

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 398 114**

(21) Número de solicitud: 201130880

(51) Int. Cl.:

**A23L 3/3427** (2006.01)

**A23B 7/152** (2006.01)

**B01J 20/04** (2006.01)

**B01J 20/32** (2006.01)

(12)

## SOLICITUD DE PATENTE

A1

(22) Fecha de presentación:

**27.05.2011**

(43) Fecha de publicación de la solicitud:

**13.03.2013**

(71) Solicitantes:

**BOLASECA S.A (100.0%)**  
Calle Los Rosales num 2 - Bis  
30565 Las Torres de Cotillas (Murcia) ES

(72) Inventor/es:

**TORNEL GARCÍA, José Antonio**

(74) Agente/Representante:

**CASADO LLORENTE, Pedro**

(54) Título: **PRODUCTO OXIDANTE DE ETILENO PARA LA CONSERVACIÓN DE LAS FRUTAS Y VERDURAS.**

(57) Resumen:

Producto adsorbente de etileno basado en sustratos silicatos de alta porosidad, preferiblemente zeolita debida a que tiene el tamaño de poro adecuado para optimizar la reacción de oxidación, que soporta el material activo, permanganato sódico, contenidos en una bolsa permeable al aire e impermeable a los líquidos hecho de un polietileno de alta densidad, que permite absorber el etileno, y mantener el producto alejado de los alimentos. El producto se usa en el interior de frigoríficos en un envase plástico en forma de huevo, con unos orificios que permiten el paso del aire que contiene etileno y que además cambia de color, indicando que la temperatura es óptima para la conservación de frutas y verduras.

**DESCRIPCIÓN**

Producto oxidante de etileno para la conservación de las frutas y verduras

**5 CAMPO DE LA INVENCIÓN**

Este producto está destinado a eliminar el etileno que es el principal gas responsable de la maduración de las frutas y verduras recolectadas. Lo que se pretende es aumentar la vida útil comercialmente de las mismas. El procedimiento de fabricación de este producto se basa en la impregnación de sustratos silicatos de elevada porosidad y superficie específica con permanganato sódico líquido de elevada concentración. Con estos sustratos silicatos se aumenta la superficie de reacción del permanganato que elimina el etileno mediante una oxidación haciéndolo más eficaz que si se pusiera simplemente el producto oxidante del etileno.

Estos compuestos químicos no deben estar en contacto con los alimentos. Por ello este producto, que incluye una sustancia que oxida el etileno, se utiliza embolsado en un material permeable al aire, pero no permeable a los líquidos con lo que se consigue que el material oxidante actúe estando contenido en un soporte seguro.

**ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN**

El etileno es una fitohormona que acelera la respiración en vegetales, que provoca la maduración de los frutos climatéricos, es decir en aquellos frutos como el plátano, la manzana, la pera, el melón, la ciruela o el tomate que son capaces de madurar aún después de haber sido recolectados. Esta maduración puede provocar cambios no deseados en la textura, olor y sabor de esos vegetales. De ahí la importancia de la eliminación de ese gas responsable del proceso, tanto por medios físicos, utilizando materiales porosos tipo silicatos, como por medios químicos, utilizando permanganatos.

El permanganato potásico es el compuesto más utilizado comercialmente para eliminar etileno en aplicaciones alimentarias. En particular es utilizado en un gran número de envases activos, denominados en la terminología internacional en inglés como "ethylene scavengers", como el que se preconiza en la patente JP3285638 que describe la utilización de sales tanto permanganato potásico como sódico sobre un sustrato de zeolita en un ratio superior a 1'5. Es decir, en una mezcla en la que el peso del sustrato de zeolita es 1'5 veces mayor al peso de la materia activa formada por una sal de permanganato. Este material se utiliza embolsado dentro de unas cajas de cartón corrugado para productos alimentarios perecederos.

En relación con la eliminación de etileno en cámaras de conservación o frigoríficos, es conocido en el estado de la técnica la utilización de sales de permanganato con silicatos para controlar la humedad y la concentración de etileno. Como por ejemplo en la patente ES2000064 y su adición número 2006735, se describe la utilización para la conservación de plantas y frutas recolectadas, de sepiolita de Vallecas con permanganato potásico en concentraciones de entre el 0'5% y el 10% en peso que es difícil de industrializar porque el permanganato potásico es un sólido que tiene solubilidad en agua de un 6% a 20°C.

El permanganato potásico es utilizado también en la patentes ES2081261 en la que no se resuelven los problemas de solubilidad en el procedimiento de fabricación que han sido anteriormente señalados. La patente WO0130658 describe una caja de cartón en la que en su interior está embolsada en un material denominado Tyvek una sal de permanganato que utiliza zeolita como sustrato para absorber etileno en frigoríficos domésticos, pero presenta el mismo inconveniente de fabricación industrial porque se utiliza permanganato potásico en lugar de un sal de permanganato sódico que tiene una mayor solubilidad al agua y proporciona una mayor concentración de producto oxidante de etileno.

Como en el caso anterior, la patente WO2006041608 utiliza también un compuesto que absorbe etileno y que está envasado en Tyvek. En este caso se solventa los problemas de solubilidad del permanganato potásico utilizando una sal de permanganato sódico disuelta al 40% sin embargo el soporte de la misma es un tierra de diatomeas, que es un compuesto que tiene un tamaño de poro demasiado elevado para que sea un sustrato en el que esté optimizada la reacción de oxidación del etileno.

Finalmente, la patente ES2129312 describe un producto absorbente producido a base de sales de manganeso que presenta el inconveniente que necesita utilizar un medio secante en el procedimiento de fabricación.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

La presente invención consiste en un procedimiento de fabricación de un producto absorbente de etileno y del producto absorbente en sí mismo, que está formado por la combinación de silicatos y permanganatos, en particular permanganato sódico líquido absorbido sobre un sustrato de zeolita.

La reacción que tiene lugar para la eliminación del etileno es la siguiente:



Por tanto la reacción que produce el producto absorbente de etileno es en realidad un proceso de oxidación del etileno que reacciona con el permanganato para obtener dióxido de carbono. Se consigue retirar un gas perjudicial para las 5 frutas y verduras, prolongando la vida de las mismas.

La duración del gránulo formado por zeolita y la sal de permanganato sódico, que para facilitar la compresión de la 10 invención denominaremos en adelante como el retardador, es inversamente proporcional al nivel de etileno de la atmósfera que se quiera tratar. Por lo tanto, es de suma importancia la cantidad de sustancia activa, es decir de la sal de permanganato sódico, ya que es la encargada de oxidar dicho gas hasta que sea inactivo fisiológicamente.

Para ello, la mejora frente a otros productos de éste tipo se basa fundamentalmente en la utilización de permanganato 15 sódico en lugar de permanganato potásico, debido al estado líquido en que podemos encontrar el permanganato sódico en comparación con el permanganato potásico, que es un sólido que tiene solubilidad en agua de un 6% a 20°C. Para aumentar el porcentaje de permanganato en el retardador y consiguientemente el rendimiento del producto, la presente 20 invención utiliza el permanganato sódico en lugar del permanganato potásico. Se consigue la primera ventaja de fabricación del retardador que conlleva esta invención, ya que, utilizando permanganato sódico podemos obtener comercialmente en el mercado soluciones de elevada concentración, mientras que, utilizando el permanganato potásico, podremos llegar a una concentración de un 20% utilizando una temperatura de 65°C, con lo que el proceso se complicaría, ya que sería necesario calentar hasta la mencionada temperatura, y la concentración de la disolución que 25 se conseguiría sería siempre menor que la que se puede adquirir comercialmente de permanganato sódico.

Una ventaja adicional de la utilización de permanganato sódico es la mayor concentración que se consigue en el 25 retardador, sin tener que emplear medios secantes como otras patentes, ya que, haciendo uso de la ventaja inicial, se consigue que no sea necesario emplear secadores industriales, para conseguir una concentración final de permanganato más alta que en otros procesos industriales similares.

Para la elección del sustrato es importante considerar la superficie específica de este material para mejorar la absorción 30 del permanganato. A mayor superficie específica, mayor cantidad de permanganato se puede absorber. Pero también es de gran importancia el tamaño de poro del sustrato, ya que no sólo importa que el sustrato tenga elevada superficie específica para que se absorba mucho permanganato, sino que debemos tener en cuenta el posible "efecto de tamiz molecular". Así, debido a que el absorbato es el etileno, y se presupone un diámetro atómico de 3.57 Ångstrom, según dato de interpolación, utilizando una gráfica con pesos moleculares y diámetros atómicos conocidos, se sabe que la 35 capacidad de adsorción de las moléculas de etileno en los centros de reacción, es decir los poros del sustrato, depende de la proporción de poros cuyo tamaño es el adecuado.

Se sabe que para que un poro sea apto para que una molécula se alberge en él para su reacción, su diámetro ha de ser de una a cinco veces superior al diámetro de la molécula. Por tanto, la zeolita, que en general cubre un rango de 40 tamaño de poro de 3 a 10 Ångstrom, siendo es un material idóneo para albergar en su interior las moléculas de etileno para su posterior oxidación por el permanganato.

No se puede decir lo mismo de la tierra de diatomeas, que son rocas silíceas provenientes de restos fosilizados de 45 plantas unicelulares acuáticas, y tienen un esqueleto silíceo que mide entre 50 y 120 micras en estado mineral, y con 20 micras como valor centrado de la distribución granulométrica, debido a que en estado mineral hay muchas fragmentaciones. También hay tierra de diatomeas con tamaños inferiores de 0.09 micras.

En el caso más favorable, las tierras de diatomeas más pequeñas, con 0.09 micas que corresponden a 900 Ångstrom que, según la IUPAC - International Union of Pure and Applied Chemists, corresponde a los macroporos, poros de un tamaño muy superior al ideal para contener moléculas de etileno para su reacción con permanganato, a diferencia de 50 las zeolitas que abarcan el rango de los microporos, que son los poros apropiados para la adsorción y posterior oxidación de las moléculas de etileno.

## DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

55 La figura 1 muestra una vista completa de un soporte plástico con forma de huevo que contiene en su interior una bolsa donde se aloja el material retardador.

La figura 2 muestra la bolsa (4) que se coloca en el interior del cuerpo (1), cuya bolsa está constituida por un material 60 plástico de fibras de polietileno de alta densidad desorientadas, en cuyo interior se ubica el retardador de la maduración objeto de esta invención.

## MODO DE REALIZACIÓN PREFERIDA

65 El producto oxidante de etileno, para la conservación de las frutas y verduras recolectadas para aumentar la vida de las mismas, se aloja en una bolsa que a su vez se introduce en un envase plástico en forma de huevo (1) realizado

preferentemente en material sintético inyectado, con suficiente resistencia, caracterizado por su ligereza y constituido por paredes de poco grosor, en donde se albergan los orificios (2), (2'), (2''). El envase plástico con forma de huevo cuenta con una zona de apoyo plano (3) que cumple 2 funciones, por un lado facilita su posicionamiento en equilibrio, y por otro lado permite la colocación de una etiqueta indicadora de las instrucciones, además de mantener un espacio para anotar la fecha de inicio del retardador.

5 El proceso de fabricación más conveniente del producto para la oxidación de etileno se inicia adicionando conjuntamente en un mezclador la zeolita y el permanganato sódico y agitar hasta que todo el conjunto de la zeolita quede impregnado uniformemente, lográndose esto cuando el color violeta ha quedado distribuido por igual sobre toda 10 la zeolita. La forma óptima de fabricar el retardador consiste en la utilización de permanganato sódico que es adquirido comercialmente al 40%, en un 20% sobre la zeolita, quedando finalmente un producto con un contenido en permanganato de aproximadamente un 8% sobre un sustrato zeolita, por lo que con éste simple método, conseguimos una concentración final muy aceptable para un producto de éste tipo, comparado con invenciones similares para éste producto.

15 Para su uso en los frigoríficos para la conservación de frutas y verduras, el retardador se embalsa (4) en un material plástico hecho a base de fibras de polietileno de alta densidad. El proceso de fabricación de este material plástico consiste en soldar las fibras por presión y calor lo que hace que le otorguen al producto final una gran resistencia al desgarro, a los agentes químicos y a la acción del clima. En particular, este material presenta la ventaja que permite 20 pasar el vapor de agua y otros gases, pero impide que pase el agua. Se debe usar un material que tiene al menos una resistencia de 59 mm de presión hidrostática, es decir de columna de agua, según la norma EN 20811. Las pruebas de resistencia indican que en caso de mojarse la bolsa con el contenido retardador, no mojaría la parte de dentro, y no dejaría pasar el oxidante hacia el exterior, manchando la bolsita, y consecuentemente el frigorífico y sus alimentos, cosa 25 que pasa en otros muchos productos retardadores contenidos en bolsas en las cuales normalmente se utilizan plásticos más finos. Este material está certificado como apto para uso alimentario, ya que no ha sido fabricado con disolventes tales como formaldehído.

30 Todo el conjunto, retardador y la bolsa de microfibras de polietileno de alta densidad que lo contiene, va incluido dentro de un soporte plástico con forma de huevo con orificios (2), (2'), (2''), dividido en dos mitades, una de las cuales está fabricada con tintas termocrómicas, de forma que en condiciones de temperatura ambiente es de color blanco, y cuando se mete al frigorífico vira a color verde, igualándose con la otra mitad del huevo. De ésta forma, y en el momento en que 35 ambas mitades tienen el mismo color, se indica que la temperatura de su frigorífico es la idónea para una mejor conservación de las frutas y verduras, estando dicho rango de temperatura entre 2 y 10°C, y más preferentemente 5°C.

35 Dicho huevo presenta en sus zonas polares una serie de orificios con una distribución tal que se observa un orificio en el vértice polar (2) y los niveles de orificios (2'), (2''), dispuestos radialmente respecto al central, siendo los del segundo nivel de sección sensiblemente ovalados. Dichos orificios permiten que se produzca una corriente de aire que fluye a través del cuerpo, en el que contiene la anteriormente nombrada bolsa de polietileno, cuyo interior contiene el material retardador que es el encargado de la oxidación del etileno hasta dióxido de carbono.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Producto oxidante de etileno, para la conservación de las frutas y verduras recolectadas para aumentar la vida de las mismas, **caracterizado por** la utilización en su fabricación de permanganato sódico, que actúa como agente oxidante del etileno y que por su alta solubilidad permite ser utilizado en una concentración elevada, entre el 20%-60%, para mezclarlo con sustratos silicatos de elevada porosidad, preferiblemente zeolita usada como silicato poroso, con un tamaño medio de poro de 3 a 10 Ángstrom, que es el tamaño adecuado para albergar en su interior las moléculas de etileno, optimizando la reacción con el permanganato sódico.
- 10 2. Producto oxidante de etileno para la conservación de las frutas y verduras, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** se obtiene en un proceso de fabricación basado en mezclar la zeolita en una concentración entre 70-90%, preferiblemente un 80%, con permanganato sódico líquido de concentración entre 20-60%, preferiblemente de un 40%, y añadido sobre dicha zeolita en una concentración entre 10-30%, preferiblemente en un 20%, utilizando para ello un mezclador, mediante simple agitación, hasta que se consigue una homogeneidad de color en la zeolita impregnada, consiguiéndose una concentración final de permanganato sódico entre un 4-12%, preferiblemente un 8%.
- 15 3. Producto oxidante de etileno para la conservación de las frutas y verduras, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por** estar contenido en una bolsa (4) permeable al aire e impermeable a los líquidos, de un material plástico hecho a base de polietileno de alta densidad, consiguiéndose una barrera resistente capaz de separar la materia activa de la fruta y verdura, sin que dicha bolsa de polietileno deje pasar la sustancia activa hacia el exterior, y consiguientemente se quede teñido e inservible.
- 20 4. Producto oxidante de etileno para la conservación de las frutas y verduras, según las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la bolsa de polietileno que contiene en su interior el permanganato sódico y la zeolita, se introduce en un soporte plástico con forma de huevo con orificios (2), (2'), (2''), para permitir el paso del aire y que está fabricado con tintas termocrómicas que cambian de color una vez que se introduce en el frigorífico indicando que la temperatura de funcionamiento es correcta.

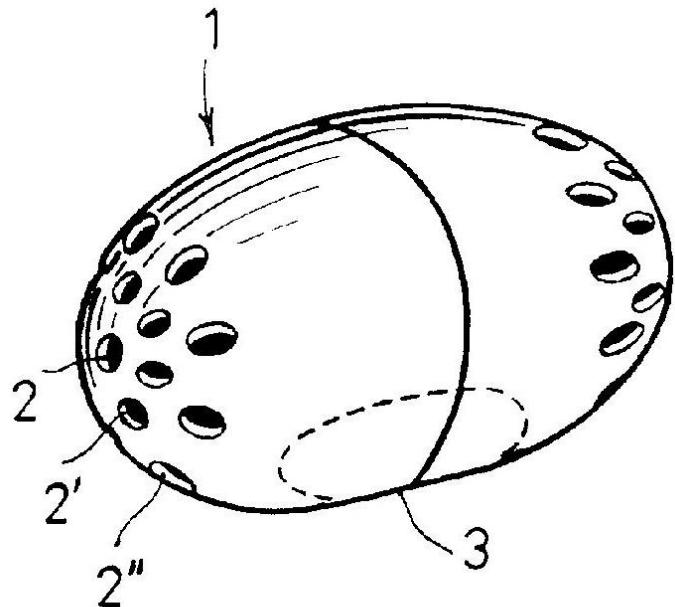


FIG. 1

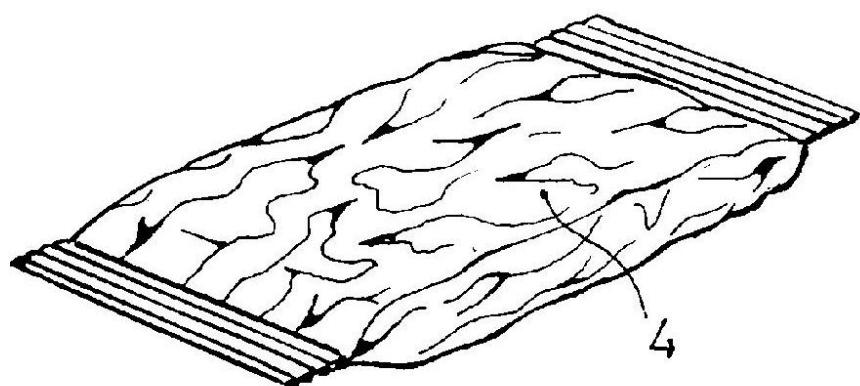


FIG. 2



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA

②1 N.º solicitud: 201130880

②2 Fecha de presentación de la solicitud: 27.05.2011

③2 Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤1 Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥6 Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 2006041608 A1 (SUED CHEMIE INC et al.) 20.04.2006, todo el documento.	1-3
A	WO 02069723 A2 (PROCTER GAMBLE et al.) 12.09.2002, todo el documento.	1-4
A	WO 2010095148 A1 (RELIANCE IND LTD et al.) 26.08.2010, todo el documento.	1-4
A	US 2009206080 A1 (RIBI HANS O) 20.08.2009, todo el documento.	1-4

#### Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

#### El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe 29.01.2013	Examinador M. A. García Coca	Página 1/4
--	---------------------------------	---------------

## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**A23L3/3427** (2006.01)

**A23B7/152** (2006.01)

**B01J20/04** (2006.01)

**B01J20/32** (2006.01)

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

A23L, A23B, B01J

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

INVENES, EPODOC, WPI

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 29.01.2013

**Declaración****Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)**

Reivindicaciones 4  
Reivindicaciones 1-3

SI  
NO

**Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)**

Reivindicaciones 4  
Reivindicaciones 1-3

SI  
NO

Se considera que la solicitud cumple con el requisito de aplicación industrial. Este requisito fue evaluado durante la fase de examen formal y técnico de la solicitud (Artículo 31.2 Ley 11/1986).

**Base de la Opinión.-**

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como se publica.

**1. Documentos considerados.-**

A continuación se relacionan los documentos pertenecientes al estado de la técnica tomados en consideración para la realización de esta opinión.

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	WO 2006041608 A1 (SUED CHEMIE INC et al.)	20.04.2006

**2. Declaración motivada según los artículos 29.6 y 29.7 del Reglamento de ejecución de la Ley 11/1986, de 20 de marzo, de Patentes sobre la novedad y la actividad inventiva; citas y explicaciones en apoyo de esta declaración**

El objeto de la invención, tal y como se recoge en las reivindicaciones 1-4, es un producto oxidante de etileno formado por una zeolita (de tamaño medio de poro de 3 a 10 Angstroms) impregnada con permanganato, contenido en una bolsa de polietileno de alta densidad y todo ello introducido en un soporte plástico fabricado con tintas termocrómicas (reiv. 1, 3 y 4). Es también objeto de la invención el proceso de fabricación de dicho producto (reiv. 2).

**Novedad (art. 6.1 de la Ley 11/1986 de Patentes) y Actividad Inventiva (art. 8.1 de la Ley 11/1986 de Patentes).**

El documento D01 divulga un agente de absorción de etileno, formado por un soporte (zeolita) impregnado con una solución acuosa de permanganato sódico. Este agente puede ser usado directamente, o bien incorporado a un contenedor permeable a etileno, como por ejemplo el polietileno de alta densidad.

Por lo tanto, a la vista del estado de la técnica, las características de las reivindicaciones 1-3 ya son conocidas del documento D01, donde han sido divulgadas. En consecuencia, el objeto de la invención tal y como se recoge en dichas reivindicaciones, no es nuevo, ya que pertenece al estado de la técnica conocido, en el sentido del art. 6.1 de la Ley 11/1986 de Patentes y carece de actividad inventiva en el sentido del art. 8.1 de la Ley 11/1986 de Patentes.