



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 361 222**

51 Int. Cl.:  
**A61L 2/18** (2006.01)  
**A61L 12/12** (2006.01)  
**B65B 55/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06793364 .8**  
96 Fecha de presentación : **08.09.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1926502**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.06.2008**

54 Título: **Solución acuosa adecuada para la esterilización química de materiales de envasado, proceso para su preparación y su utilización.**

30 Prioridad: **12.09.2005 EP 05108331**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.06.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.06.2011**

73 Titular/es: **SOLVAY (Société Anonyme)**  
 **rue du Prince Albert 33**  
**1050 Bruxelles, BE**

72 Inventor/es: **Dötsch, Werner y**  
**Woost, Otmar**

74 Agente: **Justo Bailey, Mario de**

ES 2 361 222 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

Solución acuosa adecuada para la esterilización química de materiales de envasado, proceso para su preparación y su utilización

5 Remisión a solicitudes afines  
La presente invención reivindica el beneficio de la solicitud de patente Europea 05108331.9 presentada el 12 de septiembre de 2005, que se incorpora en esta memoria por referencia.

10 La presente invención se refiere a soluciones acuosas adecuadas para la esterilización química de materiales de envasado, especialmente aquéllos que contienen peróxido de hidrógeno. La misma se refiere también a un proceso para la preparación de estas soluciones acuosas y a su uso para la esterilización química de materiales de envasado.

15 Es conocido el uso de soluciones de peróxido de hidrógeno para la esterilización química de materiales de envasado. Existen dos procesos de envasado aséptico de este tipo. El primero es un proceso de envasado con baño de inmersión, en el cual los materiales de envasado se sumergen en la solución de peróxido de hidrógeno, tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente Europea EP 0342485. La esterilización en tales procesos se lleva a cabo usualmente a una temperatura elevada de, típicamente, 80°C. Con objeto de prevenir que el peróxido de hidrógeno se descomponga a esta temperatura elevada, tiene que estar presente una alta cantidad de estabilizador en la solución de esterilización.

25 El segundo proceso de envasado aséptico es un proceso de pulverización de los envases, en el cual los materiales de envasado se limpian con una solución de peróxido de hidrógeno, tal como se describe por ejemplo en la solicitud de patente Alemana DE 19945500. Las soluciones de peróxido de hidrógeno utilizadas en estos procesos deben tener un contenido de residuo seco muy bajo a fin de prevenir incrustaciones en el evaporador o la sección de pulverización y evitar con ello su limpieza frecuente. Los residuos secos pueden, entre otros orígenes, proceder de los estabilizadores presentes en la solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Así pues, la tecnología de pulverización requiere una baja cantidad de estabilizador.

30 Por tanto, hasta ahora ha sido inevitable la utilización de dos soluciones de peróxido de hidrógeno diferentes para los dos procesos. Esto fuerza a los usuarios de las máquinas de envasado, que tienen instalados en muchos casos ambos procesos, disponer de dos instalaciones de almacenamiento diferentes con la posibilidad de error cuando se toma cualquiera de los dos productos.

35 En un intento de desarrollar una sola solución de peróxido de hidrógeno que pudiera utilizarse en ambos procesos de pulverización y de baño de inmersión, la solicitud de patente de los Estados Unidos US 2004/0247755 de SOLVAY INTEROX GmbH propone un nuevo estabilizador compatible con los alimentos, a saber, el ácido aminotrimetileno-fosfónico. Este estabilizador puede utilizarse eficazmente en pequeñas cantidades, especialmente en los procesos de baño de inmersión. Sin embargo, el residuo seco de estas soluciones de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es todavía demasiado alto para poder ser adecuado también en la tecnología de pulverización.

45 El propósito de la presente invención consiste en desarrollar una nueva solución de peróxido de hidrógeno que pueda ser utilizada para la esterilización química de materiales de envasado en ambos procesos de baño de inmersión y de pulverización, y que tiene las características siguientes:

- es seguro
- se ajusta a los estándares de la farmacopea
- no contiene contaminantes nocivos tales como antraquinonas procedentes del proceso de auto-oxidación para la fabricación de peróxido de hidrógeno
- evita las incrustaciones o depósitos en los bloques calentadores del equipo del proceso de pulverización o en los rodillos de caucho del equipo del proceso de baño
- es estable durante el transporte y el almacenamiento
- cumple los requisitos legales para calidad de grado alimentario o cualquier otra reglamentación que se aplique
- es estable al menos 120 horas durante la operación
- contiene un estabilizador que es soluble en agua o en ácidos diluidos para limpieza y mantenimiento fáciles de las máquinas de envasado.

60 A este fin, la presente invención concierne a una solución acuosa adecuada para la esterilización química de materiales de envasado, que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un estabilizador compatible con los alimentos, en donde dicha solución, pero sin el estabilizador compatible con los alimentos, tiene un contenido máximo de fósforo expresado como PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> de 10 mg/kg, y presenta un residuo seco a 105°C de 10 mg/kg como máximo.

5 Uno de los rasgos característicos de la presente invención reside en el uso de estabilizador compatible con los alimentos preferiblemente en una cantidad suficientemente baja, combinado con una baja cantidad de impurezas presentes en la solución antes de la adición del estabilizador compatible con los alimentos, a fin de proporcionar un residuo seco bajo. Esta combinación ha hecho posible proporcionar una sola solución de peróxido de hidrógeno que puede utilizarse en ambos procesos de envasado aséptico que son el proceso del baño de inmersión y el proceso de pulverización.

10 La solución acuosa de la presente invención pero sin el estabilizador compatible con los alimentos tiene un contenido máximo de fósforo expresado como  $\text{PO}_4^{3-}$  de 10 mg/kg. Este contenido es a menudo menor que o igual a 8 mg/kg. En la mayoría de los casos, el mismo es menor que o igual a 5 mg/kg. Preferiblemente el mismo es menor que o igual a 2,5 mg/kg. Por regla general, el mismo es mayor que o igual a 0,1 mg/kg. El contenido de fósforo se mide por el bien conocido método ICP.

15 La solución acuosa de la presente invención (con inclusión del estabilizador compatible con los alimentos) tiene generalmente un contenido máximo de fósforo expresado como  $\text{PO}_4^{3-}$  de 10 mg/kg. Este contenido es preferiblemente menor que o igual a 8 mg/kg. En la mayoría de los casos, el mismo es mayor que o igual a 0,1 mg/kg.

20 La solución acuosa de la invención tiene un contenido máximo de cloruro de 1 mg/kg. Este contenido es a menudo menor que o igual a 0,75 mg/kg. En la mayoría de los casos el mismo es menor que o igual a 0,5 mg/kg. El mismo es preferiblemente menor que o igual a 0,1 mg/kg, y muy preferiblemente menor que o igual a 0,05 mg/kg. Generalmente, el mismo es mayor que o igual a 0,001 mg/kg.

25 La solución acuosa de la invención pero sin el estabilizador compatible con los alimentos presenta un residuo seco a 105°C de como máximo 10 mg/kg, generalmente como máximo 7 mg/kg, y preferiblemente como máximo 5 mg/kg. Este residuo seco es a menudo mayor que o igual a 0,1 mg/kg, en particular mayor que o igual a 0,5, y en muchos casos al menos 1 mg/kg. El residuo seco se mide sobre la solución antes de la adición del estabilizador compatible con los alimentos, por el método gravimétrico de acuerdo con el procedimiento siguiente:

- 30
1. Se coloca una cápsula de platino en un horno de mufla a 900°C durante 1 hora.
  2. Se enfría la cápsula en un desecador y se pesa luego a la décima de miligramo más próxima; sea este peso B, g.
  3. Se pesa a la décima de miligramo más próxima un vaso de precipitados de 100 ml y se registra el peso; se añaden a este vaso:

- 35
- 100 g de muestra (si la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es 50% o menor)
  - 50 g de muestra (si la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  es mayor que 50%).

40

4. Se pesa de nuevo el vaso de precipitados a la décima de miligramo más próxima. La diferencia en peso del vaso antes y después de la adición de la muestra será W, g.

5. Se diluye la muestra a aproximadamente 100 ml con agua desmineralizada si se utilizan 50 g de muestra.

6. Se transfiere progresiva y cuidadosamente la muestra a una cápsula de evaporación de platino, rodeada por agua fría. Si la cápsula está extremadamente limpia (aparecerá brillante), debería congelarse la misma. Es preciso tomar precauciones: la descomposición del peróxido de hidrógeno va acompañada por la producción de cantidades sustancialmente de calor y formación de gases; la muestra debe añadirse cuidadosamente, en pequeñas porciones, con enfriamiento adecuado.

7. Se evapora la solución cuidadosamente a sequedad, en el baño de vapor. Deben tomarse precauciones: el fallo en la descomposición completa del peróxido de hidrógeno antes de la evaporación podría concentrar la muestra lo suficiente para generar un riesgo de explosión.

8. Se introduce la cápsula en un horno a 105°C durante al menos 1 hora.

9. Se enfría en un desecador durante 30 minutos y se pesa la cápsula a la décima de miligramo más próxima. Sea este peso A, g.

10. Se calcula el residuo a 105°C utilizando la ecuación:

$$\text{Residuo a } 105^\circ\text{C, g/kg} = \frac{A - B}{W} \times 1000$$

55 donde:

- A (en g) es el peso de la cápsula que contiene el residuo de evaporación
- B (en g) es el peso de la cápsula vacía
- W (en g) es el peso de la muestra añadida a la cápsula.

60 La solución acuosa de la invención (con inclusión del estabilizador compatible con los alimentos) presenta un residuo seco a 105°C, medido de acuerdo con el procedimiento anterior, de 10 mg/kg como máximo, con preferencia 7 mg/kg como máximo. Este residuo seco es a menudo mayor que o igual a 0,1 mg/kg, y en la mayoría de los casos es mayor que o igual a 0,5 mg/kg.

5 La solución acuosa de la invención presenta generalmente una conductividad de 20 a 150  $\mu\text{S}/\text{cm}$ , particularmente de 50 a 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ . La conductividad se mide de acuerdo con el método del estándar DIN IEC 60746-1. La conductividad de la solución acuosa puede ajustarse por adición a la misma de una sal, tal como por ejemplo nitrato de amonio o un ácido mineral.

10 La solución acuosa de la invención presenta usualmente una concentración de peróxido de hidrógeno de 10 a 50% en peso, en particular de 20 a 45% en peso, muy preferiblemente de 30 a 40% en peso, y como valor típico aproximadamente 35% en peso. La concentración de peróxido de hidrógeno se mide de acuerdo con el estándar ISO 7157 (versión en borrador).

La solución acuosa de la invención presenta usualmente una acidez máxima de 5 mmoles/kg.

15 La solución acuosa de la invención contiene un estabilizador compatible con los alimentos. Este estabilizador puede seleccionarse de ácidos fosfónicos compatibles con los alimentos. Un ejemplo es el ácido aminotrimetileno-fosfónico descrito en la solicitud de patente US 2004/0247755, cuyo contenido se incorpora en esta memoria por referencia. La cantidad de estabilizador es generalmente al menos 0,5 mg (estabilizador 100%) por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , en particular al menos 1 mg por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La cantidad es usualmente menor que o igual a 50 mg (estabilizador 100%) por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , especialmente menor que o igual a 10 mg por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , y preferiblemente menor que o igual a 8 mg por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . La cantidad es por ejemplo aproximadamente 5 mg (estabilizador 100%) por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El estabilizador puede utilizarse en la forma de una solución acuosa, conteniendo por ejemplo 50% en peso de estabilizador.

25 Debido a la presencia del estabilizador, la concentración de peróxido de hidrógeno en la solución acuosa de la invención presenta una gran estabilidad. Usualmente la misma es tal que el porcentaje relativo de pérdida de titulación después de 16 horas a 96°C es menor que o igual a 5% de la concentración inicial de peróxido de hidrógeno. La estabilidad se mide de acuerdo con el método del estándar ISO 7161 (versión en borrador).

30 La solución acuosa de la presente invención puede prepararse por cualquier método adecuado que permita preparar una solución acuosa de peróxido de hidrógeno y purificar la misma en tal grado que el residuo seco sea tal como se ha descrito arriba, y por adición a la misma de un estabilizador compatible con los alimentos en una cantidad suficientemente baja para que el residuo seco sea como se ha descrito arriba.

35 Un posible proceso para la preparación de una solución de peróxido de hidrógeno es el bien conocido proceso de auto-oxidación con utilización de antraquinonas, hidrógeno y oxígeno tal como se describe en la Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, 1981, 3ª edición, vol 13, páginas 16-21.

40 Un posible proceso para la purificación de la solución de peróxido de hidrógeno así obtenida consiste en tratar la solución de peróxido de hidrógeno por ósmosis inversa utilizando una membrana. Ejemplos pueden encontrarse en las solicitudes de patente EP 0930269 y WO 2005/033005, ambas propiedad de SOLVAY (Sociedad Anónima).

45 La invención concierne también por tanto a un proceso para la preparación de la solución acuosa arriba descrita, en el cual la solución de peróxido de hidrógeno, antes de añadir a la misma el estabilizador, se purifica por ósmosis inversa utilizando una membrana.

La solución acuosa de la invención puede utilizarse ventajosamente para la esterilización química de materiales de envasado. La invención se refiere también por tanto al uso de la solución acuosa arriba descrita para la esterilización química de materiales de envasado.

50 Una de las ventajas de la solución acuosa de la invención reside en el hecho de que puede utilizarse la misma solución como líquido del baño de inmersión en los procesos de envasado aséptico con baño de inmersión y como líquido de pulverización en los procesos de envasado aséptico por pulverización.

55 Otra ventaja reside en la elevada estabilidad de la solución acuosa de la invención especialmente cuando la misma se utiliza en procesos de envasado aséptico en baño de inmersión. Esta estabilidad se expresa como sigue: la concentración de peróxido de hidrógeno no difiere en la mayoría de los casos del valor inicial en más de 10% durante al menos 120 horas de operación.

60 Debido al bajo contenido de estabilizador, el riesgo de incrustaciones y bloqueos en los calentadores de una máquina de envasado por pulverización se minimiza.

La invención se describe adicionalmente a modo de ilustración en los ejemplos que siguen.

**Ejemplos**

Una solución de peróxido de hidrógeno no purificada se preparó de acuerdo con el proceso de auto-oxidación seguido por destilación. El producto final presentaba las características siguientes:

5	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	35% p/p
	Metales traza:	
	Al	< 0,1 ppm
	Cr	0,03 ppm
	Fe	0,12 ppm
10	Ni	0,02 ppm
	Cl	0,1 ppm
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	0,1 ppm
	P como PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	17,3 ppm
	Carbono Orgánico Total (TOC):	50 ppm
15	Residuo seco:	25 ppm

La solución se purificó luego por ósmosis inversa utilizando una membrana del tipo SWC 3, suministrada por la compañía HYDRANAUTICS, a una presión de aproximadamente 28 bar. El producto purificado final presentaba las características siguientes:

20	Concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> :	35% p/p
	Metales traza:	
	Al	< 0,005 ppm
	Cr	< 0,002 ppm
25	Fe	< 0,005 ppm
	Ni	< 0,002 ppm
	Cl	< 0,005 ppm
	SO <sub>4</sub> <sup>-2</sup>	< 0,05 ppm
	P como PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup>	< 1 ppm
30	TOC:	< 5 ppm
	Residuo seco:	< 2 ppm

A continuación, se añadió ácido aminotrismetileno-fosfónico como estabilizador en una cantidad de 10 mg en la forma de una solución acuosa al 50% en peso por kg de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, nombre comercial CUBLEN APT (fabricante ZSCHIMMER & SCHWARZ, MOHSDORF GmbH & Co KG).

Esta solución acuosa estabilizada de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se utilizó sucesivamente en máquinas de envasado aséptico de baño de inmersión del tipo TBA 8, TBA 9, TBA 19 y TBA 21, así como en máquinas de envasado aséptico por pulverización de la compañía COMBIBLOCK. Ambos tipos de máquinas han estado funcionando durante al menos 120 horas sin pérdida de eficacia.

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Solución acuosa adecuada para la esterilización química de materiales de envasado, que comprende peróxido de hidrógeno y al menos un estabilizador compatible con los alimentos, **caracterizada porque** dicha solución sin el estabilizador compatible con los alimentos tiene un contenido máximo de fósforo expresado como  $\text{PO}_4^{3-}$  de 10 mg/kg, y presenta un residuo seco a 105°C de como máximo 10 mg/kg.
- 10 2. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada porque** presenta una conductividad de 50 a 90  $\mu\text{S}/\text{cm}$ .
- 15 3. Solución acuosa de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada porque** presenta una concentración de peróxido de hidrógeno de 35 a 40% en peso.
- 20 4. Solución acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada porque** la concentración de peróxido de hidrógeno presenta una estabilidad alta expresada como porcentaje relativo de pérdida por titulación después de 16 horas a 96°C de, como máximo, 5%.
- 25 5. Solución acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** presenta una acidez máxima de 5 mmol/kg.
- 30 6. Solución acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el estabilizador compatible con los alimentos es un ácido fosfónico, preferiblemente ácido aminotrismetileno-fosfónico.
- 35 7. Solución acuosa de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** la misma contiene desde 0,5 a 50 mg por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , preferiblemente desde 1 a 10 mg por kg de solución de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , del estabilizador compatible con los alimentos.
- 40 8. Proceso para la preparación de la solución acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el cual la solución de peróxido de hidrógeno, antes de añadir el estabilizador a la misma, se purifica por ósmosis inversa utilizando una membrana.
9. Uso de la solución acuosa de una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para la esterilización química de materiales de envasado.
10. Uso de acuerdo con la reivindicación 9, en el cual la misma solución acuosa se utiliza como líquido del baño de inmersión en los procesos de envasado aséptico en baño de inmersión y como líquido de pulverización en los procesos de envasado aséptico por pulverización.
11. Uso de acuerdo con la reivindicación 9 ó 10, en donde la solución acuosa se utiliza en un proceso de envasado aséptico en baño de inmersión y en donde la concentración de peróxido de hidrógeno no difiere del valor inicial en más de 10% durante al menos 120 horas de operación.