

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 617 377**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

C08J 3/22 (2006.01)

C08K 3/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2011 PCT/EP2011/061749**

87 Fecha y número de publicación internacional: **19.01.2012 WO2012007422**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2011 E 11743464 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.02.2017 EP 2593506**

54 Título: **Composición con componente metálico activable con ácido**

30 Prioridad:

14.07.2010 DE 102010031347

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

16.06.2017

73 Titular/es:

**CHEMISCHE FABRIK BUDENHEIM KG (100.0%)
Rheinstrasse 27
55257 Budenheim, DE**

72 Inventor/es:

**WISSEMBORSKI, RÜDIGER;
SCHNEE, RAINER;
RATH, GIDEON y
KÜMMET, DAVID**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 617 377 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

Composición con componente metálico activable con ácido

Objeto de la invención

5 La invención se refiere a una composición que comprende una matriz de material sintético, un componente metálico seleccionado entre aluminio (Al), magnesio (Mg), cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe), estaño (Sn), cobalto (Co) y manganeso (Mn), activable con ácido, y al menos un portador de ácido.

Antecedentes de la invención

10 Los productos envasados en materiales sintéticos, pero también los materiales de envasado de plástico están expuestos al contacto con oxígeno ambiental, debido a lo cual los productos envasados, pero también los envases, se degradan, se descomponen, o se modifican desfavorablemente de algún otro modo. En productos alimenticios, en el mejor de los casos, tiene lugar sólo una decoloración debida a reacciones de oxidación, pero frecuentemente también se presenta una pérdida de sabor más rápida, una degradación de sustancias relevantes para la nutrición y un crecimiento de microorganismos, y de este modo la formación de sustancias nocivas para la salud, tales como mohos y toxinas. Bajo la influencia de oxígeno mediante degradación por oxidación, los medicamentos envasados
15 pueden perder su acción y también su forma de administración original más rápido de lo deseado, debido a reacciones de descomposición. Los propios materiales de envasado pueden modificar incluso su color bajo la influencia de reacciones de degradación o descomposición, volverse turbios o porosos, y perder su hermeticidad, de modo que los productos envasados pierden la protección a través del material de envasado, y están expuestos a influencias ambientales.

20 Medidas conocidas para la protección de productos o envases contra el ataque debido a oxígeno ambiental comprenden, por ejemplo, el uso de láminas compuestas como materiales de envasado, revestimientos resistentes a oxígeno en el material de envasado, el empaquetado de productos bajo gas de protección, tal como nitrógeno y/o dióxido de carbono, el uso de sustancias antimicrobianas y sustancias conservantes para la inhibición del crecimiento de microorganismos, y el uso de materiales reductores de oxígeno como materiales de envasado.

25 En el estado de la técnica son conocidos materiales de envasado reductores de oxígeno. El principio se basa en que el material de envasado contiene una sustancia oxidable, con la que puede reaccionar el oxígeno ambiental, sin que el propio material se deteriore de este modo, y el oxígeno ambiental enlazado tampoco pueda reaccionar ya con los productos envasados. Por ejemplo, es conocido el uso de polvo de hierro reducido como material reductor de oxígeno, que está alojado en un material de envasado sintético. El hierro reacciona con oxígeno bajo formación de
30 óxidos.

Proporciona una sinopsis sobre el estado de la técnica el documento WO-A-9640412, que da a conocer incluso una composición reductora de oxígeno con un componente metálico oxidable, preferentemente hierro, un componente electrolítico, preferentemente cloruro sódico, y un componente ácido no electrolítico. El componente ácido sirve para la activación del metal en una reacción redox bajo formación de los cationes metálicos y de gas de hidrógeno a partir
35 de los protones de ácido. Los cationes metálicos pueden enlazar entonces oxígeno libre bajo formación de óxido. El componente ácido no electrolítico comprende pirofosfato sódico ácido. Según la enseñanza del documento WO-A-9640412, la calidad de la absorción de oxígeno determina la composición debida a los electrólitos NaCl., Sin estos electrólitos, la absorción de oxígeno es muy deficiente.

40 El documento EP 1 640 408 A1 describe composiciones para la captura de oxígeno, en las que está contenida como capturador de oxígeno una combinación de partículas de hierro en el intervalo de micrómetros, combinadas con partículas de hierro nanofinas, y un acelerador de oxidación, que se selecciona entre bisulfato metálico alcalino, halogenuros metálicos y ascorbatos, o combinaciones de los mismos. Mediante la adición de un promotor de halogenuro metálico y un catalizador de sal de ácido se debe acelerar la velocidad de absorción de oxígeno de la composición, mediante lo cual se activan muy pronto las propiedades reductoras de oxígeno de la composición.

45 El documento WO-A-2008008715 describe igualmente un capturador de oxígeno con un componente metálico, una sal y un material ácido con gran superficie, en cuyo caso se trata manifiestamente de un material poroso, cuyos poros portan un ácido.

50 Un inconveniente y problema de los sistemas reductores de oxígeno conocidos, con metal y ácido activante, consiste en que la reacción de activación de metal comienza frecuentemente en un momento muy temprano, por ejemplo ya en la preparación del material sintético, o en su transporte o almacenamiento, antes de emplearse en realidad para el envasado de productos alimenticios u otros productos, donde se requiere primeramente la acción reductora de oxígeno. Otro inconveniente de sistemas conocidos consiste en que la acción reductora de oxígeno se agota pronto, y no perdura un tiempo suficiente.

Cometido

Por consiguiente, el cometido de la presente invención consistía en poner a disposición una composición con una matriz de material sintético, apropiada, por ejemplo, como material de envasado, que presentara propiedades reductoras de oxígeno, y mejorar esta composición en el sentido de que estas propiedades reductoras de oxígeno se activen más tarde que en el caso de composiciones conocidas y/o se conserven durante más tiempo.

Descripción de la invención

El cometido según la invención se resuelve mediante una composición, que comprende una matriz de material sintético, un componente metálico, seleccionado entre aluminio (Al), magnesio (Mg), cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe), estaño (Sn), cobalto (Co) y manganeso (Mn), activable con ácido, y al menos un portador de ácido, que presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 1000 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 60 minutos, definiéndose la RoO como se describe en lo que sigue bajo RoO (tasa de oxidación) en la descripción, seleccionándose el portador de ácido entre fosfato dicálcico dihidrato (DCPD), sulfato de sodio y aluminio (SAS), fosfato de sodio y aluminio (SALP), fosfato de potasio y aluminio (PALP), fosfato de calcio y magnesio y aluminio, polifosfato de calcio, polifosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, y mezclas de los compuestos citados anteriormente.

RoO (tasa de oxidación)

La RoO es una medida de la capacidad de un portador de ácido, o de una combinación de portadores de ácido, para oxidar hierro elemental. El ensayo de RoO se define como sigue en el sentido de la presente invención:

Se pesan 100 g de agua (H₂O dest.) en un vaso de precipitados, se cubre el vaso de precipitados con un vidrio de reloj y se calienta el agua a 50°C bajo agitación. Cuando se ha alcanzado la temperatura se añade 1 g de polvo de hierro elemental (producto ABC100.30 de la firma Höganäs AB, Suecia) y 4 g de portador de ácido o de la combinación de portadores de ácido. Tras un determinado tiempo de reacción (10 minutos, 30 minutos y/o 60 minutos) se retira el vaso de precipitados de la placa calefactora y se decanta o se filtra la disolución para separar hierro elemental no transformado de la disolución. El contenido en hierro disuelto en la disolución se indica por medio de espectroscopía de absorción atómica (AAS) y/o espectroscopía de emisión atómica (AES, OES) y se indica en ppm de hierro.

Mediante la presente invención se pueden mejorar claramente las propiedades a proteger de composiciones reductoras de oxígeno en materiales sintéticos. A tal efecto es importante que el portador de ácido empleado o la combinación de portadores de ácido empleada cumpla los requisitos en la velocidad de oxidación (RoR) según la invención. Sorprendentemente, con la invención se pudo conseguir que la acción reductora de oxígeno no comenzara de manera prematura ya en la preparación y/o en el transporte o el almacenamiento, y con ello se agotara también prematuramente. Por lo demás, mediante la selección según la invención del portador de ácido o de la combinación de portadores de ácido, que cumplen los criterios de velocidad de oxidación (RoR) según la invención, se obtiene una eficacia de consumo de oxígeno más duradera frente a sistemas conocidos.

Si en relación con la presente invención se habla de un componente metálico seleccionado entre los elementos citados anteriormente, activable con ácido, en el sentido de la presente invención esto debe comprender también combinaciones de los citados elementos, o bien componentes metálicos activables con ácido, en tanto esto sea realizable y razonable técnicamente. Si en relación con la presente invención, en esta solicitud, se habla de un portador de ácido, esto comprende también una combinación de varios portadores de ácido, en tanto esto sea realizable y razonable técnicamente.

En una forma preferente de realización de la invención, el portador de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 900 ppm de hierro, o de menos de 800 ppm de hierro, o de menos de 700 ppm de hierro, o de menos de 600 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 60 minutos.

En otra forma preferente de realización de la invención, el portador de ácido en el ensayo de RoO presenta una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 600 ppm de hierro, preferentemente menos de 400 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 30 min. De manera simultánea o alternativa, el portador de ácido en el ensayo de RoO presenta una velocidad de oxidación de menos de 300 ppm de hierro, preferentemente menos de 200 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 10 minutos.

El portador de ácido de la presente invención cumple los requisitos según la invención en la velocidad de oxidación (RoR). Éste debía ser apto para activar, o bien oxidar los componentes metálicos empleados.

Portadores de ácido según la invención son fosfato dicálcico dihidrato (DCPD), sulfato de sodio y aluminio (SAS), fosfato de sodio y aluminio (SALP), fosfato de potasio y aluminio (PALP), fosfato de calcio, magnesio y aluminio, polifosfato de calcio, polifosfato de magnesio, pirofosfato cálcico, pirofosfato de magnesio, y mezclas de los compuestos citados anteriormente.

No todos los compuestos de fosfato citados anteriormente cumplen, como portadores de ácido en su forma pura, el requisito en la velocidad de oxidación (RoO) según la invención. Estos se pueden emplear entonces en forma modificada. Tales modificaciones para la reducción de la velocidad de reacción de portadores de ácido son conocidas en principio para el especialista por el estado de la técnica. En el comercio también se encuentran disponibles productos correspondientes con velocidad de reacción retardada. Por ejemplo, se encuentran disponibles comercialmente modificaciones, que reaccionan con diferente intensidad, de pirofosfato sódico ácido (SAPP) conocido como portador de ácido por el estado de la técnica, que están modificadas respecto a su velocidad de reacción, por ejemplo mediante adición de diversos iones metálicos (Al, K, Ca, etc.). No obstante, los mecanismos exactos que conducen a la velocidad de reacción retardada no son conocidos, o se entienden completamente en cualquier caso, en los portadores de ácido modificados.

En una forma ulterior de realización de la invención, la composición contiene el componente metálico en una cantidad de 0,1 a 70 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso, referido al peso total de la composición.

En otra forma ulterior de realización de la invención, la composición contiene el portador de ácido en una cantidad de 0,1 a 70 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso, referido al peso total de la composición.

En una forma ulterior de realización de la invención, la composición comprende al menos dos portadores de ácido, de los cuales un primer portador de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 1000 ppm de hierro, o de menos de 900 ppm de hierro, o de menos de 800 ppm de hierro, o de menos de 700 ppm de hierro, o de menos de 600 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 60 minutos, y de los cuales otro de los portadores de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) que se sitúa en al menos 200 ppm de hierro, o en al menos 300 ppm de hierro, o en al menos 400 ppm de hierro, o en al menos 500 ppm de hierro, o en al menos 600 ppm de hierro por encima de de la velocidad de oxidación del primer portador de ácido, en un tiempo de reacción de 60 minutos.

La combinación, citada anteriormente, de un primer portador de ácido con la velocidad de oxidación limitada según la invención y un portador de ácido ulterior con una velocidad de oxidación más elevada de manera definida que el primer portador de ácido, se denomina también sistema de doble acción. Este sistema con un portador de ácido que reacciona más rápidamente y un portador de ácido que reacciona más lentamente, reúne diversas ventajas.

El portador con la velocidad de oxidación más elevada confiere al sistema una activación inicial intensificada, para consumir prematuramente, por ejemplo, la mayor cantidad posible de oxígeno contenido en un envase. El portador de ácido ulterior con la velocidad de oxidación más reducida proporciona una activación más tardía y más débil de una parte ulterior del componente metálico, y con ello una eficacia más duradera de la composición. Esta combinación en un sistema de doble acción se ha mostrado especialmente ventajosa en el sentido de una protección elevada y duradera de productos y materiales de envasado.

De modo especialmente preferente, el componente metálico activable con ácido es o comprende hierro (Fe).

Además de la selección de componente metálico activable con ácido y portador(es) de ácido, también mediante aditivos ulteriores se puede influir sobre las propiedades de la composición. En formas de realización de la invención, la composición contiene, por ejemplo, uno o varios agentes separadores para la inhibición o el retraso de la reacción prematura entre componente metálico y portador de ácido. El agente separador se selecciona preferentemente entre almidón de cereales, tales como, por ejemplo almidón de maíz, almidón de arroz o almidón de trigo, harinas modificadas, dióxido de silicio, tales como, por ejemplo ácido silícico pirógeno, ácido silícico hidrófobo o ácido silícico hidrófilo, fosfatos tricálcicos, carbonato cálcico, sulfato cálcico, silanos, grasas, y mezclas de los citados anteriormente. Mediante la adición de agentes separadores se puede influir también en la velocidad de reacción en la matriz de material sintético.

Como matriz de material sintético para la composición según la invención se emplean preferentemente polímeros termoplásticos. Son ejemplos de polímeros termoplásticos apropiados poliolefinas, tales como polietileno, polipropileno, polibutileno, polimetilpenteno, así como polímeros en bloques, polímeros de injerto y copolímeros de los mismos, polímeros de estireno, tales como poliestireno estándar, poliestireno tenaz al impacto, estireno acrilonitrilo, acrilonitrilo butadieno estireno, acrilonitrilo estireno, caucho acrílico, polímero vinílico halogenado, tales como cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, fluoruro de polivinilo, copolímero de tetrafluorometileno-hexafluorometileno, copolímero de etileno-tetrafluoretileno, policlorotrifluoretileno, copolímero de etileno-clorotrifluoretileno, polímeros acrílicos, poliácido, polimetacrilato, poliacetales, tales como polioximetileno, policondensados lineales, tales como poliamidas (PA-6, PA-66, PA-610, PA-612, PA-11, PA-12, etc.), policarbonatos, poliéteres (por ejemplo tereftalato de polietileno, tereftalato de polibutileno, etc.), poliimidias, poliarietconas, polisulfonas, poliuretanos, polifenileno, polímeros de alcoholes insaturados y amidias, o derivados de acilo o acetales de los mismos, tales como alcohol polivinílico, acetatos de polivinilo, polivinilbutiral, benzoato de polivinilo, policondensados y poliaductos reticulados, tales como fenoplastos, aminoplastos, resinas epoxídicas, poliésteres insaturados, poliuretano, sustancias naturales modificadas, tales como ésteres de celulosa, incluyendo copolímeros, o mezclas de los polímeros citados anteriormente.

La invención comprende además una composición de aditivos para la introducción en una matriz de material sintético, que comprende un componente metálico seleccionado entre aluminio (Al), magnesio (Mg), cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe), estaño (Sn), cobalto (Co) y manganeso (Mn), activable con ácido, y al menos un portador de ácido según la anterior descripción y las reivindicaciones.

- 5 La composición de aditivos contiene preferentemente el componente metálico y el/los portador(es) de ácido en una relación ponderal de 1 : 10 a 10 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 2 a 2 : 1, y en caso dado otros ácidos.

10 La composición de aditivos según la invención se puede presentar ventajosamente en forma de polvo o alojada en una matriz de material sintético en forma de granulado, por ejemplo como una denominada mezcla madre. Bajo el concepto mezcla madre se entiende una composición de aditivos alojada en una matriz de material sintético en forma de granulados o polvos, en los que la composición de aditivos se presenta en contenidos que son más elevados que en la aplicación final. Éstos se añaden al material sintético (polímero crudo) para la modificación de las propiedades. Frente a la adición de diferentes sustancias en forma de pastas, polvos o líquidos, las mezclas madre tienen la ventaja de garantizar una alta seguridad de proceso y poderse elaborar muy convenientemente. En el caso de una mezcla madre, en la mayor parte de los casos se intenta concentrar el aditivo tanto como sea posible, es decir, emplear la menor cantidad posible de material de matriz sintético, para alojar el aditivo o los aditivos. Para la preparación de una mezcla madre se mezclan los aditivos, por ejemplo también pigmentos de color, con polímero crudo, es decir, granulado de material sintético no tratado. Esta mezcla se funde a continuación en una extrusora, y después se granula. Alternativamente, los componentes se pueden mezclar también directamente en la extrusora a través de diferentes balanzas de dosificación, y fundir. Una mezcla madre posibilita un manejo sencillo debido a la buena dosificabilidad.

20 Finalmente, la invención se refiere también al uso de una composición de aditivos según la anterior descripción y las reivindicaciones como componente reductor de oxígeno en piezas de material sintético de todo tipo, preferentemente en envases, envases de productos alimenticios, láminas, etc. El uso de la composición según la invención en envases de productos alimenticios es especialmente preferente, ya que en éstos se desarrollan especialmente las propiedades reductoras de oxígeno de las composiciones según la invención.

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Composición que comprende una matriz de material sintético, un componente metálico seleccionado entre aluminio (Al), magnesio (Mg), cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe), estaño (Sn), cobalto (Co) y manganeso (Mn), activable con ácido, y al menos un portador de ácido, que presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 1000 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 60 minutos, definiéndose la RoO como se describe a continuación bajo RoO (tasa de oxidación) en la descripción, seleccionándose el portador de ácido entre fosfato dicálcico dihidrato (DCPD), sulfato de sodio y aluminio (SAS), fosfato de sodio y aluminio (SALP), fosfato de potasio y aluminio (PALP), fosfato de calcio y magnesio y aluminio, polifosfato de calcio, polifosfato de magnesio, pirofosfato de calcio, pirofosfato de magnesio, y mezclas de los compuestos citados anteriormente.
- 2.- Composición según la reivindicación 1, caracterizada por que el portador de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 900 ppm de hierro, o de menos de 800 ppm de hierro, o de menos de 700 ppm de hierro, o de menos de 600 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 60 minutos.
- 3.- Composición según la una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el portador de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 600 ppm de hierro, preferentemente menos de 400 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 30 minutos, y/o de menos de 300 ppm de hierro, preferentemente menos de 200 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 10 minutos.
- 4.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene el componente metálico en una cantidad de 0,1 a 70 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso, referido al peso total de la composición, y/o el portador de ácido en una cantidad de 0,1 a 70 % en peso, preferentemente 5 a 40 % en peso, referido al peso total de la composición.
- 5.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que comprende al menos dos portadores de ácido, de los cuales un primer portador de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) de menos de 1000 ppm de hierro, o de menos de 900 ppm de hierro, o de menos de 800 ppm de hierro, o de menos de 700 ppm de hierro, o de menos de 600 ppm de hierro, en un tiempo de reacción de 60 minutos, y de los cuales otro de los portadores de ácido presenta en el ensayo de RoO una velocidad de oxidación (RoO = tasa de oxidación) que se sitúa en al menos 200 ppm de hierro, o en al menos 300 ppm de hierro, o en al menos 400 ppm de hierro, o en al menos 500 ppm de hierro, o en al menos 600 ppm de hierro por encima de de la velocidad de oxidación del primer portador de ácido, en un tiempo de reacción de 60 minutos.
- 6.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la matriz de material sintético es un material sintético termoplástico.
- 7.- Composición según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el componente metálico activable con ácido es o comprende hierro (Fe).
- 8.- Composición de aditivos para la introducción en una matriz de material sintético, que comprende un componente metálico seleccionado entre aluminio (Al), magnesio (Mg), cinc (Zn), cobre (Cu), hierro (Fe), estaño (Sn), cobalto (Co) y manganeso (Mn), activable con ácido, y al menos un portador de ácido, que se definen según una de las reivindicaciones precedentes.
- 9.- Composición de aditivos según la reivindicación 9, que contiene el componente metálico y el/los portador(es) en una relación ponderal de 1 : 10 a 10 : 1, de modo especialmente preferente 1 : 2 a 2 : 1, y en caso dado otros áridos.
- 10.- Composición de aditivos según la reivindicación 9 o 10 en forma de polvo o alojada en una matriz de material sintético en forma de granulado (mezcla madre).
- 11.- Uso de una composición de aditivos según una de las reivindicaciones 9 a 11 como componente reductor de oxígeno en piezas de material sintético, preferentemente en envases de productos alimenticios.