

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 989**

51 Int. Cl.:

**A23L 35/00** (2006.01)

**C09D 191/06** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **30.03.2011** **E 11719318 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.03.2016** **EP 2552243**

54 Título: **Nueva cera de recubrimiento a base de copolímeros, usos de la misma y procedimiento de preparación**

30 Prioridad:

**31.03.2010 FR 1052404**

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

**27.05.2016**

73 Titular/es:

**FROMAGERIES BEL (100.0%)**  
**2 Allée de Longchamp**  
**92150 Suresnes, FR**

72 Inventor/es:

**PENNARUN, PIERRE-YVES**

74 Agente/Representante:

**PONTI SALES, Adelaida**

ES 2 571 989 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

Nueva cera de recubrimiento a base de copolímeros, usos de la misma y procedimiento de preparación

- 5 **[0001]** La presente invención tiene por objeto una nueva composición de recubrimiento, en forma de cera de recubrimiento, en particular para quesos. Tiene asimismo por objeto el procedimiento de preparación de dicha composición, así como un procedimiento de recubrimiento de productos alimentarios por esta composición y los productos alimentarios así recubiertos.
- 10 **[0002]** Algunos quesos, más en particular los quesos de pasta firme, se acondicionan con un recubrimiento protector con el fin de evitar por una parte la desecación de los quesos en el curso de su conservación y de su comercialización y, por otra parte, la alteración del queso por microorganismos.
- 15 **[0003]** Con excepción de las capas a base de materiales plásticos sintéticos, de tipo polímero de acetato de vinilo, las ceras son los materiales de recubrimiento usados más frecuentemente.
- [0004]** Para este fin se usan ceras de diferentes orígenes. Las ceras de hidrocarburos de origen de petróleo se usan ampliamente; están constituidas por una mezcla de parafinas, de ceras microcristalinas, y en su caso aceites minerales. Este tipo de recubrimiento así como su modo de aplicación se describen en la solicitud de patente 20 FR-1.453.977.
- [0005]** Estos materiales de recubrimiento, en particular las ceras de recubrimientos, deben presentar un carácter plástico y maleable, no ser quebradizos o no adherirse al queso durante la eliminación en el momento del consumo de los quesos.
- 25 **[0006]** Además, estos materiales de recubrimiento, en particular las ceras de recubrimientos, deben presentar propiedades de fusión. Son líquidos a las temperaturas de recubrimiento de los quesos por inmersión o por pulverización (40 a 100°C). Son cerosos y sólidos a temperatura ambiente, después de cristalización de sus constituyentes.
- 30 **[0007]** Si bien las ceras de hidrocarburos usadas más comúnmente presentan excelentes propiedades funcionales y responden en todos los puntos a los criterios expresados anteriormente, presentan sin embargo un impacto ambiental no despreciable ya que por una parte, se obtienen de recursos no renovables, y por otra parte, durante su incineración o biodegradación (compost), producen gases con efecto de invernadero que contribuyen al calentamiento climático.
- 35 **[0008]** Numerosos autores han buscado además encontrar compuestos de sustitución; se pueden citar los recubrimientos, en forma de ceras, constituidos por mono y diglicéridos de ácidos grasos que comparativamente con las ceras de hidrocarburos, presentan defectos de temperatura ambiente. Estos productos de sustitución son:
- 40 - de menor resistencia mecánica a los choques,  
 - a veces de carácter quebradizo con una tendencia a la escamadura durante su eliminación en el momento del consumo del producto, más en particular cuando la apertura del recubrimiento se realiza mediante una tira de arrancado (tircel); esto se cumple aún más claramente cuando se usa una fracción importante de productos 45 cristalinos a temperatura de fusión elevada, como por ejemplo ácidos grasos de cadena larga,  
 - a veces de carácter adhesivo y graso al tacto para productos obtenidos por ejemplo a partir de ácidos grasos más cortos y cuya temperatura de fusión es inferior a 40°C,  
 - a veces menos resistentes a las agresiones externas tales como los microorganismos (lipólisis).
- 50 **[0009]** Aunque algunos de estos recubrimientos, en particular en forma de ceras, presentan buenas propiedades plásticas a temperatura ambiente, se constata un comportamiento menos bueno de estos recubrimientos a temperaturas superiores o inferiores susceptibles de alcanzarse en el curso del ciclo de distribución del queso. Así, algunos productos son demasiado quebradizos a temperaturas del orden de 4°C mientras que otros presentan un carácter muy adhesivo con aparición de grasa, pegado en el embalaje, posible migración de los 55 colorantes o de los componentes glicéricos en el embalaje. Además, los constituyentes de estos recubrimientos tienen una estructura química muy próxima a la de los triglicéridos del queso y tienen una masa molecular baja, lo que puede favorecer su posible migración y su miscibilidad hacia el queso.
- [0010]** Para paliar estos problemas, algunas composiciones de recubrimiento usan polímeros de ésteres

vinílicos de ácidos grasos como capas dispersables en agua. Este tipo de recubrimiento así como su forma de aplicación se describen en la patente EP-2.044.836. El producto final es recubierto por un film o una película de grosor inferior a 500 µm, y más en particular inferior a 100 µm.

5 **[0011]** Asimismo, el documento US-7.312.272 se refiere a dispersiones acuosas de copolímeros de tipo poli(éster de vinilo), útiles en particular para el recubrimiento de productos alimentarios. Sin embargo los copolímeros usados no son copolímeros «de bloques», dado que la polimerización en emulsión lleva invariablemente a copolímeros «estadísticos». El documento WO-2009/016.239 se refiere a dispersiones acuosas de copolímeros tribloque, útiles en particular para el revestimiento de diversos sustratos, pero no desvela el uso de estas  
10 dispersiones para el recubrimiento de productos alimentarios. El documento EP-1.917.862 se refiere a composiciones de recubrimiento de quesos, que comprenden una dispersión acuosa de polímeros y una cera a modo de aditivo.

**[0012]** Sin embargo, estos productos no presentan las propiedades requeridas para una cera de  
15 recubrimiento en términos de fusión/cristalización para la operación de recubrimiento, resistencia a los choques y facilidad de eliminación por facilidad de pelado en el consumo. En efecto, como cualquier capa, su eliminación se realiza mediante descortezado y el depósito de estas dispersiones acuosas en la superficie de los quesos necesita una operación de secado. Además, este procedimiento de recubrimiento está incluido en el proceso mismo de maduración del queso y en realidad no está destinado a la conservación y al transporte de los quesos.

20 **[0013]** Con el fin de mejorar la facilidad de pelado y de reducir el carácter adhesivo del recubrimiento, algunas composiciones de recubrimiento usan una mezcla de un copolímero de acetato de vinilo, maleato de dibutilo y cera. Este tipo de recubrimiento así como su forma de aplicación se describen en la solicitud internacional WO-2007/116.020. Si bien la facilidad de pelado del recubrimiento se mejora claramente, estas composiciones se  
25 obtienen igualmente, sin embargo, a partir de dispersiones acuosas de copolímeros y necesitan así una fase de secado.

**[0014]** Se han descrito también composiciones de recubrimiento a base de copolímeros de bloques.

30 **[0015]** El documento WO-2009/016.239 describe una composición a base de materiales constituidos por al menos 2 bloques de monómeros vinílicos de los que al menos uno es cristizable. Estos polímeros se fabrican en solución según un procedimiento de polimerización particular denominado RAFT. Esta composición de polímeros se usa en dispersión acuosa para suministrar recubrimientos en forma de películas cristalizables, usadas como películas o capas de superficies, por ejemplo metálicas o plásticas. La composición de recubrimiento del documento  
35 WO-2009/016.239 no es apropiada para suministrar una cera de recubrimiento, a fortiori una cera de recubrimiento de producto alimentario. Además el procedimiento RAFT introduce cantidades no despreciables de compuestos de azufre conocidos por ser muy olorosos y por tanto incompatibles para uso alimentario. De hecho, la migración de estos compuestos en el producto alimentario induciría defectos organolépticos.

40 **[0016]** El documento WO-2009/065,749 describe un compuesto de polímero usado como aditivo en composiciones plásticas. Este polímero se solubiliza en un monómero reactivo líquido a temperatura ambiente para integrarse en otra composición polimérica. Este polímero no se usa solo. En ningún caso se destina a su uso como recubrimiento alimentario ya que en este caso sería necesario realizar la transformación química final de este polímero directamente en el producto que se va a recubrir, lo que parece altamente improbable en la práctica.

45 **[0017]** La cera de origen fósil sigue siendo así por el momento la solución más interesante y por tanto la más usada para el recubrimiento de producto alimentario.

**[0018]** La presente invención tiene por objeto suministrar una composición de recubrimiento de producto  
50 alimentario que presenta características fisicoquímicas y funcionales satisfactorias.

**[0019]** La presente invención tiene también por objeto suministrar una cera de recubrimiento de producto alimentario que presenta características fisicoquímicas y funcionales satisfactorias.

55 **[0020]** La presente invención tiene igualmente por objeto suministrar una composición de recubrimiento de producto alimentario que permite superar los inconvenientes mencionados anteriormente relativos a las ceras de hidrocarburos, en particular en lo que se refiere a los costes y los perjuicios para el medio ambiente.

**[0021]** Así, la presente invención se refiere a una nueva composición de recubrimiento de un producto

alimentario, en particular una cera de recubrimiento de un producto alimentario, en particular de queso, y más en particular de queso de pasta firme, que comprende al menos un copolímero de bloques constituido por al menos un bloque de polímero (A) obtenido de la polimerización de al menos dos monómeros ( $M_A$ ), idénticos o diferentes, derivados de ácidos grasos de cadena larga, que comprende de 14 a 34, más en particular de 14 a 22, en particular de 14 a 18 átomos de carbono, y de al menos un bloque de polímero (B), diferente de (A), obtenido de la polimerización de al menos dos monómeros ( $M_B$ ), idénticos o diferentes, derivados de ácidos grasos de cadena corta, más en particular que comprenden de 2 a 16 átomos de carbono.

**[0022]** En el marco de la presente invención, el término «composición de recubrimiento» designa una cera de recubrimiento.

**[0023]** En el marco de la presente invención, se entiende por «cera de recubrimiento» una mezcla maleable a temperatura ambiente (normalmente entre 15 y 30°C), generalmente a base de polímeros y/o de moléculas que comprenden de 5 a 50 átomos de carbono, cuyas propiedades esenciales son hidrofobia, propiedades de barrera para el vapor de agua, una temperatura de fusión superior a la temperatura ambiente, es decir, generalmente superior a 35°C, y una baja viscosidad en estado fundido. La cera de recubrimiento de la invención se elimina mediante pelado antes del consumo del producto alimentario recubierto.

**[0024]** Además, la cera de recubrimiento de la invención presenta una viscosidad suficientemente baja en estado fundido para permitir un recubrimiento de productos alimentarios, esencialmente por inmersión o incluso por pulverización. Durante su uso en un procedimiento de recubrimiento de producto alimentario, la cera de recubrimiento de la invención no se dispersa en agua en ningún momento.

**[0025]** La cera de recubrimiento de la invención es insoluble en agua.

**[0026]** La cera de recubrimiento de la invención posee un contenido de agua muy reducido, generalmente inferior al 10%, preferentemente inferior al 5%, preferentemente inferior al 1% en peso con respecto al peso total de la cera de recubrimiento.

**[0027]** Preferentemente, la cera de recubrimiento de la invención no contiene agua.

**[0028]** En el marco de la presente invención, se entiende por cadena larga una cadena de alquilo saturada de tipo lineal o ramificado, que incluye al menos 14 átomos de carbono.

**[0029]** En el marco de la presente invención, se entiende por cadena corta una cadena de alquilo saturada de tipo lineal o ramificado, que incluye menos de 16 átomos de carbono.

**[0030]** Se entiende por «copolímero de bloques» un polímero  $(M_A)_n-(M_B)_m$  constituido por al menos dos homopolímeros  $(M_A)_n$  y  $(M_B)_m$  unidos por enlaces covalentes; siendo n y m números enteros superiores a 1. Cada bloque de copolímero (homopolímeros  $(M_A)_n$  o  $(M_B)_m$ ) se obtiene de la polimerización de un único tipo de monómero ( $(M_A)$  o  $(M_B)$ ).

**[0031]** Se entiende por monómeros derivados de un ácido graso o monómeros derivados de un ácido graso funcionalizados (MAGF = Monómeros de Ácidos Grasos Funcionalizados), monómeros derivados de ácidos grasos (y/o de sus derivados) funcionalizados por injertos que contienen un doble enlace etilénico C=C. Se obtienen a partir de ácidos grasos saturados y/o de sus derivados tales como alcoholes o éteres, que son lineales o ramificados. Los ácidos grasos saturados y sus derivados se obtienen de compuestos de origen natural (por ejemplo, materias grasas alimentarias), o después de una etapa de hidrogenación total de ácidos grasos insaturados, o incluso después de una transformación química de las funciones de ácidos carboxílicos de los ácidos grasos (alcoholes y éteres). Los MAGF contienen así una función etilénica que es sustituida al menos una vez por un ácido graso o derivado de ácido graso.

**[0032]** Los MAGF se obtienen preferentemente, pero no exclusivamente, a partir de los ácidos grasos presentes en la materia grasa vegetal, ya que estos últimos presentan propiedades fisicoquímicas cercanas a las de la cera mineral a la vez que están ampliamente extendidos, disponibles y renovables. Otra fuente de ácidos grasos, que se usará en minoría en la presente cera debido a su carácter no renovable, se refiere a la oxidación de parafinas y productos asimilados como los aceites minerales (hidrocarburos de cadena corta que comprenden menos de 25 átomos de carbono, o hidrocarburos cíclicos hidrogenados). Esta fuente se usará únicamente con fines de modificación de propiedades fisicoquímicas que no pueden obtenerse mediante MAGF de origen renovable.

Finalmente, otra fuente de ácidos grasos se obtiene por oxidación de parafina o cera de poli(etileno) de síntesis obtenidas preferentemente a partir de materias primas renovables (por ejemplo, metano de la biomasa). Estos MAGF se obtienen a partir de ácidos o de alcoholes grasos insaturados, lineales o ramificados y de longitud de cadena carbonada variable, comprendida ventajosamente entre 2 y 22 átomos de carbono incluidos; sin embargo, 5 pueden usarse ácidos o alcoholes grasos que tienen cadenas carbonadas de tamaño superior (hasta más de 34 carbonos). Como ejemplo de ácidos grasos lineales que pueden ser funcionalizados puede citarse acetato (C2), dodecanoato (C12) o estearato (C18); como ejemplo de ácidos grasos ramificados que pueden ser funcionalizados se pueden citar las mezclas de isómeros tales como neododecanoato (C12), neodecanoato (C10), neononanoato (C9) o incluso neo octanoato (C8); como ejemplo de alcoholes grasos se puede citar etanol (C2), butanol (C4), 10 dodecanol (C12), hexadecanol (C18).

**[0033]** El solicitante ha demostrado de forma totalmente inesperada que una mezcla de polímeros obtenidos a partir de MAGF presentaba propiedades físicas (fusión) y mecánicas (índice de cristalinidad) equivalentes a las de la cera de recubrimiento para el queso y que permiten su uso tal cual. Ha demostrado igualmente que este material 15 presenta asimismo todas las aptitudes de protección del producto, de resistencia a los choques y de facilidad de pelado indispensables para un uso de recubrimiento para quesos.

**[0034]** De hecho, el solicitante ha demostrado que un producto obtenido de la copolimerización en proporciones apropiadas de bloques de MAGF permite obtener sustancias líquidas a temperaturas de recubrimiento de los quesos por inmersión o pulverización y sólidos a temperatura ambiente después de cristalización de estos bloques. 20

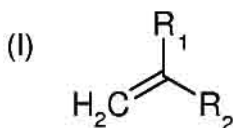
**[0035]** En la presente invención, el término queso designa cualquier queso suficientemente firme para ser recubierto, es decir, que tiene un extracto seco superior al 45%, que se obtiene de: 25

- una primera transformación directamente a partir de leche entera, descremada o mezcla de las dos; estando la leche en forma líquida o de polvo reconstituida, de concentrados lácteos líquidos o en forma de polvo reconstituida,
- o una segunda transformación por un tratamiento de fundido o de procedimiento según la solicitud de patente FR-2.778.821 o procedimientos equivalentes. 30

**[0036]** La materia grasa láctea puede ser sustituida total o parcialmente por materia grasa vegetal.

**[0037]** Entre los quesos comercializados con recubrimiento se pueden citar los quesos de pasta prensada de tipo Gouda, Edam, Cheddar, quesos frescos de pasta hilada (mozzarella por ejemplo) pero también quesos fundidos 35 firmes.

**[0038]** Según una forma de realización preferida, los monómeros ( $M_A$ ) y ( $M_B$ ) responden a la fórmula general siguiente (I):



en la que:

$R_1$  representa un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo lineal o ramificada que incluye de 1 a 6 átomos de carbono; 45

$R_2$  representa un grupo  $(CH_2)_p-OCOR_3$ ,  $(CH_2)_p-OR_4$  o  $COOR_5$  con  $p = 0$  ó  $1$ ; siendo  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  idénticos o diferentes y que representan cadenas de alquilo ramificadas o lineales que provienen de ácidos grasos saturados.

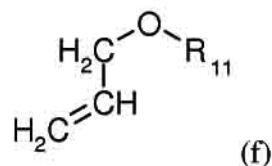
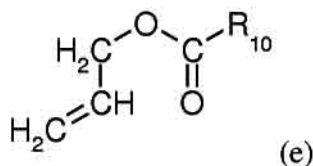
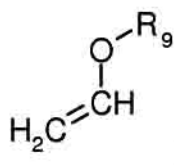
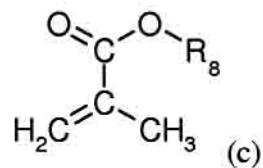
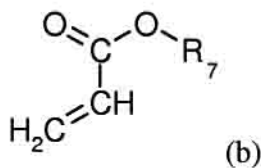
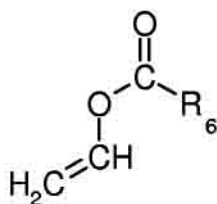
**[0039]** Para ( $M_A$ ), la cadena de alquilo de los grupos  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  comprende al menos 14 átomos de carbono. 50 Para ( $M_B$ ), la cadena de alquilo de los grupos  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  comprende como máximo 16 átomos de carbono.

**[0040]** La invención se refiere en particular a una nueva composición de recubrimiento para queso, normalmente una cera de recubrimiento, constituida por al menos un bloque de polímero (A) obtenido de la polimerización de un monómero ( $M_A$ ) puro o en mezcla elegido entre los MAGF siguientes: éster vinílico de ácido(s) 55 graso(s), y/o de un acrilato de alcohol(es) gras(os) y/o de un metacrilato de alcohol(es) gras(os) y/o de un éster

alílico de ácido graso, y/o éter alílico de ácido o de alcohol graso, y/o incluso de un éter vinílico de ácido o alcohol graso; y de al menos un bloque de polímero (B) obtenido de la polimerización de un monómero puro ( $M_B$ ) o de una mezcla de monómeros elegidos entre las familias citadas para el bloque (A), siendo este monómero o mezcla de monómeros en el bloque (B) diferente de (A).

5

**[0041]** Entre los monómeros ( $M_A$ ) y ( $M_B$ ) preferidos, se puede citar en particular los monómeros de fórmulas siguientes:



10

**[0042]** La fórmula (a) representa un éster vinílico de ácido graso, la fórmula (b) representa un acrilato de alcohol graso, la fórmula (c) representa un metacrilato de alcohol graso, la fórmula (d) representa un éter de vinilo, la fórmula (e) representa un éster alílico de ácido graso y la fórmula (f) representa un éter de alilo.

15 **[0043]** En las fórmulas (a) a (f), los grupos  $R_6$  a  $R_{11}$  representan cadenas de alquilo ramificadas o lineales que provienen de ácidos grasos saturados como los definidos anteriormente.

**[0044]** Preferentemente, los bloques de polímeros (A) se obtienen a partir de monómeros ( $M_A$ ) derivados de ácidos grasos de cadena larga, como por ejemplo estearato de vinilo, behenato de vinilo, metacrilato de estearilo, metacrilato de behenilo, acrilato de estearilo o incluso acrilato de behenilo.

20

**[0045]** Preferentemente, los monómeros ( $M_A$ ) son ésteres vinílicos de ácidos grasos de cadena larga de fórmula (a), como por ejemplo estearato de vinilo.

25 **[0046]** Preferentemente, los monómeros ( $M_A$ ) son acrilatos de alcohol graso de cadena larga de fórmula (b), como por ejemplo acrilato de estearilo.

**[0047]** Los polímeros (A) de cadenas largas son preferentemente cristalinos a temperatura ambiente.

30 **[0048]** Según una forma de realización preferida, los bloques de polímeros (B) se obtienen a partir de monómeros ( $M_B$ ) derivados de ácidos grasos de cadena corta, como por ejemplo dodecanoato de vinilo, acetato de vinilo o incluso acrilato de dodecilo, o de cadena ramificada, como por ejemplo neodecanoato de vinilo.

**[0049]** Preferentemente, los monómeros ( $M_B$ ) son ésteres vinílicos de ácidos grasos de cadena corta de fórmula (a), como por ejemplo dodecanoato de vinilo, solo o en mezcla con neodecanoato de vinilo.

35

**[0050]** Preferentemente, los monómeros ( $M_B$ ) son acrilatos de alcohol graso de cadena corta de fórmula (b), como por ejemplo acrilato de dodecilo.

40 **[0051]** Los polímeros (B) de cadenas cortas son preferentemente amorfos a temperatura ambiente y a la temperatura de conservación en un lugar fresco (2-8°C).

**[0052]** Así, según una forma de realización ventajosa, la composición de recubrimiento según la invención se

obtiene por síntesis de bloques de monómeros, y ello en proporciones definidas de un monómero ( $M_A$ ) y de un monómero ( $M_B$ ) comprendidas entre 5/95 y 95/5, ventajosamente entre 20/80 y 80/20, preferentemente entre 30/70 y 70/30 y preferentemente entre 40/60 y 60/40.

- 5 **[0053]** Con el fin de reducir el riesgo de migración durante el recubrimiento, se prefiere usar copolímeros de bloques con la masa molecular más elevada posible, en particular superior a 1.000 Da e inferior a 100.000 Da, más en particular inferior a 50.000 Da, y preferentemente inferior a 30.000 Da.

- [0054]** Según una forma de realización en particular, la composición de recubrimiento según la invención  
10 puede comprender además un aditivo cuya proporción en masa es inferior al 30% de la masa total de la composición.

- [0055]** Por aditivo se entiende en particular las sales de ácidos grasos (E470), o bien los ésteres de ácidos grasos como por ejemplo los mono- y diglicéridos de ácidos grasos (E471), los ésteres de ácidos grasos (E472), los  
15 sucroésteres de ácidos grasos (E473), los sucroglicéridos (E474), los ésteres poliglicéricos de ácidos grasos (E475), los ésteres de ácidos grasos de sorbitano (E491 a E495) como por ejemplo el triestearato de sorbitano. Se entiende igualmente por aditivo las ceras de origen natural como por ejemplo las ceras de abeja (E901), de candelilla (E902), de carnauba (E903), de goma laca (E904). Se entiende igualmente por aditivo, pero con menos preferencia, las ceras de origen fósil, por tanto no renovable, como la cera microcristalina o la cera parafínica.

- 20 **[0056]** La invención se refiere igualmente a una composición, normalmente una cera de recubrimiento, obtenida a partir de un copolímero multibloque constituido por al menos 2 monómeros (copolímero ABA obtenido a partir de los monómeros ( $M_A$ ) y ( $M_B$ )) o más de 2 monómeros (copolímero ABC por ejemplo para un polímero sintetizado a partir de los monómeros ( $M_A$ ), ( $M_B$ ) y ( $M_C$ )). El monómero ( $M_C$ ) usado para la síntesis de este polímero  
25 puede elegirse en una misma familia química (vinílicos, acrilatos, metacrilatos, maleatos, alílicos) o bien de familias diferentes, o bien incluso este monómero puede ser mono, di, tri o quadri sustituido por ácidos grasos y derivados.

- [0057]** La invención se refiere igualmente al procedimiento de preparación de una composición de recubrimiento tal como se define anteriormente, que comprende esencialmente etapas de polimerización de los  
30 bloques de monómeros ( $M_A$ ) y ( $M_B$ ). Los bloques de copolímeros pueden prepararse mediante introducciones sucesivas de monómeros que constituyen los bloques sucesivos ( $M_A$ ) y ( $M_B$ ). Puede plantearse igualmente la realización de síntesis más específicas. Así, la introducción de agentes de transferencia en el medio de reacción en fin de síntesis puede permitir reducir las masas moleculares medias. Entre los agentes de transferencia, pueden citarse los tioles, los disulfuros, los halocarbonos, algunos éteres vinílicos, algunos disolventes como los alcoholes  
35 terciarios, el tolueno o el cloroformo. Los agentes de transferencia pueden ser eliminados por evaporación en caliente y al vacío durante etapas de desodorización. Finalmente, el iniciador en sí u otro iniciador puede asegurar esta función cuando se añade al final de la reacción. Estos agentes de transferencia y las formas de uso son bien conocidos por el experto en la materia, como por ejemplo en el campo del poli(etileno-co-acetato de vinilo).

- 40 **[0058]** La forma de polimerización que se adoptará más preferentemente es la que consiste en realizar un polímero de arquitectura y masa molecular controladas. Entre estas arquitecturas, se puede citar por ejemplo los copolímeros lineales, los copolímeros en peine, los copolímeros en estrella, o incluso los copolímeros dendríticos hiperramificados. Estas arquitecturas y masas moleculares controladas se obtienen mediante las reacciones de polimerización en vivo tales como la polimerización aniónica, catiónica o de radicales controlada (CRP). Entre estas  
45 formas de síntesis, la polimerización de radicales por transferencia de átomos (ATRP), o la polimerización de radicales con transferencia de cadena por adición-fragmentación reversible (RAFT) o incluso la polimerización con mediación de los nitróxidos (NMP), permiten preparar copolímeros multibloque de baja masa molecular.

- [0059]** La reacción de polimerización se realiza preferentemente por inicio térmico de un iniciador de radical,  
50 o en presencia de un iniciador aniónico o catiónico. Los iniciadores de radicales usados más frecuentemente forman parte de la familia de los peróxidos orgánicos (peróxidos de diacilo, peróxidos de dialquilo, hidroperóxidos, peróxidos de cetona, peróxidos de dicarbonato, peroxiésteres); los iniciadores de radicales minerales están disponibles igualmente como, por ejemplo, el diyodo ( $I_2$ ) o los persulfatos de sodio, de potasio o de amonio. Sin embargo, pueden usarse iniciadores aniónicos (hidróxidos, alcoholatos, carbaniones como el anión butilo en el litio de butilo) o  
55 catiónicos (ácido, carbocationes, amonio), o directamente la luz, para inicializar la reacción. Entre todos estos iniciadores, se usarán preferentemente los iniciadores de radicales que provienen de recursos renovables como por ejemplo el peroxidicarbonato de dimiristilo (Nº CAS 53220-22-7), el peróxido de didecanoilo (Nº CAS 762-12-9), el peroxidicarbonato de dicetilo (Nº CAS 26322-14-5), el peroxidicarbonato de di(n-propilo) (Nº CAS 16066-38-9) o el peróxido de dilauroilo (Nº CAS 105-74-8) cuyos constituyentes principales son derivados de los ácidos grasos.

**[0060]** La polimerización de radicales se efectúa a una temperatura comprendida entre 50°C y 200°C según el iniciador usado y la cinética de reacción deseada. Se usará preferentemente una temperatura de reacción superior a la temperatura de fusión de los monómeros y del polímero obtenido, que sea superior a 50°C; se usará preferentemente la temperatura más baja posible con el fin de reducir los riesgos de degradación de las materias primas, de permitir el uso de disolvente(s) o de agentes de transferencia de baja temperatura de ebullición que facilitan su eliminación después de la síntesis, o bien incluso para reducir el impacto de la síntesis en el medio ambiente y el coste de fabricación.

10 **[0061]** La invención se refiere también a un procedimiento de recubrimiento de un producto alimentario, en particular de un queso y más en particular de un queso de pasta firme que comprende una etapa de aplicación en un producto alimentario entero o en una porción de un producto alimentario de la composición según la invención, normalmente una cera de recubrimiento según la invención.

15 **[0062]** Según una forma de realización en particular, la etapa de aplicación mencionada anteriormente consiste en templar el producto que se va a recubrir en la composición en estado viscoso, realizándose en su caso esta etapa de inmersión en 2 veces. Se sigue de una etapa de enfriamiento del producto recubierto, por inmersión en agua helada, y después puesta en cámara fría a una temperatura de 3°C, durante un tiempo que puede ir de 12 h a 60 h. Finalmente, el producto recubierto se conserva entre 2°C y 6°C hasta el consumo del producto.

20 **[0063]** Según otra forma de realización en particular, la etapa de aplicación mencionada anteriormente consiste en moldear el producto que se va a recubrir con la composición en estado fundido y muy viscosa, normalmente en forma de cera fundida y viscosa. Se sigue de una etapa de enfriamiento del producto recubierto, por inmersión en agua helada, y después puesta en cámara fría a una temperatura de 3°C, durante un tiempo que puede ir de 12 h a 60 h. Finalmente, el producto recubierto se conserva entre 2°C y 6°C hasta el consumo del producto.

**[0064]** La invención se refiere también a un producto alimentario recubierto, en particular queso recubierto, susceptible de obtenerse por el procedimiento mencionado anteriormente.

30 **[0065]** La invención se refiere también al uso de una composición según la invención, normalmente de una cera de recubrimiento según la invención, para el recubrimiento de un producto alimentario, en particular de queso, y más en particular de queso de pasta firme.

## 35 PARTE EXPERIMENTAL

### **Ejemplo 1 - Recubrimiento nº 1**

**[0066]** Se puede citar como composición especialmente ventajosa la resultante de la copolimerización de un primer bloque de estearato de vinilo (Nº CAS 111-63-7) y de un segundo bloque de dodecanoato de vinilo (Nº CAS 2146-71-6) en proporciones comprendidas entre 40/60 y 60/40. La síntesis se realiza a 80°C en atmósfera inerte (nitrógeno) y en agitación permanente. El primer monómero se introduce en el reactor con el iniciador de radicales (peróxido de lauroilo) y la reacción se inicia en seguida. Cuando la cantidad de monómero no representa más que el 10% de su valor inicial, el segundo monómero se introduce en el reactor y la reacción se lleva hasta su final. La cantidad de monómeros residuales se determina por espectroscopia infrarroja de transformada de Fourier (muestra depositada en un ATR de diamante mono-reflexión, dispositivo Spectrum 100 Perkin Elmer, 16 barridos, 400-4.000 cm<sup>-1</sup>, resolución 4 cm<sup>-1</sup>: la cinética y el rendimiento de reacción se siguen a partir de las áreas de las bandas de absorción situadas a 1.760 cm<sup>-1</sup> para la función éster del monómero, a 1.724 cm<sup>-1</sup> para la función éster del polímero y a 1.646 cm<sup>-1</sup> para la función vinílica) y la síntesis se interrumpe cuando la concentración de monómero se hace inferior al 0,5% de la inicial (límite de detección). Los monómeros residuales se eliminan por calentamiento al vacío (<10 mbar - 100°C) durante 24 h. La masa molecular media en número del polímero (M<sub>n</sub>) se determina por cromatografía de exclusión estérica (ISO 16014). El polímero obtenido en este caso concreto tiene una masa molecular media en número (M<sub>n</sub>) inferior a 100.000 Da. El producto obtenido se analiza por calorimetría diferencial de barrido (DSC2920 TA Instrumento calibrado con indio). La muestra se calienta en primer lugar a 120°C para borrar su historia térmica y después se enfría a -100°C a 4°C/min. Entonces se determinan las temperaturas de fusión (máximos de los picos de fusión) después de calentamiento a 4°C/min de -100°C a 120°C.

**[0067]** El polímero presenta una temperatura de fusión de 47°C para el bloque que contiene ácidos grasos largos y una temperatura de fusión de -2°C para el bloque de ácidos grasos cortos. Es visible una tercera zona de



fusión de baja intensidad. Con las otras dos zonas de fusión, indique la presencia de un tercer bloque en el polímero. El de -2°C corresponde al poli(dodecanoato de vinilo), el de 47°C al poli(estearato de vinilo) y el tercero situado entre 5°C y 30°C a un pequeño bloque de poli(dodecanoato de vinilo-co-estearato de vinilo) producido durante la incorporación del segundo monómero mientras que permanecía incluso el 10% del primer monómero. La entalpía de fusión de este polímero, tomada en el campo de uso, es decir de 0°C a 95°C es del orden de 50 J/g frente a un orden de magnitud de 150 J/g para una cera de origen mineral (ceras analizadas por DSC en las mismas condiciones de enfriamiento desde el estado fundido para borrar su historia térmica después de calentamiento).

**[0068]** Esta composición (nº 1) se ha probado como recubrimiento para queso según un procedimiento de depósito por inmersión manual a una temperatura comprendida entre 80°C y 95°C, con resultados positivos comparables a un testigo con cera mineral. El peso de los recubrimientos es de 4 g para un queso de 20 g. Se usa una tira de apertura entre la cera y el queso para permitir la apertura de la cera por rasgado y después arrancado. Para los dos tipos de recubrimiento (presente invención y testigo), la apertura es franca y la cera después de la apertura forma dos semicubiertas sólidas y maleables. La cera de la presente invención permanece más plástica en el sentido de que su masa molecular es de 100.000 Da frente a menos de 1.500 Da para el testigo.

**[0069]** La composición del recubrimiento nº 1 presenta todas las características de una cera de recubrimiento para productos alimentarios.

## 20 Ejemplo 2 - Recubrimiento nº 2

**[0070]** Otra composición de recubrimiento ventajosa consiste en realizar una síntesis en las mismas condiciones que antes con 2 bloques de monómeros, por ejemplo un primer bloque de estearato de vinilo (50% del total en peso) y segundo bloque (50% del total en peso) constituido por una mezcla en proporciones definidas del 80% de dodecanoato de vinilo y del 20% de isómeros de neodecanoato de vinilo (Nº CAS 51000-52-3). El primer bloque de estearato de vinilo conserva una temperatura de fusión de 47°C mientras que el segundo bloque posee una temperatura de fusión de -8°C y una entalpía de fusión mucho más baja que para un bloque equivalente de poli(dodecanoato de vinilo). Esta propiedad proviene del hecho de que el poli(neodecanoato de vinilo) es un polímero amorfo. La copolimerización estadística que se genera al mezclar el dodecanoato de vinilo y el neodecanoato de vinilo perturba la cristalinidad del dodecanoato de vinilo en el polímero, de donde se obtiene una entalpía de fusión más baja (menos cristalinidad) y una temperatura de fusión más baja. De la misma forma, el bloque intermedio entre los dos bloques principales (residuo de estearato de vinilo al 10% durante la incorporación en la síntesis de la mezcla para el segundo bloque) es perturbado también significativamente dado que ya no cristaliza. El comportamiento mecánico del recubrimiento correspondiente (nº 2) es así más regular entre las bajas temperaturas de uso (conservación) y las más elevadas (30-35°C en la mano). Presenta características similares al recubrimiento nº 1, es decir, que es más plástico que la cera mineral, forma dos semicubiertas después de la apertura pero es un poco más flexible que el nº 1 a baja temperatura.

**[0071]** La composición del recubrimiento nº 2 presenta todas las características de una cera de recubrimiento para productos alimentarios.

**[0072]** Según el tipo de bloques de monómeros empleados, las proporciones de la mezcla y las condiciones de la síntesis, se obtienen así composiciones de recubrimiento en las que se pueden modificar las propiedades térmicas (temperatura y entalpía de fusión), para obtener un producto que cumpla las funcionalidades de la cera de recubrimiento.

**[0073]** La mezcla de dos homopolímeros constituidos por dos monómeros diferentes conduce al mismo comportamiento térmico que los polímeros citados anteriormente. Así, la mezcla de poli(estearato de vinilo) (recubrimiento nº 3), de poli(dodecanoato de vinilo) (recubrimiento nº 4) y de un polímero de cohesión (recubrimiento nº 5) posee propiedades térmicas similares al recubrimiento nº 1: una fusión a -2°C y una segunda a 50°C. El polímero de cohesión tiene por objeto compatibilizar en la mezcla las fases amorfas y cristalinas de los homopolímeros. Este recubrimiento conduce sin embargo más fácilmente a fenómenos de separación de las fases amorfas y cristalinas (separación de las fases de mezcla) a una temperatura superior a 0°C, siendo el poli(dodecanoato de vinilo) amorfo. En los materiales de los recubrimientos nº 1 y nº 2, estas fases amorfas y cristalinas están ligadas químicamente entre sí lo que reduce y elimina este riesgo de separación de las fases de mezcla.

**[0074]** Sin embargo, se puede observar, como muestra la tabla 1, que los recubrimientos nº 3 y nº 4, constituidos por homopolímeros puros, no permiten alcanzar las propiedades mecánicas requeridas para el

recubrimiento.

**[0075]** Estos ejemplos muestran claramente la necesidad de trabajar a partir de polímeros «de bloques» para la realización de un recubrimiento que posee las propiedades adecuadas.

5

### Ejemplo 3 - Recubrimiento nº 6

**[0076]** Otra composición de recubrimiento es la resultante de la copolimerización de un primer bloque de acrilato de estearilo (Nº CAS 4813-57-4) y de un segundo bloque de acrilato de dodecilo (Nº CAS 2156-97-0) en proporciones comprendidas entre 40/60 y 60/40. La síntesis se realiza por polimerización de radicales controlada (ATRP) en atmósfera inerte (nitrógeno) y en agitación permanente. Los monómeros residuales son eliminados por precipitación en un disolvente que a continuación se elimina al vacío. La masa molecular media en número del polímero ( $M_n$ ) se determina por cromatografía de exclusión estérica (ISO 16014). El polímero obtenido en este caso concreto tiene una masa molecular media en número ( $M_n$ ) inferior a 40.000 Da. El producto obtenido es analizado por calorimetría diferencial de barrido (DSC2920 TA Instrumento calibrado con indio). La muestra se calienta primero a 120°C para borrar su historia térmica y después se enfría a -100°C a 4°C/min. Entonces se determinan las temperaturas de fusión (máximos de los picos de fusión) después de calentamiento a 4°C/min de -100°C a 120°C.

**[0077]** El polímero presenta una temperatura de fusión de 45°C para el bloque que contiene ácidos grasos de cadena larga y una temperatura de fusión de 8°C para el bloque de ácidos grasos de cadena corta. Entre aproximadamente 15°C y aproximadamente 40°C, la composición de cera nº 6 presenta las propiedades requeridas para una cera de recubrimiento.

Tabla 1. Recapitulación de los recubrimientos y de sus propiedades

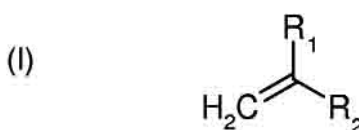
25

| Recubrimiento                    | Temperaturas de fusión de los principales picos de fusión (°C) | Propiedades mecánicas de la cera                                     | Propiedades de apertura   |
|----------------------------------|--|--|---|
| Cera minerales (Testigo)         | 48-52°C  | Sólida, cerosa, maleable   | Franca y neta   |
| Recubrimiento nº 1               | -2°C y 47°C  | Cerosa – Plástica  | Franca y más resistente que el testigo                            |
| Recubrimiento nº 2               | -8°C y 47°C  | Cerosa – Plástica  | Franca y un poco más resistente que el testigo                    |
| Poli(estearato de vinilo) nº 3   | 50°C   | Sólida muy quebradiza  | Quebradiza – Escamas  |
| Poli(dodecanoato de vinilo) nº 4 | -2°C   | Goma - Muy viscosa - Muy adhesiva                                    | Fluye en unas horas después de haber realizado el recubrimiento   |
| Recubrimiento nº 5               | -2°C y 50°C  | Sólida, separación de fase en el curso del tiempo, nódulos adhesivos | Tendencia a formar escamas, presencia de hilos de polímero amorfo |
| Recubrimiento nº 6               | 8°C y 45°C   | Cerosa - Maleable a temperatura ambiente                             | Franca a temperatura ambiente                                     |

## REIVINDICACIONES

1. Cera de recubrimiento de un producto alimentario, en particular de queso, y más en particular de queso de pasta firme, que comprende al menos un copolímero de bloques constituido por al menos un bloque de polímero (A) obtenido de la polimerización de al menos dos monómeros ( $M_A$ ), idénticos o diferentes, derivados de ácidos grasos de cadena larga, comprendiendo dicha cadena larga de 14 a 34 átomos de carbono, más en particular de 14 a 22 átomos de carbono; y de al menos un bloque de polímero (B), diferente de (A), obtenido de la polimerización de al menos dos monómeros ( $M_B$ ), idénticos o diferentes, derivados de ácidos grasos de cadena corta, comprendiendo dicha cadena corta preferentemente de 2 a 16 átomos de carbono.

2. Cera de recubrimiento según la reivindicación 1, en la que el monómero derivado de ácido graso ( $M_A$ ) o ( $M_B$ ) responde a la fórmula general siguiente (I):



en la que:

-  $R_1$  representa un átomo de hidrógeno o una cadena de alquilo lineal o ramificada que incluye de 1 a 6 átomos de carbono;  
 -  $R_2$  representa un grupo  $(CH_2)_p-OCOR_3$ ,  $(CH_2)_p-OR_4$ , grupo  $COOR_5$ , con  $p = 0$  ó  $1$ ;  
 -  $R_3$ ,  $R_4$  y  $R_5$  son idénticos o diferentes y representan cadenas de alquilo ramificadas o lineales, que provienen de ácidos grasos saturados.

3. Cera de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, en la que la proporción en masa de los dos monómeros ( $M_A$ ) y ( $M_B$ ) está comprendida entre 5/95 y 95/5, ventajosamente entre 20/80 y 80/20, preferentemente entre 30/70 y 70/30 y preferentemente entre 40/60 y 60/40.

4. Cera de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que la masa molecular del copolímero de bloques es superior a 1.000 Da e inferior a 100.000 Da, más en particular inferior a 50.000 Da, y preferentemente inferior a 30.000 Da.

5. Cera de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además un aditivo cuya proporción en masa es inferior al 30% de la masa total de la composición.

6. Procedimiento de recubrimiento de un producto alimentario, en particular de un queso, y más en particular de queso de pasta firme, que comprende una etapa de aplicación en un producto alimentario entero o en una porción de un producto alimentario de una cera de recubrimiento tal como se define según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.

7. Procedimiento de recubrimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa de aplicación es una etapa de inmersión del producto que se va a recubrir en la cera de recubrimiento en estado viscoso, de manera que en su caso esta etapa de inmersión se efectúa dos veces, y en el que la etapa de aplicación se sigue de una etapa de enfriamiento del producto recubierto, por ejemplo por inmersión en una solución de agua helada.

8. Procedimiento de recubrimiento según la reivindicación 6, en el que la etapa de aplicación es una etapa de moldeo del producto que se va a recubrir con la cera de recubrimiento en estado fundido y muy viscosa, y en el que esta etapa de moldeo se sigue de una etapa de enfriamiento del producto recubierto, por ejemplo por inmersión en una solución de agua helada.

9. Producto alimentario recubierto, en particular queso recubierto, susceptible de obtenerse por el procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8.

10. Uso de una cera de recubrimiento según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para el recubrimiento de un producto alimentario, en particular de queso, y más en particular de queso de pasta firme.