



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 320 672**

51 Int. Cl.:
C08L 23/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05017937 .3**

96 Fecha de presentación : **18.08.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1642929**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.04.2006**

54 Título: **Dispersiones de polímeros con una tolerancia mejorada frente a fungicidas del tipo de polienos, su preparación y su utilización para el revestimiento de alimentos.**

30 Prioridad: **01.09.2004 DE 10 2004 042 221**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
27.05.2009

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
27.05.2009

73 Titular/es: **Celanese Emulsions GmbH**
Frankfurter Strasse 111
61476 Kronberg/Ts., DE
CSK Food Enrichment B.V.

72 Inventor/es: **Jakob, Martin y**
Harrer, Heinrich

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 320 672 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).

ES 2 320 672 T3

DESCRIPCIÓN

Dispersiones de polímeros con una tolerancia mejorada frente a fungicidas del tipo de polienos, su preparación y su utilización para el revestimiento de alimentos.

5 El presente invento se refiere a unas mejoradas dispersiones de polímeros para el revestimiento de alimentos, sobre la base de poli(ésteres de vinilo) copoliméricos y de otras bases monoméricas, las cuales se distinguen por una tolerancia mejorada frente a fungicidas del tipo de polienos.

10 El empleo de dispersiones de polímeros para el revestimiento de alimentos, en particular de quesos duros y de productos cárnicos, se conoce desde hace mucho tiempo. En el caso del revestimiento de quesos duros, las dispersiones se utilizan como agente auxiliar para una maduración controlada de los quesos. Mediante el tratamiento superficial y la subsiguiente desecación de la dispersión, se genera una película de barrera para el vapor de agua, permeable para los gases, que impide tanto la formación de mohos sobre el queso, como también una desecación demasiado rápida de los panes de queso durante la maduración. Durante el proceso de maduración, los quesos pasan por un almacenamiento, que dura desde algunas semanas hasta varios meses, en recintos húmedos. El crecimiento indeseado de microorganismos, predominantemente de mohos y levaduras, es contrarrestado en este caso por un apresto antimicrobiano, en particular antifungicida, de las dispersiones, con unos agentes fungicidas especiales del tipo de polienos tales como natamicina (pimaricina).

20 En el caso de la natamicina se trata de un macrólido del tipo de polieno con una alta actividad fungicida, que se puede aislar desde el substrato de cultivo de *Streptomyces natalensis*. Se trata de un polvo cristalino, de color blanco, sin ningún sabor u olor propio. Éste es soluble en diversos disolventes orgánicos, pero usualmente se aplica como una suspensión acuosa a la masa de revestimiento de alimentos, puesto que la solubilidad en agua es, con un valor de 0,005 por ciento en peso, relativamente baja.

30 Una propiedad de la natamicina, así como también de los otros diferentes fungicidas del tipo de polienos, es su inestabilidad química. La natamicina posee unos grupos funcionales reactivos, en los cuales la molécula se puede hacer reaccionar fácilmente o se puede fragmentar mediante una rotura de enlaces. Los productos de transformación no poseen, por regla general, ninguna actividad microbiológica o poseen tan sólo una actividad microbiológica limitada. La degradación se efectúa no sólo en una solución homogénea, sino también en forma de la suspensión acuosa. Unas sustancias o influencias, que conducen a una degradación de la actividad de la natamicina han sido descritas, por ejemplo, por H. Brik en Analytical Profiles of Drug Substances 10, 513-561 (1980). A ellas pertenecen unos valores del pH extremadamente ácidos o básicos, una alta temperatura, una radiación UV (de rayos ultravioletas) o gamma, el oxígeno del aire, peróxidos, iones de metales tales como Fe(III), Ni(II) o Cr(III), o la presencia de sulfitos o de formaldehído-sulfoxilato sódico.

40 Para los oferentes de las masas de revestimiento de alimentos sobre la base de dispersiones de polímeros, aprestadas con fungicidas del tipo de polienos, debido al muy alto precio de las formas comerciales del biocida, sería deseable que se presentase una composición en forma de dispersión, que tenga una alta tolerancia frente a los biocidas, es decir que contribuya lo menos que sea posible a una degradación de la sustancia activa en el curso del tiempo. Puesto que con frecuencia, por parte de los fabricantes de los agentes de revestimiento se garantizan unas concentraciones mínimas o respectivamente unos períodos mínimos de tiempo para una actividad antifungicida, se pueden reducir los costes de tal manera que pueda prescindirse de un margen de seguridad, incluido en el cálculo, de un caro biocida en exceso.

45 Dejando aparte los efectos que se han descrito y los desactivadores químicos notorios tales como iones de metales o peróxidos, es totalmente confusa la interrelación entre los componentes poliméricos o de bajo peso molecular, que se presentan en un látex polimérico, o respectivamente de la constitución química de las superficies de látex, por una parte, y entre la natamicina, por otra parte, que se aplica habitualmente en forma de una suspensión. Las dispersiones de polímeros de una misma base monomérica, pueden tener generalmente unas tolerancias totalmente diferentes frente a los fungicidas.

50 Dentro del estado de la técnica se encuentran ya diferentes enfoques para estabilizar a la natamicina en unos sistemas que contienen una fase acuosa.

55 En el documento de patente de los EE.UU. US-S-5.738.888 se describe una bebida, que es conservada con una combinación de natamicina y dicarbonato de dimetilo. Por medio de la presencia de agentes antioxidantes o de captadores de oxígeno, se aumenta la estabilidad de la natamicina. Esto se consigue, preferiblemente, por medio del ácido ascórbico que está contenido en las bebidas. El mismo efecto lo establecen también unos agentes formadores de complejos, tales como EDTA, un ácido polifosfórico o el ácido cítrico que se presenta en la naturaleza, los cuales fijan a los iones de metales pesados libres o a los iones plurivalentes libres, y que los apartan del ataque contra el biocida. El intervalo de valores del pH de la bebida reivindicada se sitúa entre 2 y 6,5.

60 En otros documentos se encuentran menciones a una estabilización de natamicina en conexión con alimentos, así, en los documentos US-A 5.895.680, US-A 5.895.681, US-A 6.146.675 y US-A 6.156.362. No obstante, en ninguno de los documentos antes citados se menciona la utilización o la estabilización de natamicina en una dispersión de polímero.

ES 2 320 672 T3

En el documento de solicitud de patente internacional WO-A-01/45.513 se describe un procedimiento para el mantenimiento de la actividad de la natamicina en una solución acuosa, en el que la solución es provista de un agente formador de quelatos y/o de un agente antioxidante. El agente formador de quelatos y el agente antioxidante pueden ser el mismo agente o agentes diferentes. Típicos agentes formadores de quelatos son glicina, un polifosfato, EDTA, una sal de EDTA, ácido 1,3-diamino-2-hidroxi-propano-N,N,N',N'-tetraacético o ácido 1,3-diamino-propano-N,N,N',N'-tetraacético; típicos agentes antioxidantes son ácido ascórbico, ácido cítrico, butil-hidroxi-anisol, butil-hidroxi-tolueno, un galato, un tocoferol, palmitato de ascorbilo y/o ascorbato de calcio. Las soluciones acuosas pueden contener también partículas de látex. El Ejemplo 3 muestra, con el ejemplo de la dispersión [®]Mowilith DM2KL, que, al parecer, el óptimo hallazgo renovado del biocida se presenta en el caso de la estabilización de la dispersión con coloides protectores.

El documento divulga además en sus Ejemplos de realización 4, 5 y 9 la adición de los agentes antioxidantes ácido ascórbico, ácido cítrico, butil-hidroxi-anisol y un tocoferol para el mejoramiento de la actividad residual, dependiente del tiempo, de natamicina. Las cantidades empleadas de los agentes antioxidantes se sitúan en por lo menos 1.000 ppm (partes por millón). Las dispersiones se ajustan con amoníaco previamente a un valor del pH de 5+/-1. Las dispersiones de polímeros que se describen en los Ejemplos contienen, mediante la utilización de Mowilith[®] DM2KL, unas cantidades comparativamente altas de éteres de celulosa como coloide protector, o las dispersiones de polímeros no contienen ningún coloide protector, sino que son estabilizadas predominantemente por agentes emulsionantes aniónicos.

En particular, para la preparación de los homopolímeros y copolímeros de ésteres vinílicos tales como, por ejemplo, acetato de vinilo, los cuales se utilizan frecuentemente como base polimérica para sistemas de revestimiento de alimentos, de acuerdo con el documento de patente polaca PL-B 172.130, se ha acreditado como conveniente el recurso de trabajar con sistemas estabilizadores mixtos, utilizándose como coloides protectores un poli(alcohol vinílico) y éteres de celulosa y/o agentes emulsionantes.

En la práctica de producción que se desarrolla actualmente, aparece, no obstante, el problema de que también en los casos de unas dispersiones estabilizadas predominantemente con coloides protectores aparecen unas fluctuaciones inexplicables de la tolerancia frente a los biocidas. Éstas no se pueden atribuir a la presencia de iones de metales pesados o de peróxidos residuales, y sólo se pueden amortiguar en un grado limitado mediante una adición de agentes antioxidantes.

La solución propuesta en el documento WO-A-01/45.513 no es aplicable, o sólo satisfaría parcialmente a los requisitos planteados aquí, incluso en el caso de que se presente un efecto, debido a las cantidades comparativamente altas que se necesitan, de ≥ 1.000 ppm, de aditivos estabilizadores, y a las desventajas vinculadas con ello (por ejemplo, un amarilleamiento más alto en el caso de la utilización de ácido ascórbico).

A partir del documento US-A-3.390.109 se conocen unas composiciones de terpolímeros estables frente a los álcalis, las cuales se adecuan como agentes aglutinantes para pinturas en dispersión o como aditivos en masas que fraguan hidráulicamente. En este documento no se encuentra ninguna mención ni al empleo de fungicidas del tipo de polienos ni al empleo de agentes antioxidantes. Esto tampoco es necesario, puesto que los sectores de empleo descritos no requieren la utilización de estos aditivos.

El documento de solicitud de patente europea EP-A-678.241 describe unas suspensiones de fungicidas del tipo de polienos, que son estabilizadas mediante una adición de agentes espesantes. En este documento no se mencionan dispersiones de polímeros.

El presente invento se basó, por consiguiente, en la misión de poner a disposición unas dispersiones de polímeros que sean apropiadas para la producción de sistemas para el revestimiento de alimentos, y que tengan una tolerancia frente a biocidas del tipo de polienos, que ha sido mejorada en comparación con las dispersiones habituales, en particular frente a la natamicina.

Sorprendentemente, se encontró por fin que el problema planteado por esta misión se resuelve mediante unas dispersiones de polímeros, que se preparan mediante unas cantidades escogidas de un sistema mixto de estabilización, el cual se distingue porque se utiliza un sistema de coloides protectores, el cual o bien no contiene nada de éteres de celulosa o sólo contiene unas cantidades limitadas de ellos, las dispersiones contienen pequeñas cantidades de agentes antioxidantes y se ajustan en un intervalo selectivo de valores del pH.

Objeto del presente invento es, por consiguiente, una dispersión acuosa de polímero ajustada a un intervalo de valores del pH de 4 a 6, de manera preferida de 4,2 a 5,5, que contiene

- A) 100 partes en peso de un homo- o copolímero preparado mediante una polimerización en emulsión,
- B) de 0,1 a 15 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 10 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un coloide protector, de manera preferida un poli(alcohol vinílico),
- C) de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 3,0 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un agente emulsionante no iónico,

ES 2 320 672 T3

D) de 10 a 990 ppm en peso, referidas a la masa de la dispersión total, de por lo menos un agente antioxidante, y

E) por lo menos un fungicida del tipo de polienos,

5

con la condición de que el coloide protector no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

10

La proporción de un éter de celulosa o de una mezcla de diferentes éteres de celulosa en el componente B) de la dispersión de polímero conforme al invento, es de 0 a 0,45 partes en peso, de manera preferida de 0 a 0,3 partes en peso, referida a la cantidad total de los monómeros empleados. De manera especialmente preferida, la dispersión de polímero conforme al invento no contiene ningún éter de celulosa.

15

La proporción de un agente antioxidante D) o de una mezcla de diferentes agentes antioxidantes D) en la dispersión de polímero conforme al invento es de 10 a 990 ppm, de manera preferida de 50 a 900 ppm, de manera especialmente preferida de 100 a 500 ppm y de manera muy especialmente preferida de 100 a 350 ppm, referida a la masa de la dispersión total.

20

En una forma de realización adicional, el invento se refiere a una dispersión acuosa de polímero con un intervalo definido de valores del pH. Esta dispersión de polímero muestra una tolerancia sorprendentemente alta frente a fungicidas del tipo de polienos, en particular frente a la natamicina, también sin la presencia de agentes antioxidantes.

25

El invento se refiere, por lo tanto, a una dispersión acuosa de polímero, que se ha ajustado a un intervalo de valores del pH de 4,5 a 5,5, de manera preferida de 4,6 a 5,2, que contiene

A) 100 partes en peso de un homo- o copolímero preparado mediante una polimerización en emulsión,

B) de 0,1 a 15 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un coloide protector, y

30

C) de 0,1 a 10 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un agente emulsionante no iónico, y

E) por lo menos un fungicida del tipo de polienos

35

con la condición de que la dispersión de polímero ha de estar exenta de agentes antioxidantes y de que el coloide protector no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

40

La proporción de un fungicida del tipo de polienos E) o de una mezcla de diferentes fungicidas del tipo de polienos E) en las dispersiones de polímeros conformes al invento es típicamente de 50 a 1.000 ppm, de manera preferida de 100 a 500 ppm, de manera especialmente preferida de 100 a 400 ppm y de manera muy especialmente preferida de 150 a 350 ppm, referida a la masa de la dispersión total.

45

Las dispersiones de polímeros conformes al invento contienen eventualmente otros aditivos F) adecuados para el revestimiento de alimentos. Su proporción es típicamente de hasta 25 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 20 partes en peso, referida a la masa de la dispersión total.

50

Como homo- o copolímeros A) se pueden emplear cualesquiera compuestos que se derivan de monómeros polimerizables por radicales.

En una forma de realización preferida, los siguientes homo- o copolímeros A) forman a través de sus monómeros principales la base para la dispersión conforme al invento:

55

A1) es un copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de manera preferida de ácidos grasos con una longitud de cadena de C_1 - C_{18} , y de ésteres de ácido maleico y/o ésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos univalentes con una longitud de cadena de C_1 - C_{18} .

60

A2) es un homo- o copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de manera preferida de ácidos grasos con una longitud de cadena de C_1 - C_{18} ,

A3) es un copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de manera preferida de ácidos grasos con una longitud de cadena de C_1 - C_{18} , y de alfa-olefinas con 2 a 8 átomos de C, en particular etileno,

65

A4) es un homo- o copolímero de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con 1 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo, o un copolímero de estos ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con cualesquiera combinaciones de los monómeros mencionados dentro de A1) hasta A3).

ES 2 320 672 T3

En el caso de los ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados con una longitud de cadena de C₁-C₁₈ de los copolímeros A1), A2) y A3) se trata, por ejemplo, de formiato de vinilo, acetato de vinilo, propionato de vinilo, butirato de vinilo, isobutirato de vinilo, pivalato de vinilo, 2-etil-hexanoato de vinilo, ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos ramificados en α con 9 hasta 11 átomos de carbono en el radical del ácido ([®]ácidos versáticos), así como los ésteres vinílicos de los ácidos láurico, palmítico, mirístico y esteárico.

Se prefiere la utilización de los ésteres vinílicos de ácidos grasos alifáticos, entre ellos en particular del acetato de vinilo. Los ésteres vinílicos de los copolímeros A1), A2) y A3) pueden presentarse también en unas combinaciones de dos o más de ellos, unos junto a otros.

10

De manera especialmente preferida se emplean los ésteres vinílicos del conjunto A1).

En el caso de los ésteres de ácido maleico y de ácido fumárico con alcoholes alifáticos univalentes, que tienen una longitud de cadena de C₁-C₁₈, del copolímero A1), se trata de los formados con alcoholes saturados que tienen una longitud de cadena de C₁-C₁₈ o de los formados con alcoholes insaturados alifáticos univalentes que tienen una longitud de cadena de C₃-C₁₈, pero preferiblemente de los formados con alcoholes saturados que tienen una longitud de cadena de C₄-C₈, en particular se trata del maleato de dibutilo o del maleato y/o fumarato de di-(2-etil-hexilo). Se prefiere especialmente la utilización de maleato y/o fumarato de dibutilo.

En el caso de las alfa-olefinas con 2 a 8 átomos de C del copolímero A3) se trata de alfa-olefinas ramificadas o lineales, por ejemplo de prop-1-eno, but-1-eno, pent-1-eno, hex-1-eno, hept-1-eno, oct-1-eno, y en particular de etileno.

En el caso de los ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico del copolímero A4) se trata de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con 1 a 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo. En el caso de los acrilatos se trata típicamente de ésteres del ácido acrílico con alcoholes tales como en particular metanol, etanol, n-butanol, iso-butanol o 2-etil-hexanol. Monómeros preferidos de este tipo son los ésteres metílico, etílico, n-butílico, isobutílico y 2-etil-hexílico del ácido acrílico. En el caso de los metacrilatos se trata típicamente de ésteres del ácido metacrílico con alcoholes tales como en particular metanol, etanol, n-butanol, iso-butanol o 2-etil-hexanol. Monómeros preferidos de este tipo son los ésteres metílico, etílico, n-butílico, isobutílico y 2-etil-hexílico del ácido metacrílico.

Los copolímeros A1) hasta A4) precedentemente mencionados pueden contener otros monómeros adicionales para el ajuste de unas propiedades específicas y para la estabilización adicional. Para esto, se pueden emplear unos comonómeros arbitrarios, que no pertenecen a los conjuntos A1), A2), A3) o A4).

35

Ejemplos de ellos son ésteres de ácidos mono- y/o dicarboxílicos alifáticos, insaturados etilénicamente, con poli (alquilenglicoles), de manera preferida con poli(etilenglicoles) y/o poli(propilenglicoles), o ésteres de ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente con aminoalcoholes, tales como ésteres de ácido (met)acrílico con aminoalcoholes, por ejemplo con dietil-amino-etanol, y/o ésteres de ácido (met)acrílico con dimetil-amino-etanol, así como ésteres de ácido (met)acrílico con alcoholes alifáticos divalentes que tienen una longitud de cadena de C₂-C₁₈, en los que sólo un grupo de alcohol está esterificado. Además, se adecuan unas amidas de ácidos carboxílicos etilénicamente insaturados, tales como amidas de los ácidos acrílico y metacrílico y N-metilol-amidas de los ácidos acrílico y metacrílico así como sus éteres. Un conjunto adicional de estos monómeros lo constituyen las N-vinil-amidas inclusive las N-vinil-lactamas, por ejemplo, vinil-pirrolidona o N-vinil-N-metil-acetamida.

45

Además, se pueden utilizar unos ácidos carboxílicos insaturados etilénicamente o ácidos sulfónicos, que tienen uno o dos grupos carboxilo o un grupo de ácido sulfónico. En lugar de los ácidos libres, se pueden emplear también sus sales, de manera preferida las sales de metales alcalinos o de amonio. Ejemplos de ellos son ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido crotónico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido vinil-sulfónico, ácido estireno-sulfónico, semiésteres del ácido maleico o respectivamente del ácido fumárico, y del ácido itacónico con alcoholes alifáticos saturados univalentes que tienen una longitud de cadena de C₁-C₁₈, así como sus sales de metales alcalinos y de amonio, o ésteres de ácido (met)acrílico de sulfo-alcanoles, por ejemplo, 2-sulfo-etil-metacrilato de sodio. Se adecuan en particular los semiésteres del ácido maleico o respectivamente fumarico y del ácido itacónico con alcoholes alifáticos saturados univalentes, que tienen una longitud de cadena de C₁-C₁₈, así como sus sales de metales alcalinos y de amonio.

55

Otros ejemplos de comonómeros utilizables son ésteres de ácidos carboxílicos alifáticos que tienen una longitud de cadena de C₃-C₁₂, con alcoholes insaturados que tienen una longitud de cadena de C₃-C₁₈, cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, acrilonitrilo y metacrilonitrilo, butadieno, isopreno, alfa-olefinas de C₉-C₁₆, 2-cloro-butadieno, 2,3-dicloro-butadieno, tetrafluoroetileno, estireno, éteres vinílicos de alcoholes alifáticos saturados univalentes que tienen una longitud de cadena de C₁-C₁₈, ésteres divinílicos y dialílicos de ácidos dicarboxílicos alifáticos, saturados e insaturados que tienen una longitud de cadena de C₃-C₁₈, ésteres vinílicos y alílicos del ácido acrílico y del ácido crotónico y cianurato de trialilo.

La proporción de estos monómeros en los copolímeros A1) hasta A4), eventualmente en combinación con otros comonómeros de este conjunto de monómeros, es típicamente de 0 a 15% en peso, de manera preferida de 0 a 10% en peso, en cada caso referido a la suma de los monómeros empleados.

65

ES 2 320 672 T3

Como coloide protector B), por lo tanto como estabilizador polimérico, se adecuan un poli(alcohol vinílico), gelatinas, caseína, un almidón, goma arábiga, almidones modificados tales como un hidroxietil-almidón, alginato de sodio, así como homo- o copolímeros con unidades monoméricas que se derivan de los monómeros citados en los conjuntos de los polímeros A1) hasta A4), p.ej. ésteres vinílicos, ácidos (met)acrílicos y/o sus ésteres, así como N-vinil-amidas, inclusive las N-vinil-lactamas y/o las sales solubles en agua de estos homo- o copolímeros. Ejemplos de ácidos (met)acrílicos son un poli(ácido acrílico) y/o un poli(ácido metacrílico). Ejemplos de N-vinil-amidas son una poli(vinil-pirrolidona) y N-vinil-acetamida.

El coloide protector B) preferido es un poli(alcohol vinílico).

Un poli(alcohol vinílico) adecuado posee unos grados de hidrólisis de 60 a 100% en moles y unas viscosidades de 2 - 70 mPa*s de las soluciones acuosas al 4% a 20°C.

El concepto de "un poli(alcohol vinílico)" en el sentido del invento incluye, en el sentido más amplio, unos copolímeros formales del alcohol vinílico con otras unidades monoméricas, no estando éstas limitadas expresamente a unidades de acetato de vinilo en poli(alcoholes vinílicos) saponificados parcialmente.

Ejemplos de tales compuestos son copolímeros del alcohol vinílico con alcohol isopropenílico o respectivamente acetato de isopropenilo o poli(alcoholes vinílicos) que se han hecho reaccionar análogamente a una polimerización con aldehídos tales como formaldehído o butiraldehído, es decir que han sido acetalizados parcialmente.

Además puede ser ventajoso el recurso de emplear unas mezclas de poli(alcoholes vinílicos), que tienen diferentes pesos moleculares y o diferentes grados de hidrólisis, con el fin de poder regular deliberadamente la viscosidad o, como se ha descrito en el documento WO-A-03/54.041, de ajustar deliberadamente ciertas propiedades.

Los coloides protectores mencionados se pueden utilizar por supuesto también en forma de mezclas. Si éste es el caso, se utilizan de manera preferida unas mezclas a base de un poli(alcohol vinílico) y de una poli(vinil-pirrolidona).

La cantidad utilizada de los coloides protectores, referida al copolímero A), es de 0,1 a 15 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 10 partes en peso.

En los casos de los éteres de celulosa eventualmente empleados se trata típicamente de derivados en sí conocidos de éteres de celulosa, que se emplean, tal como es conocido, como coloides protectores. Ejemplos de ellos son hidroxietil-, metil-hidroxietil-, metil-, propil-celulosas, carboximetil-celulosas de sodio y alil-, alil-hidroxietil- o alil-glicidil-hidroxietil-celulosas.

Las cantidades empleadas de estos compuestos se han de considerar como críticas para las dos variantes de las dispersiones de polímeros conformes al invento. Dentro del sentido del invento, se ha acreditado como necesario, utilizar a lo sumo 0,45 partes en peso, de manera preferida de 0 a 0,3 partes en peso, referidas a 100 partes de la cantidad total de los monómeros empleados.

Es especialmente preferido que no se utilice ningún éter de celulosa en el sistema de coloides protectores.

Como agentes emulsionantes no iónicos C) se adecuan en particular compuestos oxietilados de acilo, alquilo, oleílo y alquil-arilo. Estos productos son obtenibles en el comercio, por ejemplo, bajo la denominación Genapol® o Lutensol®. Entre éstos se cuentan, por ejemplo, mono-, di- y tri-alquilfenoles etoxilados (grado de OE: de 3 a 50; radical sustituyente de alquilo: de C₄ a C₁₂) así como alcoholes grasos etoxilados (grado de OE: de 3 a 80; radical alquilo: de C₈ a C₃₆), especialmente compuestos etoxilados (3-8) de alcoholes grasos de C₁₂-C₁₄, compuestos etoxilados (3-30) de oxoalcoholes de C₁₃-C₁₅, compuestos etoxilados (11-80) de alcoholes grasos de C₁₆-C₁₈, compuestos etoxilados (3-11) de oxoalcoholes de C₁₀, compuestos etoxilados (3-20) de oxoalcoholes de C₁₃, poli(oxietilen)-monooleato de sorbitán con 20 grupos de óxido de etileno, copolímeros de óxido de etileno y óxido de propileno con un contenido mínimo de 10% en peso de óxido de etileno, los poli(óxido de etileno)(4-20)-éteres del alcohol olefílico así como los poli(óxido de etileno)(4-20)-éteres de nonil-fenol. Se adecuan especialmente los poli(óxido de etileno)(4-20)-éteres de alcoholes grasos, en particular del alcohol olefílico. Como agentes emulsionantes no iónicos se utilizan de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,5 a 5,0%, referidas al copolímero A). También se pueden utilizar unas mezclas de agentes emulsionantes no iónicos.

Para el mejoramiento adicional de la estabilidad, también es posible utilizar conjuntamente otros estabilizadores, en este caso iónicos, de manera preferida aniónicos, como agentes emulsionantes concomitantes.

A modo de ejemplo se han de citar las sales de sodio, potasio y amonio de ácidos carboxílicos alifáticos lineales que tienen una longitud de cadena de C₁₂-C₂₀, el hidroxioctadecano-sulfonato de sodio, las sales de sodio, potasio y amonio de hidroxiaácidos grasos que tienen una longitud de cadena de C₁₂-C₂₀, y sus productos de sulfonación y/o acetilación, alquil-sulfatos, también como sales de trietanolamina, (alquil de C₁₀-C₂₀)-sulfonatos, (alquil de C₁₀-C₂₀)-aril-sulfonatos, cloruro de dimetil-di(alquil de C₈-C₁₈)-amonio, y sus productos de sulfonación, sales de metales alcalinos de los ésteres de ácido sulfosuccínico con alcoholes alifáticos saturados univalentes que tienen una longitud de cadena de C₄-C₁₆, 4-ésteres de ácido sulfosuccínico con poli(etilenglicol)-éteres de alcoholes alifáticos univalentes que tienen una longitud de cadena de C₁₀-C₁₂ (sal disódica), 4-ésteres de ácido sulfosuccínico con poli(etilenglicol)-nonil-

ES 2 320 672 T3

fenil-éteres (sal disódica), el bis-éster ciclohexílico de ácido sulfosuccínico (sal sódica), un ácido lignina-sulfónico, así como sus sales de calcio, magnesio, sodio y amonio, ácidos resínicos, ácidos resínicos hidrogenados y deshidrogenados así como sus sales de metales alcalinos, una sal de sodio de ácido difenil-éter-disulfónico dodecilado, así como lauril-sulfato de sodio, o un lauril-éter-sulfato de sodio etoxilado (grado de OE 3). También se pueden emplear mezclas de agentes emulsionantes iónicos.

La cantidad del componente C), referida a 100 partes en peso de monómeros del conjunto de copolímeros A), es de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 partes en peso, en particular de 0,1 a 3,0 partes en peso.

Unos agentes emulsionantes iónicos adicionales, que están eventualmente presentes, se emplean en un déficit en lo que se refiere a los agentes emulsionantes no iónicos. Típicamente, la proporción de los agentes emulsionantes iónicos, referida a la cantidad total de los agentes emulsionantes empleados, es de hasta 40% en peso, de manera preferida de menos que 10% en peso.

De manera especialmente preferida, junto a los agentes emulsionantes no iónicos C) no se emplean más agentes emulsionantes iónicos.

El componente D) en la primera variante de la dispersión de polímero conforme al invento es un agente antioxidante o una mezcla de agentes antioxidantes. Por este concepto se han de entender unos compuestos que, dentro del intervalo ajustado de valores del pH, tienen un potencial redox de < 0 mV, de manera preferida de < 200 mV.

Componentes D) preferidos son ácido ascórbico, sus compuestos precursores, y/o sus derivados (tales como ésteres o sales), ácidos hidroxi-carboxílicos o sus derivados (tales como sus ésteres o sales) y/o fenoles sustituidos. Ejemplos de componentes D) especialmente preferidos son ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido tartárico o ácido cítrico, las sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos de estos ácidos, ácido glucónico, palmitato de ascorbilo, estearato de ascorbilo, butil-hidroxi-anisol, butil-hidroxi-tolueno, alfa-tocoferol, gamma-tocoferol o delta-tocoferol, retinol, y galato de pipilo, octilo o dodecilo.

Las dispersiones conformes al invento poseen eventualmente otros aditivos F) adicionales, que son adecuados para la preparación de masas de revestimiento de alimentos. Entre éstos se cuentan, por ejemplo, unos compuestos, que son adecuados como agentes espesantes.

En primer término, se ha de citar aquí de nuevo un poli(alcohol vinílico) y un éter de celulosa, que son añadidos adicionalmente a los compuestos empleados como coloide protector, después de la finalización de la polimerización o, de manera preferida, después de una desmonomerización, para ajustar una viscosidad de aplicación adecuada. A pesar de que el éter de celulosa añadido posteriormente influye en menor grado sobre la tolerancia frente a los fungicidas del tipo de polienos, que el que se utiliza como coloide protector, se deben de comprobar el tipo y la cantidad de estos aditivos mediante medición de las tasas de hallazgo renovado del fungicida del tipo de polieno.

Unos aditivos F) adicionales son, por ejemplo, todos los compuestos citados dentro de B).

Como aditivos F) se adecuan, por supuesto, también unas sustancias de bajo peso molecular tales como urea, ácido bórico, estabilizadores tales como agentes de neutralización y agentes formadores de complejos.

Las cantidades empleadas de los compuestos citados en primer lugar son determinadas por los valores de pH que se han de respetar dentro del marco de este invento. A modo de ejemplo se han de citar para este conjunto de aditivos hidróxidos, carbonatos, fosfatos de metales alcalinos, de amonio y de calcio, sales de metales alcalinos del ácido etilendiamina-tetraacético y del ácido N-hidroxi-etilendiamina-triacético, así como acetato de sodio y ácido fosfórico, ácido fórmico, cloruro de amonio, sulfato de sodio, homopolímeros de ácido 2-acrilamido-2-metil-propano-sulfónico y sus sales de sodio, potasio y amonio.

Además, los aditivos del conjunto F) abarcan otros agentes de conservación, que son admitidos en las ordenanzas competentes para prescripciones legales para alimentos acerca de aditivos para quesos u otros alimentos, que se deben de revestir. Ejemplos de ellos son el ácido sórbico y el ácido benzoico libres, sus sales, y derivados del ácido p-hidroxibenzoico.

Otro conjunto adicional lo forman los colorantes aditivos para alimentos permitidos en las listas positivas competentes, tales como caroteno (E 160a), annato (E 160b), Carbo Medicinalis vegetabilis (E 153), dióxido de titanio (E 171), tartrazina (E 102), amarillo de quinolina (E 104), amarillo sol FCF (E 110), rojo de cochinilla A (E 124), indigotina (E 132), negro brillante BN (E 151) o litolrubina BK (E 180).

Las dispersiones de polímeros conformes al invento tienen como componente E) un fungicida del tipo de polieno o una mezcla de fungicidas del tipo de polienos. Dentro de este concepto se ha de entender de manera preferida la natamicina. Sin embargo también se pueden emplear unos biocidas químicamente similares. Ejemplos de ellos son lucensomicina, arenomicina B, tetramicina, tetrina A, tetrina B, anfotericina B y/o nistatina. Por medio de las características materiales de la dispersión de polímero conforme al invento se consigue una tolerancia uniformemente alta frente a fungicidas del tipo de polienos, en particular una alta tolerancia frente a la natamicina. Ésta se exterioriza en unas tasas constantemente altas de hallazgo renovado del biocida en dependencia del tiempo.

ES 2 320 672 T3

La primera variante de las dispersiones de polímeros conformes al invento se ajusta a un intervalo de valores del pH comprendidos entre 4 y 6. Este intervalo de valores del pH se puede presentar ya después de la polimerización, o se ajusta mediante una adición posterior de las sustancias auxiliares F) ya mencionadas.

5 La segunda variante de las dispersiones de polímeros conformes al invento se ajusta dentro de un intervalo de valores del pH comprendidos entre 4,5 y 5,5. Este intervalo de valores del pH se puede presentar asimismo ya después de la polimerización, o se ajusta mediante una adición posterior de las sustancias auxiliares F) ya mencionadas.

10 Un intervalo especialmente preferido para la primera variante se sitúa entre 4,2 y 5,5.

Un intervalo especialmente preferido para la segunda variante se sitúa entre 4,6 y 5,2.

15 El invento se refiere también a los productos precursores de las composiciones de la variante I. En este caso, se trata de unas composiciones que contienen los componentes A), B), C) y D).

El contenido de materiales sólidos de las dispersiones acuosas de polímeros conformes al invento es de 20 a 70% en peso, de manera preferida de 30 a 65% en peso, y de manera especialmente preferida de 40 a 60% en peso.

20 La temperatura mínima de formación de películas de las dispersiones de polímeros conformes al invento se sitúa típicamente por debajo de 25°C, de manera preferida por debajo de 15°C. La temperatura mínima de formación de películas se puede modificar y ajustar deliberadamente mediante una adición de agentes de coalescencia en sí conocidos.

25 Es objeto de este invento además un procedimiento para la preparación de las dispersiones de polímeros conformes al invento mediante una polimerización en emulsión por radicales.

30 La realización de una polimerización en emulsión acuosa, iniciada por radicales, de monómeros insaturados etilénicamente ya se ha descrito en muchos casos y, por consiguiente, es suficientemente conocida para un experto en la especialidad [compárese p.ej. la Encyclopedia of Polymer Science and Engineering [Enciclopedia de ciencia e ingeniería de los polímeros], tomo 8, páginas 659 hasta 677, John Wiley & Sons, Inc., 1987].

El invento se refiere a un procedimiento para la preparación de la primera variante de dispersiones acuosas de polímeros, que comprende las siguientes etapas:

35 i) una polimerización en emulsión por radicales de por lo menos un monómero insaturado etilénicamente para la preparación de un homo- o copolímero A), en presencia

ii) de 0,1 a 15 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 10 partes en peso, de por lo menos un coloide protector, de manera preferida un poli(alcohol vinílico), y

40 iii) de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 3,0 partes en peso, de por lo menos un agente emulsionante no iónico,

45 iv) eventualmente una adición de por lo menos un agente antioxidante en una cantidad tal que la concentración del agente antioxidante en la dispersión de polímero sea de 10-990 ppm en peso, referida a la masa de la dispersión total,

v) eventualmente un ajuste de la dispersión acuosa de polímero, que se ha obtenido, a un intervalo de valores del pH comprendidos entre 4 y 6,

50 vi) eventualmente una adición de otros aditivos F) adicionales, que son adecuados para el revestimiento de alimentos, y

vii) una adición de fungicidas del tipo de polienos,

55 con la condición de que el coloide protector utilizado no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

60 El invento se refiere además a un procedimiento para la preparación de la segunda variante de unas dispersiones acuosas de polímeros, que comprende las siguientes etapas:

i) una polimerización en emulsión por radicales de por lo menos un monómero insaturado etilénicamente para la preparación de un homo- o copolímero A), en presencia

65 ii) de 0,1 a 15 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 10 partes en peso, de por lo menos un coloide protector, de manera preferida un poli(alcohol vinílico), y

ES 2 320 672 T3

- iii) de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 3,0 partes en peso, de por lo menos un agente emulsionante no iónico,
- iv) eventualmente una adición de por lo menos un agente antioxidante en una cantidad tal que se disminuya el contenido de los monómeros que no han reaccionado y/o de componentes oxidantes en la dispersión de polímero mediando descomposición de la cantidad del agente antioxidante,
- v) eventualmente un ajuste de la dispersión acuosa de polímero, que se ha obtenido, a un intervalo de valores del pH comprendidos entre 4,5 y 5,5,
- vi) eventualmente una adición de aditivos adicionales, que son adecuados para el revestimiento de alimentos, y
- vii) una adición de fungicidas del tipo de polienos,

con la condición de que la cantidad del agente antioxidante se ha de escoger de tal manera que la dispersión de polímero, después de la realización de la etapa iv), esté exenta de agentes antioxidantes, y de que el coloide protector utilizado no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

Esta polimerización se puede llevar a cabo con el procedimiento por tandas (discontinuo), con el procedimiento de afluencia, o con procedimientos combinados por tandas y de afluencia, o en reactores continuos de paletas o en cascadas de recipientes con dispositivo de agitación.

De manera preferida, no obstante, se trabaja con el procedimiento combinado por tandas y de afluencia o, de manera especialmente preferida, con el procedimiento de afluencia, disponiéndose previamente de manera usual una parte de los monómeros (de 1 a 15% en peso) para la iniciación de la polimerización.

La dosificación de los monómeros se puede efectuar o bien en común o en afluencias separadas. Además, puede ser ventajoso, en determinadas formas de realización, llevar a cabo una polimerización por siembra para el ajuste de unos tamaños de partículas y de unas distribuciones de partículas específicos(as).

Como agentes iniciadores por radicales se pueden emplear los usuales compuestos conocidos para tales polimerizaciones. Ejemplos de ellos son:

peróxido de hidrógeno, peróxido de benzoílo, peróxido de ciclohexanona, hidroperóxido de isopropil-cumilo, persulfatos de potasio, sodio y amonio, peróxidos de ácidos carboxílicos alifáticos, saturados, univalentes, con un número par de átomos de carbono, que tienen una longitud de cadena de C₈-C₁₂, hidroperóxido de butilo terciario, peróxido de di-(butilo terciario), percarbonato de diisopropilo, dinitrilo de ácido azo-isobutírico, peróxido de acetil-ciclohexano-sulfonilo, perbenzoato de butilo terciario, peroctoato de butilo terciario, peróxido de bis-(3,5,5-trimetil)-hexanoílo, perpivalato de butilo terciario, hidroperoxi-pinano e hidroperóxido de p-mentano. Los compuestos antes mencionados se pueden utilizar también dentro de un sistema redox, utilizándose conjuntamente ciertos agentes de reducción. Los agentes de reducción pueden ser iguales a los compuestos mencionados dentro de D) o diferentes de éstos. Como agentes de reducción se pueden utilizar conjuntamente además sales de metales alcalinos del ácido hidroximetil-sulfínico, del ácido sulfinato-hidroxi-acético, hidroxilamina y sales de la hidroxilamina, bisulfito de sodio, sulfito de sodio, bisulfito de amonio y ditionito de sodio. No obstante, en este caso se tiene que tomar en consideración en principio la sensibilidad de la natamicina frente a agentes nucleófilos que contienen azufre. Los componentes del sistema iniciador o respectivamente redox pueden ser dispuestos previamente en cada caso por sí solos o combinados antes del inicio de la polimerización, dosificados, o dispuestos previamente de manera parcial y dosificados de manera parcial, o añadidos en forma de porciones.

De manera preferida se utilizan para la iniciación de la polimerización persulfatos solubles en agua, en particular persulfato de amonio o persulfato de sodio o peróxido de hidrógeno.

Para la regulación del peso molecular, se pueden utilizar conjuntamente al realizar la polimerización ciertas sustancias, tales como, por ejemplo, mercaptanos que tienen una longitud de cadena de C₁₀-C₁₄, buten-(1)-ol-(3), dialquil-ditiocarbamato de sodio o disulfuro de diisopropil-xantógeno.

El coloide protector o los coloides protectores B) utilizado(s) para la estabilización, de manera preferida el poli (alcohol vinílico), o bien se puede(n) disponer previamente de una manera completa al comienzo de la polimerización, o bien disponer previamente de una manera parcial y dosificar parcialmente, o bien añadir dosificadamente de una manera completa durante la polimerización, realizándose, no obstante, que en una forma de realización preferida, el componente B) se dispone previamente de una manera completa.

El éter de celulosa eventualmente utilizado conjuntamente para la estabilización, asimismo se puede disponer previamente de una manera completa al comienzo de la polimerización, o bien disponer previamente de una manera parcial y dosificar parcialmente, o bien añadir dosificadamente una manera completa durante la polimerización.

ES 2 320 672 T3

El agente emulsionante o los agentes emulsionantes C) no iónico(s) utilizado(s) conjuntamente para la estabilización, asimismo o bien se puede(n) disponer previamente de una manera completa al comienzo de la polimerización, o bien disponer previamente de una manera parcial y dosificar parcialmente, o bien añadir dosificadamente una manera completa durante la polimerización. Lo mismo es válido en principio para la utilización conjunta de uno o varios agente(s) emulsionante(s) concomitante(s) iónico(s) adicional(es).

La temperatura de la polimerización fluctúa típicamente en el intervalo de 20 a 120°C, de manera preferida en el intervalo de 30 a 110°C, y de manera muy especialmente preferida en el intervalo de 45 a 95°C.

Después de haberse terminado la polimerización, con el fin de realizar la desmonomerización y la eliminación de componentes oxidantes, se puede llevar a cabo un tratamiento posterior adicional, de manera preferida químico, en particular con catalizadores redox, tal como, por ejemplo, con combinaciones de los agentes oxidantes y agentes reductores antes mencionados, en particular con los agentes antioxidantes conformes al invento mencionados dentro de D). Además, de una manera conocida, por ejemplo mediante una desmonomerización física, es decir una eliminación por destilación (en particular a través de una destilación con vapor de agua) o mediante una separación por arrastre con un gas inerte, se puede eliminar el monómero residual, que está presente. Es particularmente eficiente una combinación de métodos físicos y químicos, que permite una disminución de los monómeros residuales hasta llegar a unos contenidos muy bajos (< 1.000 ppm, de manera preferida < 100 ppm).

Después de haber finalizado ampliamente la polimerización, de manera preferida después de haber finalizado la desmonomerización química y/o física, y de la eliminación de los componentes oxidantes, se efectúa la adición de los aditivos F), que son adecuados para el revestimiento de alimentos, y en el caso de la primera variante del procedimiento se efectúa la adición del agente antioxidante D) empleado conforme al invento. En el caso de la segunda variante del procedimiento, se ha de prestar atención a que, después de la desmonomerización y de la eliminación de los componentes oxidantes, la dispersión de polímero no contenga ya ningún agente antioxidante. Esto significa, que con los procedimientos de detección habituales, con los que se pueden detectar hasta 10 ppm de un agente antioxidante, ya no se pueda detectar ningún agente antioxidante en la dispersión de polímero. El orden de sucesión de las adiciones no es crítico en principio, pero debería estar orientado, no obstante, a la compatibilidad de los componentes y en particular al valor final del pH, que se debe de ajustar conforme al invento. Si, por ejemplo, se añade un ácido como agente antioxidante, después de esta etapa se debería efectuar la adición de un agente para el ajuste de un pH alcalino. La adición del agente antioxidante se puede suprimir cuando ya está presente una concentración residual suficiente del agente antioxidante libre procedente de la polimerización o respectivamente de la desmonomerización química. Éste es entonces el caso, cuando se utilizan unos excesos estequiométricos muy altos de un agente antioxidante, referido al agente oxidante.

No obstante, se ha acreditado como ventajoso, que el o los agente(s) antioxidante(s) D) sea(n) añadido(s) en forma de una adición posterior definida tan sólo después de la finalización amplia de la polimerización, de manera preferida después de la finalización de la desmonomerización química y/o física. La adición de este componente se efectúa entonces, por regla general, a una temperatura más baja que la que se utiliza en el caso de la desmonomerización química.

Las dispersiones acuosas de polímeros conformes al invento conducen, a través de su elección específica de los materiales, a una alta tolerancia frente a fungicidas del tipo de polienos. A causa del precio extremadamente alto de estos productos, a los agentes de revestimiento conformes al invento, por lo tanto, no se les deberá añadir nada del fungicida del tipo de polienos o sólo un reducido exceso de seguridad del mismo. También debido al hecho de que ya no son necesarios gastos para el mejoramiento de la estabilidad de los fungicidas del tipo de polienos, ellos conducen a un manifiesto ahorro de costes.

Por lo demás, mediante la concentración significativamente más baja de fungicida del tipo de polienos, se evita el riesgo de la formación de cultivos resistentes de mohos o levaduras, que sino, en el caso de su aparición, conducen p.ej. en las instalaciones de producción de quesos duros a unos costosos procedimientos de descontaminación.

Las dispersiones de polímeros aprestadas con los fungicidas del tipo de polienos, en particular con natamicina, se adecuan tanto como agentes auxiliares para la maduración de quesos, como también en calidad de agentes de revestimiento y/o como material de envasado para alimentos de todo tipo, en particular para productos de carnicería y charcutería, para legumbres, en particular para legumbres de tallo, para frutas, de manera preferida para frutas de cáscara dura, en particular para frutas cítricas, para semillas y para quesos blandos.

Además de esto, ellas se adecuan para la producción de revestimientos como agentes auxiliares en la producción de alimentos, en particular de quesos o, por lo general, allí donde las condiciones predominantes del entorno conduzcan a una infestación aumentada con mohos y levaduras.

Estas utilidades son asimismo un objeto del presente invento.

Los siguientes Ejemplos sirven para la explicación del invento. Las partes y los porcentajes indicadas(os) en los Ejemplos se refieren al peso, siempre y cuando que no se haya indicado lo contrario.

ES 2 320 672 T3

Dispersión A

En un reactor de recipiente de vidrio cilíndrico con dispositivo de agitación, equipado con un baño de calefacción/refrigeración, un agitador de ancla, unos dispositivos de dosificación y un refrigerante de reflujo, en 115 partes de agua desionizada se suspendieron 3,5 partes de [®]Mowiol 40-88 y 3,5 partes de [®]Mowiol 26-88 (un poli(alcohol vinílico) parcialmente saponificado de la entidad Kuraray Specialties Europe, que tiene un grado de hidrólisis de 88% en moles y una viscosidad media de aproximadamente 40 o bien 26 mPa.s, medida en una solución acuosa al 4% a 20°C), así como 0,5 partes de [®]Genapol 0-200 (un alcohol olefínico etoxilado de la entidad Clariant GmbH con un grado medio de etoxilación de 20 moles de óxido de etileno) junto con 0,11 partes de acetato de sodio anhidro, y a continuación se disolvieron a una temperatura de por lo menos 80°C. Esta solución se enfrió durante una noche a la temperatura ambiente. Antes de la polimerización se añadieron 0,11 partes de ácido acético glacial y la tanda de ensayo se calentó. A 65°C, en el transcurso de 10 min se añadió un 5,7% de 100 partes en total de una mezcla de monómeros, que se componía de 70 partes de acetato de vinilo y de 30 partes de maleato de di-n-butilo, para la iniciación de la polimerización. El inicio de la reacción se efectuó mediante adición de 0,2 partes de peroxodisulfato de amonio en 2,05 partes de agua desionizada. Después de la polimerización incipiente (durante aproximadamente 15 minutos), se añadió dosificadamente la mezcla restante de monómeros en el transcurso de 3,5 horas, añadiéndose al mismo tiempo de manera dosificada paralelamente una solución de 0,06 partes de peroxodisulfato de amonio en 5,7 partes de agua. La temperatura de reacción se mantuvo durante este período de tiempo a 70 hasta 72°C. Después del final de las afluencias, se añadieron 0,06 partes de peroxodisulfato de amonio en 5,7 partes de agua y a continuación se polimerizó posteriormente hasta alrededor de 90°C durante 1 hora. Para la reducción de los monómeros residuales se polimerizó posteriormente en la fase de refrigeración mediante una adición de 0,1 partes de peróxido de hidrógeno al 30% (a 80°C) y de 0,26 partes de ácido ascórbico (a 75°C). Se obtuvo una dispersión exenta de materiales coagulados con un contenido de materiales sólidos de 45%, un contenido de acetato de vinilo residual de 0,07% y una viscosidad de 21.800 mPa.s (Brookfield RVT, husillo 6, 20 rpm (= revoluciones por minuto); 23°C). El valor del pH estaba situado en 2,5.

Dispersión B

La preparación se efectuó análogamente a la de la dispersión A con la diferencia de que, como coloides protectores, en lugar de 3,5 partes de [®]Mowiol 40-88 y 3,5 partes de [®]Mowiol 26-88, se utilizaron ahora 3,5 partes de [®]Mowiol 40-88, 3,25 partes de [®]Mowiol 26-88 y 0,25 partes de [®]Tylose H20 (una hidroxietil-celulosa de bajo peso molecular de la entidad Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Se obtuvo una dispersión exenta de materiales coagulados con un contenido de materiales sólidos de 45%, un contenido de acetato de vinilo residual de 0,11% y una viscosidad de 21.700 mPa.s (Brookfield RVT, husillo 6, 20 rpm; 23°C). El valor del pH estaba situado en 2,5.

Dispersión C

La preparación se efectuó análogamente a la de la dispersión A con la diferencia de que, como coloides protectores, en lugar de 3,5 partes de [®]Mowiol 40-88 y 3,5 partes de [®]Mowiol 26-88, se utilizaron ahora 5,0 partes de [®]Mowiol 26-88 y 2,0 partes de [®]Tylose H20. Se obtuvo una dispersión exenta de materiales coagulados con un contenido de materiales sólidos de 45%, un contenido de acetato de vinilo residual de 0,09% y una viscosidad de 24.400 mPa.s (Brookfield RVT, husillo 6, 20 rpm; 23°C). El valor del pH estaba situado en 2,5.

Dispersión D

La preparación se efectuó análogamente a la de la dispersión A con la diferencia de que, como coloides protectores, en lugar de 3,5 partes de [®]Mowiol 40-88 y 3,5 partes de [®]Mowiol 26-88, se utilizaron ahora 5,0 partes de [®]Mowiol 26-88 y 2,0 partes de [®]Tylose C30 (una carboximetilcelulosa de bajo peso molecular de la entidad Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.). Se obtuvo una dispersión exenta de materiales coagulados con un contenido de materiales sólidos de 45%, un contenido de acetato de vinilo residual de 0,18% y una viscosidad de 11.500 mPa.s (Brookfield RVT, husillo 6, 20 rpm; 23°C). El valor del pH estaba situado en 3,9.

Determinación de la tasa de hallazgo renovado de natamicina mediante una HPLC

Se utilizó el siguiente método, con el fin de determinar el contenido de natamicina activa en los Ejemplos descritos a continuación:

0,2-1 g de la muestra de dispersión se pesaron inicialmente con exactitud en un matraz aforado de medición de 50 ml de capacidad y se rellenó con metanol hasta la marca. La muestra se sacudió bien y se trató durante 15 min en un baño de ultrasonidos. Luego, la muestra se centrifugó durante 20 min a 15.500 rpm. La determinación por HPLC se efectuó mediante la columna Partisil 5 C8 como fase estacionaria y con una mezcla de 80 de metanol / 20 de agua / 1 de ácido acético como fase móvil. El volumen de inyección fue de 5 μ l. El patrón se componía de [®]Delvocid de la entidad DSM Food Specialities (que consta de natamicina activa al 50%). La detección se efectuó por medio de rayos UV a 303 nm en el intervalo de concentraciones de 2-10 mg/l frente al patrón puro (concentración 2 mg/l).

ES 2 320 672 T3

Determinación de la concentración de ácido ascórbico

Ésta se efectuó con bastoncillos de ensayo Merckoquant de la entidad Merck (según los datos del fabricante, el intervalo determinable de concentraciones se sitúa entre 50-2.000 mg/l).

5

Ejemplo 1

La dispersión A se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8 y se mezcló con 200 mg de ácido ascórbico por kg de dispersión. La determinación de la concentración de ácido ascórbico arrojó un valor de 200 ppm.

15

Ejemplo 2

La dispersión B se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8 y se mezcló con 200 mg de ácido ascórbico por kg de dispersión. La determinación de la concentración de ácido ascórbico arrojó un valor de 200 ppm.

20

Ejemplo 3

La dispersión A se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8. No se añadió ningún agente antioxidante.

25

Ejemplo 4

La dispersión B se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8. No se añadió ningún agente antioxidante.

30

Ejemplo de comparación V1

La dispersión C se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8. No se añadió ningún agente antioxidante.

35

Ejemplo de comparación V2

La dispersión C se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8 y se mezcló con 200 mg de ácido ascórbico por kg de dispersión. La determinación de la concentración de ácido ascórbico arrojó un valor de 200 ppm.

40

45

Ejemplo de comparación V3

La dispersión D se ajustó con una solución de hidróxido de potasio al 15% a un valor del pH de 4,8. No se añadió ningún agente antioxidante.

50

De todos los Ejemplos y Ejemplos de comparación se determinó la tasa de hallazgo renovado de natamicina. Esto se realizó como una determinación doble. Para ello, se sacaron en cada caso dos partes alícuotas de los productos y se mezclaron en cada caso con 300 ppm de una suspensión acuosa de natamicina con una pipeta no recuperable mediando agitación. Para la determinación de la tasa porcentual de hallazgo renovado, inmediatamente después de la adición de natamicina se determinó en cada muestra su concentración inicial. Luego se sometieron las muestras a un almacenamiento en caliente durante una semana a 40°C en un armario de calentamiento y se determinó la concentración final. Las tasas porcentuales de hallazgo renovado se indican en forma de los valores medios de las determinaciones dobles (exactitud +/- 1%) y se encuentran en la siguiente

55

60

65

ES 2 320 672 T3

TABLA

Ejemplo	Valor del pH	Éter de celulosa [% referido al monómero]	Concentración de ácido ascórbico [ppm]	Hallazgo renovado de natamicina 7 d a 40°C [%]
1	4,8	-	200	94
2	4,8	-	-	89
3	4,8	0,25 % de HEC	200	97
4	4,8	0,25 % de HEC	-	90
V1	4,8	2 % de HEC	-	84
V2	4,8	2 % de HEC	200	91
V3	4,8	2 % de NaCMC	-	80

Los Ejemplos 1 y 3 conformes al invento de la variante I de la composición, con unas proporciones reducidas de éteres de celulosa y de ácido ascórbico añadido posteriormente, proporcionan unas tasas de hallazgo renovado manifiestamente por encima de 90%.

Los Ejemplos 2 y 4 conformes al invento de la variante II de la composición, que no contiene ningún agente antioxidante estabilizador, proporcionan asimismo unas altas tasas de hallazgo renovado.

Los Ejemplos de comparación V1 hasta V3, que no son conformes al invento, ilustran la influencia negativa de unas altas proporciones de éteres de celulosa sobre las tasas de hallazgo renovado, las cuales aumentan con una proporción disminuida de este componente.

ES 2 320 672 T3

REIVINDICACIONES

1. Dispersión acuosa de polímero, que se ha ajustado a un intervalo de valores del pH de 4 a 6, y que contiene

- A) 100 partes en peso de un homo- o copolímero preparado mediante una polimerización en emulsión,
- B) de 0,1 a 15 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un coloide protector,
- C) de 0,1 a 10 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un agente emulsionante no iónico,
- D) de 10 a 990 ppm en peso, referidas a la masa de la dispersión total, de por lo menos un agente antioxidante, y
- E) por lo menos un fungicida del tipo de polienos,

con la condición de que el coloide protector no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

2. Dispersión acuosa de polímero, que se ha ajustado a un intervalo de valores del pH de 4,5 hasta 5,5, y que contiene

- A) 100 partes en peso de un homo- o copolímero preparado mediante una polimerización en emulsión,
- B) de 0,1 a 15 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un coloide protector,
- C) de 0,1 a 10 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un agente emulsionante no iónico, y
- E) por lo menos un fungicida del tipo de polienos,

con la condición de que la dispersión de polímero ha de estar exenta de agentes antioxidantes y de que el coloide protector no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

3. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el componente B) contiene a lo sumo 0,3 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa, y de manera preferida no contiene ningún éter de celulosa.

4. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque la cantidad del componente D) es de 50 a 900 ppm, de manera preferida de 100 a 500 ppm y de manera especialmente preferida de 100 a 350 ppm, referidas a la masa de la dispersión total.

5. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizada** porque el componente A) se deriva de unos homo- o copolímeros escogidos entre el conjunto que se compone de

- A1) un copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de manera preferida de ácidos grasos con una longitud de cadena de C₁-C₁₈, y de ésteres de ácido maleico y/o ésteres de ácido fumárico de alcoholes alifáticos univalentes con una longitud de cadena de C₁-C₁₈.
- A2) un homo- o copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de manera preferida ácidos grasos con una longitud de cadena de C₁-C₁₈,
- A3) un copolímero de ésteres vinílicos de ácidos carboxílicos alifáticos saturados, de manera preferida de ácidos grasos con una longitud de cadena de C₁-C₁₈, y de alfa-olefinas con 2 a 8 átomos de carbono, en particular etileno, y
- A4) un homo- o copolímero de ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con 1 hasta 18 átomos de carbono en la cadena de alquilo, o un copolímero de estos ésteres alquílicos de ácido (met)acrílico con unas combinaciones arbitrarias de los monómeros mencionados dentro de A1) hasta A3).

6. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada** porque el componente A) contiene un copolímero del conjunto A1).

ES 2 320 672 T3

7. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada** porque el componente A) se deriva de un éster vinílico de ácidos grasos alifáticos, de manera preferida de acetato de vinilo.

5 8. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el componente B) contiene un poli(alcohol vinílico).

9. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque el componente C) contiene unos compuestos oxietilados de acilo, alquilo, olefio y/o alquil-arilo.

10 10. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque ésta, junto a unos agentes emulsionantes no iónicos C), no contiene ningún otro agente emulsionante iónico adicional.

11. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada** porque el componente D) se escoge entre el conjunto que se compone de ácido ascórbico, ácido isoascórbico, ácido tartárico, ácido cítrico, sales de metales alcalinos o de metales alcalino-térreos de estos ácidos, ácido glucónico, palmitato de ascorbilo, estearato de ascorbilo, butil-hidroxi-anisol, butil-hidroxi-tolueno, alfa-tocoferol, gamma-tocoferol, delta-tocoferol, retinol, galato de propilo, octilo o dodecilo, o mezclas de dos o más de estos compuestos.

12. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, estando **caracterizada** ésta porque contiene natamicina como componente E).

13. Dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, **caracterizada** porque la cantidad del componente E) es de 100 a 500 ppm, de manera preferida de 100 a 400 ppm y de manera especialmente preferida de 150 a 350 ppm, referida a la masa de la dispersión total.

25 14. Dispersión acuosa de polímero, que está ajustada a un intervalo de valores del pH de 4 a 6, y que contiene

- A) 100 partes en peso de un homo- o copolímero preparado mediante una polimerización en emulsión,
- 30 B) de 0,1 a 15 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un coloide protector
- C) de 0,1 a 10 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de por lo menos un agente emulsionante no iónico,
- 35 D) de 10 a 990 ppm en peso, referidas a la masa de la dispersión total, de por lo menos un agente antioxidante,

40 con la condición de que el coloide protector no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

15. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímeros de acuerdo con la reivindicación 1, que comprende las etapas de:

- 45 i) una polimerización en emulsión por radicales de por lo menos un monómero insaturado etilénicamente para la preparación de un homo- o copolímero A), en presencia
- ii) de 0,1 a 15 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 10 partes en peso, de por lo menos un coloide protector, de manera preferida un poli(alcohol vinílico), y
- 50 iii) de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 3,0 partes en peso, de por lo menos un agente emulsionante no iónico,
- iv) eventualmente una adición de por lo menos un agente antioxidante en una cantidad tal que la concentración del agente antioxidante en la dispersión de polímero sea de 10 - 990 ppm en peso, referida a la masa de la dispersión total,
- 55 v) eventualmente un ajuste de la dispersión acuosa de polímero, que se ha obtenido a un intervalo de valores del pH comprendidos entre 4 y 6,
- 60 vi) eventualmente una adición de otros aditivos F) adicionales, adecuados para el revestimiento de alimentos, y
- vii) una adición de un fungicida E) del tipo de polienos,
- 65

con la condición de que el coloide protector utilizado no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

ES 2 320 672 T3

16. Procedimiento para la preparación de dispersiones acuosas de polímeros de acuerdo con la reivindicación 2, que comprende las etapas de:

- 5 i) una polimerización en emulsión por radicales de por lo menos un monómero insaturado etilénicamente para la preparación de un homo- o copolímero A), en presencia
- ii) de 0,1 a 15 partes en peso, de manera preferida de 0,2 a 10 partes en peso, de por lo menos un coloide protector B), de manera preferida un poli(alcohol vinílico), y
- 10 iii) de 0,1 a 10 partes en peso, de manera preferida de 0,1 a 3,0 partes en peso, de por lo menos un agente emulsionante no iónico C),
- iv) eventualmente una adición de por lo menos un agente antioxidante en una cantidad tal que se disminuya el contenido de los monómeros que no han reaccionado y/o de componentes oxidantes en la dispersión de polímero mediando descomposición de la cantidad del agente antioxidante,
- 15 v) eventualmente un ajuste de la dispersión acuosa de polímero, que se ha obtenido a un intervalo de valores del pH comprendidos entre 4,5 y 5,5,
- 20 vi) eventualmente una adición de otros aditivos F) adicionales, adecuados para el revestimiento de alimentos, y
- vii) una adición de un fungicida E) del tipo de polienos,

25 con la condición de que la cantidad del agente antioxidante se ha de escoger de tal manera que la dispersión de polímero, después de la realización de la etapa iv), esté exenta de agentes antioxidantes, y de que el coloide protector utilizado no ha de tener nada o tener hasta 0,45 partes en peso, referidas a la cantidad total de los monómeros empleados, de éteres de celulosa.

30 17. Utilización de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 o 2 para el revestimiento y/o el envasado de alimentos, de manera preferida para el revestimiento de quesos.

35 18. Utilización de la dispersión acuosa de polímero de acuerdo con la reivindicación 16 para el revestimiento y/o el envasado de alimentos, de manera preferida para el revestimiento de quesos.

40

45

50

55

60

65