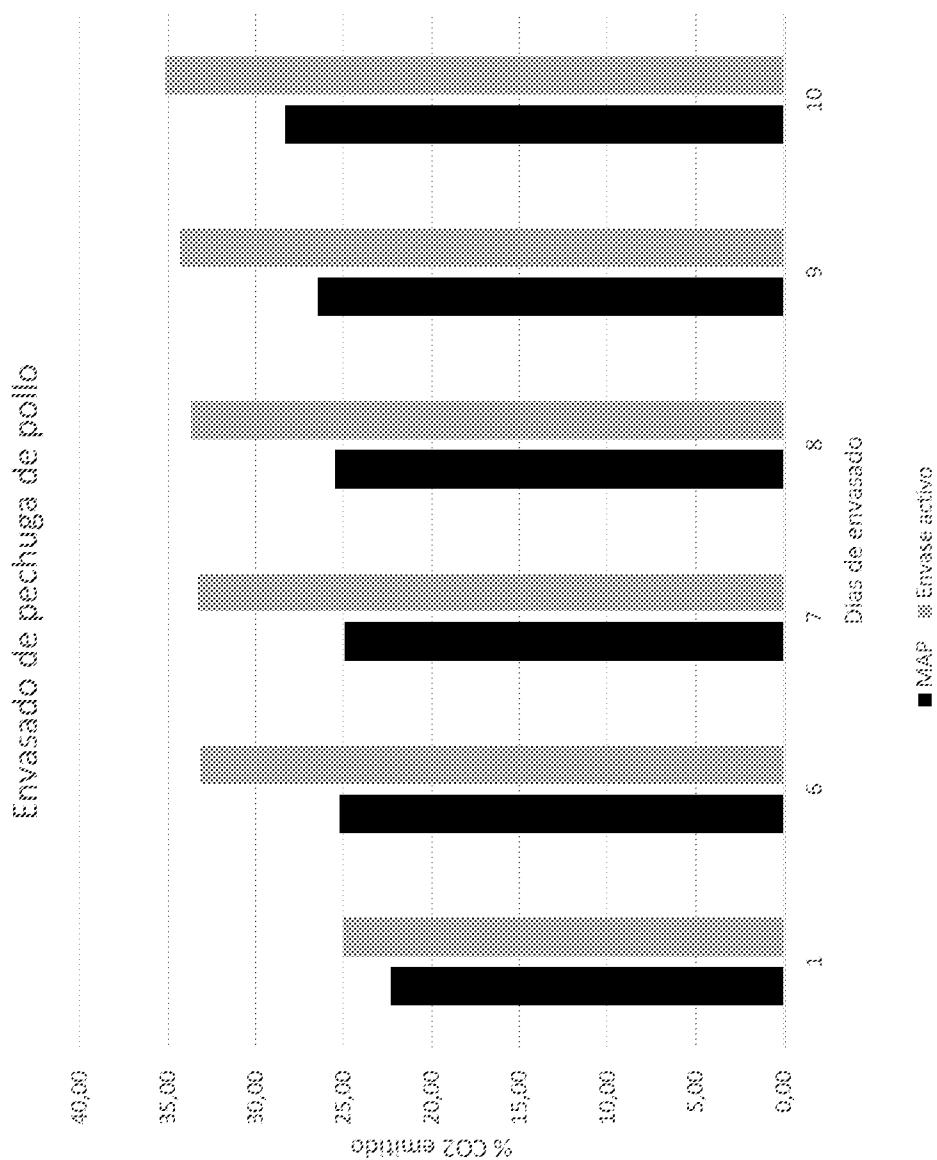


Fig. 4

5/5

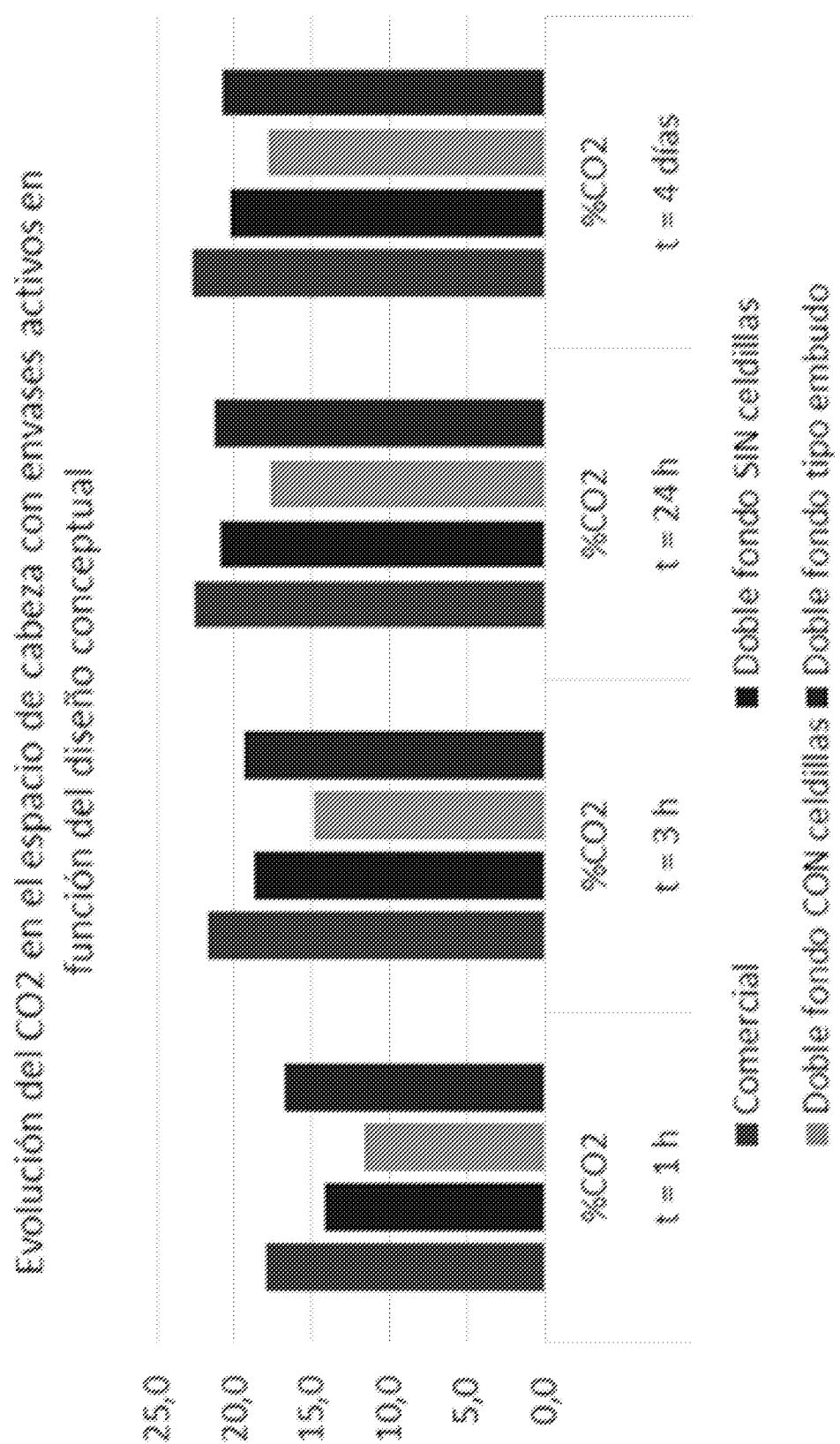


Fig. 5

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES2014/070494

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**A23L3/3418** (2006.01)

**B65D81/26** (2006.01)

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

A23L, B65D

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

EPODOC, INVENES, dwpi

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	31/01/2013, RAY SOUMI et al. Development of Chlorine Dioxide Releasing Film and Its Application in Decontaminating Fresh Produce.Journal of Food Science FEB 2013 00/02/2013 VOL: 78 No: 2 Pags: M276-M284 ISSN 0022-1147(print) ISSN 1750-3841(electronic) Doi: doi:10.1111/1750-3841.12010	1-24
A	WO 2007073542 A1 (PACTIV CORP ET AL.) 28/06/2007, pag.13;pag.21;; pag.24-25	1-24
A	WO 2009035740 A1 (PACTIV CORP ET AL.) 19/03/2009, pag.21; pag.22; fig. 13-14	1-24

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T"	later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.		
"E" earlier document but published on or after the international filing date		
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"X"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means.	"Y"	document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	"&"	document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search  
04/09/2014

Date of mailing of the international search report  
**(09/09/2014)**

Name and mailing address of the ISA/

Authorized officer

OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Facsimile No.: 91 349 53 04

A. Santos Díaz

Telephone No. 91 3495569

**INTERNATIONAL SEARCH REPORT**

International application No.

Information on patent family members

PCT/ES2014/070494

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO2007073542 A1	28.06.2007	EP1979252 A1 CN101331072 A CA2632571 A1 US2006110080 A1	15.10.2008 24.12.2008 28.06.2007 25.05.2006
WO2009035740 A1	19.03.2009	US2009067760 A1 US8012554 B2	12.03.2009 06.09.2011

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070494

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**A23L3/3418** (2006.01)

**B65D81/26** (2006.01)

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

## B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

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

A23L, B65D

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

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

EPODOC, INVENES, dwpi

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones nº
A	31/01/2013, RAY SOUMI et al. Development of Chlorine Dioxide Releasing Film and Its Application in Decontaminating Fresh Produce. Journal of Food Science FEB 2013 00/02/2013 VOL: 78 No: 2 Pags: M276-M284 ISSN 0022-1147(print) ISSN 1750-3841(electronic) Doi: doi:10.1111/1750-3841.12010	1-24
A	WO 2007073542 A1 (PACTIV CORP ET AL.) 28/06/2007, pag.13;pag.21;; pag.24-25	1-24
A	WO 2009035740 A1 (PACTIV CORP ET AL.) 19/03/2009, pag.21; pag.22; fig. 13-14	1-24

En la continuación del recuadro C se relacionan otros documentos

Los documentos de familias de patentes se indican en el anexo

* Categorías especiales de documentos citados:	
"A"	documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.
"E"	solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.
"L"	documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).
"O"	documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.
"P"	documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.
"T"	documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.
"X"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.
"Y"	documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.
"&"	documento que forma parte de la misma familia de patentes.

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.  
04/09/2014

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional.  
**09 de septiembre de 2014 (09/09/2014)**

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional  
**OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS**  
Paseo de la Castellana, 75 - 28071 Madrid (España)  
Nº de fax: 91 349 53 04

Funcionario autorizado  
A. Santos Díaz

Nº de teléfono 91 3495569

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Informaciones relativas a los miembros de familias de patentes

Solicitud internacional nº

PCT/ES2014/070494

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
WO2007073542 A1	28.06.2007	EP1979252 A1 CN101331072 A CA2632571 A1 US2006110080 A1	15.10.2008 24.12.2008 28.06.2007 25.05.2006
WO2009035740 A1	19.03.2009	US2009067760 A1 US8012554 B2	12.03.2009 06.09.2011