

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 342 871**

21 Número de solicitud: 200900104

51 Int. Cl.:
C08J 9/28 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

12

PATENTE DE INVENCION

B1

22 Fecha de presentación: **14.01.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **15.07.2010**

Fecha de la concesión: **12.05.2011**

45 Fecha de anuncio de la concesión: **24.05.2011**

45 Fecha de publicación del folleto de la patente:
24.05.2011

73 Titular/es: **Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC)**
c/ Serrano, 117
28006 Madrid, ES

72 Inventor/es: **Aranda Gallego, Pilar;**
Santos Matos, Charlene Regina;
Darder Colom, Margarita;
Moreira Martins Fernandes, Francisco Miguel y
Ruiz Hitzky, Eduardo

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Espumas rígidas de tipo composite basadas en biopolímeros combinados con arcillas fibrosas y su método de preparación.**

57 Resumen:

Espumas rígidas de tipo composite basadas en biopolímeros combinados con arcillas fibrosas y su método de preparación.

La presente invención se refiere a espumas rígidas de tipo composite que comprenden una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita). La invención también se refiere al procedimiento de preparación de estos materiales, en el que la etapa de secado mediante liofilización o secado supercrítico es fundamental para obtener materiales de alta porosidad, así como a su uso en aplicaciones diversas tales como aislamiento acústico y térmico, material de embalaje, soporte de sólidos con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como de fármacos y especies biológicas.

ES 2 342 871 B1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 37.3.8 LP.

DESCRIPCIÓN

Espumas rígidas de tipo composite basadas en biopolímeros combinados con arcillas fibrosas y su método de preparación.

5 **Sector de la técnica**

La presente invención se refiere a materiales compuestos, también conocidos como composites, de alta porosidad que se presentan como espumas rígidas y que comprenden arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) y biopolímeros que pueden funcionar como aislantes acústicos y térmicos, protectores en envasado o empaquetado de mercancías, soporte de fármacos y especies biológicas, implantes para regeneración de tejidos. Por tanto, la invención se encuentra dentro del sector de los nuevos materiales, mientras que su aplicación se ubica principalmente en el sector de la construcción, transporte, envasado y biomedicina.

15 **Estado de la técnica**

Las espumas rígidas o materiales celulares ampliamente aplicados para aislamiento y embalaje, están generalmente asociados a polímeros como el poliuretano o el poliestireno preparados de forma que el material polimérico se conforma embebiendo burbujas de tamaño variable (nanómetros a milímetros) de un gas como el aire. En la presente patente, las espumas rígidas objeto de la invención están basadas en materiales composites en lugar de polímeros. Se denominan materiales composites, aquellos constituidos por dos o más fases sólidas, siendo los más comunes aquellos constituidos por un polímero orgánico que constituye la fase continua (matriz) y un sólido inorgánico como fase dispersa que actúa como agente o carga reforzante del polímero. Típicamente, dichos materiales composites presentan mejoras sustanciales de sus propiedades con respecto a los componentes de partida debido a un efecto sinérgico de los mismos. En el caso particular en que el componente de refuerzo, comúnmente denominado “carga” o “*filler*”, presenta dimensiones nanométricas, los materiales composites resultantes se denominan “nanocomposites”, y presentan mejoras aún más notables en muchas de sus propiedades en comparación con los composites convencionales. Dichas mejoras son originadas por un contacto más eficiente entre las partículas de refuerzo y el polímero, que se produce debido a un relativamente elevado valor de la razón entre el área superficial de las partículas y su masa. Un ejemplo de materiales nanocomposites, así como su método de preparación (US2008039570, 2008-02-14, N. Bhiwankar Nikhil, A. Weiss Robert, “Polymer- clay nanocomposites and methods for making the same”, University of Connecticut) utiliza una arcilla laminar y poliestireno modificado para favorecer la intercalación en fase fundida del polímero en el espacio interlaminar de la arcilla, generando láminas de espesor nanométrico que pueden dispersarse aisladamente en el material composite. El nanocomposite generado presenta mejoras significativas en sus propiedades térmicas. Aunque las matrices poliméricas más ampliamente aplicadas en el desarrollo de nanocomposites sean poliolefinas, como el polipropileno y el polietileno, otros polímeros vinílicos como el poliestireno y el policloruro de vinilo, así como otro tipo de polímeros, como las resinas epoxi, las resinas fenólicas, los polilactatos o los poliuretanos han sido de gran interés para producir nanocomposites.

Se está verificando recientemente un auge en la utilización de matrices de origen biológico como son los péptidos, los lípidos y los polisacáridos, es decir polímeros de origen natural (biopolímeros) para preparar materiales nanocomposites. Dichos materiales están constituidos por una matriz de origen biológico o bien por un polímero sintético biocompatible, así como de un sólido particulado de dimensiones nanométricas, se denominan bionanocomposites (M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, “Bio-nanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials” Adv. Mater. 2007, 19, 1309-1319). Estos materiales tienen particular interés para aplicación en el envasado de alimentos y aplicaciones biomédicas.

En el área de los materiales nanocomposites la porosidad es una característica textural de elevada importancia en innumerables aplicaciones. La generación de macroporosidad (definida según las normas IUPAC como existencia de poros de dimensiones superiores a 50 nm) en estos materiales imparte características relevantes en distintos campos de aplicación. Un ejemplo paradigmático de la utilidad de los poros en materiales composites se refiere a la generación de implantes óseos que compaginen excelentes propiedades mecánicas con una arquitectura de poros estructurada de forma que se pueda promover la funcionalidad del órgano a sustituir (osteogénesis, osteoinducción, etc.) (V. Thomas, D.R. Dean, Y.K. Vohra, “Nanostructured Biomaterials for regenerative medicine”, Current Nanoscience, 2006, 2, 155-177). Otros ejemplos de la importancia de la generación de estructuras con alta macroporosidad consiste en el desarrollo de materiales macroporosos, también conocidos como espumas rígidas o materiales celulares, que presentan baja densidad y buenas propiedades como aislantes térmicos (WO2005082993, 2005-09-09, K. Woo-Nyon, S. Won-Jin, H. Jae-Sung, “Clay-polyurethane nanocomposite and method for preparing the same”, Korea University Industry, K. Woo-Nyon, S. Won-Jin, H. Jae-Sung), y aislantes acústicos (JP3247546, 1991-11-05, U. Kazuaki, O. Yuzo, O. Masayuki, K. Yoshitaka, N. Takashi, Y. Wakio, “Sound insulation panel”, Matsushita Electric Works Ltd.), así como sustratos que favorecen el crecimiento celular de utilidad en ingeniería de tejidos (*scaffolds*) (J. P. Zheng, C. Z. Wang, X. X. Wang, H. Y. Wang, H. Zhuang, K. D. Yao, “Preparation of biomimetic three-dimensional gelatin/montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering”, React. Funct. Polym. 67 (2007) 780-788).

Dada la importancia de la macroporosidad en los materiales, se han desarrollado distintas técnicas de generación de poro. Entre las técnicas más relevantes se destaca la liofilización, que consiste en la generación de poros por sublimación del hielo y el secado supercrítico, técnica que induce el secado de la muestra por inyección de CO₂ o de otros disolventes en las denominadas “condiciones supercríticas”.

ES 2 342 871 B1

Recientemente se han preparado bionanocomposites procesados como espumas rígidas que comprenden un biopolímero y una arcilla en los que la arcilla es de tipo laminar (montmorillonita) y el polisacárido es agar, gelatina, almidón, alginato sódico o carboximetil celulosa (S. Ohta, H. Nakazawa, "Porous clay-organic composites: potencial substitutes for polystyrene foam", Appl. Clay Sci. 9 (1995) 425-431). Algunos de estos materiales han sido objeto de una patente, concretamente aquellos que incorporan almidón, alginato sódico o carboximetil celulosa (US 6,228,501 B1, 2001-05-08, "Porous body of polysaccharide or polysaccharide-clay composite, and process for its production" H. Nakazawa, S. Ohta, National Institute for Research in Inorganic Materials).

También se ha descrito la preparación de materiales macroporosos de tipo ternario por combinación de montmorillonita con gelatina y quitosano y su aplicación como soporte para el crecimiento de células en ingeniería de tejidos (J. P. Zheng, C. Z. Wang, X. X. Wang, H. Y. Wang, H. Zhuang, K. D. Yao, "Preparation of biomimetic three-dimensional gelatin/montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering", React. Funct. Polym. 67 (2007) 780-788).

El empleo de arcillas de tipo fibroso en la preparación de bionanocomposites ha sido descrito para el desarrollo de materiales que implican biopolímeros como el colágeno (N. Olmo, M. A. Lizarbe, J. G. Gavilanes, "Biocompatibility and degradability of sepiolite collagen complex" Biomaterials 1987, 8, 67-69.), el quitosano (M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, A. J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, "Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites" Chem. Mater. 2006, 18, 1602-1610) o la gelatina (F. M. Fernandes, A. I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Gelatin-Clay Bio-Nanocomposites: Structural and Functional Properties as Advanced Materials" J. Nanosci. Nanotechnol. 2009, 9, 221-229), pero en ninguno de estos casos se han empleado técnicas de secado que originen espumas rígidas de elevada porosidad.

No se tiene constancia de materiales composites altamente porosos del tipo de las espumas rígidas objeto de la presente invención que comprenden biopolímeros y arcillas fibrosas. De hecho, el uso de arcillas fibrosas en este tipo de materiales es totalmente novedoso.

Descripción breve

La presente invención se basa en tres aspectos fundamentales:

Un primer aspecto de la invención es la espuma rígida de tipo composite que comprende una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas.

Un segundo aspecto de la invención es el procedimiento de preparación este tipo de material que comprende las etapas de mezcla de una dispersión coloidal de biopolímero con una dispersión coloidal de arcilla, homogenización de la mezcla obtenida hasta obtener un gel y eliminación del agua del gel preparado mediante técnicas de liofilización o de secado supercrítico.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso de este tipo de espumas como aislantes acústicos y térmicos, material de embalaje, soporte de sólidos con propiedades específicas, así como de fármacos y especies biológicas.

Estos materiales presentan la ventaja, frente a otras espumas rígidas de tipo polimérico, de ser respetuosas con el medioambiente e incluso en ciertos casos biocompatibles, junto con la propiedad de ser ignífuga.

Descripción detallada de la invención

La presente invención se basa en la preparación mediante aplicación de técnicas de liofilización o de secado supercrítico de nuevos materiales nanocomposites que comprenden biopolímeros hidrofílicos (proteínas estructurales y polisacáridos), como matriz de base biológica, y micro- o nano- partículas de uno o varios silicatos del tipo de las arcillas de morfología fibrosa, es decir sepiolita y palygorskita (esta última también conocida como atapulgita). El uso de arcillas fibrosas objeto de la presente invención supone una ventaja frente al uso ya descrito de arcillas de morfología laminar como la montmorillonita y otras esmectitas, ya que las arcillas fibrosas aquí consideradas contienen grupos silanoles superficiales, que junto a su morfología proporcionan una mayor eficiencia en su interacción con biopolímeros hidrofílicos.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención es la espuma rígida de tipo composite, en adelante espuma composite de la invención, que comprende una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas. Este tipo de espumas composites se obtienen a partir de los componentes (arcilla y biopolímero) que se combinan en medio acuoso, preferentemente como geles o coloides estables, eliminándose posteriormente el agua de la dispersión mediante tratamientos de liofilización o de secado en condiciones supercríticas.

Un aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en el que la arcilla fibrosa es sepiolita. El uso de sepiolita se considera ventajoso frente a otras arcillas porque existen productos comerciales de sepiolita denominados de grado reológico que forman geles muy estables en agua o en líquidos polares y esto facilita la preparación de los materiales objeto de la presente invención.

ES 2 342 871 B1

Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en el que la arcilla es palygorskita.

5 Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la matriz biopolimérica es del tipo de las proteínas estructurales.

Un aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la proteína estructural de la matriz polimérica es gelatina.

10 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la proteína estructural de la matriz polimérica es colágeno.

15 Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la matriz biopolimérica es del tipo de los polisacáridos neutros.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es almidón.

20 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es agar.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es goma garrofín.

25 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es goma guar.

Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención que comprende una matriz biopolimérica de polisacáridos cargados positivamente.

30 Un aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado positivamente de la matriz biopolimérica es quitosano.

35 Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención que comprende una matriz biopolimérica de polisacáridos cargados negativamente.

Un aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado negativamente de la matriz biopolimérica es alginato.

40 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado negativamente de la matriz biopolimérica es xantano.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado negativamente de la matriz biopolimérica es algún carragenato.

45 Las ventajas que presentan todos los biopolímeros aquí considerados son su biodegradabilidad y su alta biocompatibilidad.

50 Un segundo aspecto de la presente invención es el procedimiento de preparación de la espuma composite de la invención, en adelante procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) Mezcla de una dispersión coloidal de un biopolímero con una dispersión coloidal de una arcilla fibrosa
- b) Homogenización de la mezcla obtenida en a) hasta obtener un gel
- 55 c) Proceso de eliminación del agua del gel preparado en la etapa b)

60 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa c) se realiza mediante congelación del gel obtenido en b) aplicando posteriormente un proceso de liofilización consistente en la sublimación del hielo generado.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa de congelación previa al proceso de liofilización tiene lugar a una temperatura comprendida entre 77 K y 273 K.

65 Esta etapa de congelación previa al proceso de liofilización puede llevarse a cabo en distintos medios como por ejemplo al aire frío atmosférico, por inmersión en nitrógeno líquido o producida mediante enfriamiento por la acción de un líquido de refrigeración, como por ejemplo el polietilenglicol termostatzado a baja temperatura y durante distintos periodos de tiempo, que se relacionan con el medio en el que se encuentra el composite a congelar.

ES 2 342 871 B1

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa c) se realiza mediante procesos de secado supercrítico.

5 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa a) las disoluciones o dispersiones coloidales del biopolímero y de la arcilla, son mezcladas de forma que produzcan una única dispersión coloidal, homogénea y estable.

10 Otro aspecto preferente de la presente invención es aquel en que las proporciones relativas en peso del biopolímero frente al de la arcilla en el procedimiento de la invención relativo a la etapa a) están comprendidas entre 1:10 y 10:1.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es aquel en que las proporciones relativas en peso de biopolímero frente al de la arcilla en el procedimiento de la invención relativo a la etapa a) están en torno a 1:1.

15 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa a) se utiliza una proporción relativa biopolímero inferior a la de arcilla.

20 La espuma composite obtenida a partir del procedimiento de la invención puede ser estabilizada mediante reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por tratamiento con distintos agentes entrecruzantes monoméricos. En la presente invención se define como agente entrecruzante a especies como los dialdehídos, diacrilatos, diepóxidos, diaminas y diisocianatos, entre otros. Ejemplos de especies entrecruzantes son el formaldehído, el glutaraldehído, el dietilenglicoldiacrilato, el dietilenglicolmetacrilato, el etilenglicoldiacrilato, la N,N-metilenbisacrilamida, el diglicidilester del bisfenol A, entre otros.

25 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la espuma composite obtenida en c) es estabilizada mediante reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a través de las funciones amino, amida, hidroxilo y carboxilo por tratamiento con distintos agentes entrecruzantes monoméricos.

30 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que al gel generado en la etapa b) se le aplica un procedimiento de concentración o dilución, como son la centrifugación, el secado o la adición de disolvente respectivamente, en función de la densidad pretendida.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que las etapas b) y c) se realizan en un molde que imparta la forma final del composite.

35 Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que las etapas b) y c) se realiza en un molde de naturaleza polimérica o metálica, que presenta baja rugosidad, ausencia de irregularidades texturales y bajo coeficiente de expansión térmica.

40 La espuma composite preparada mediante el procedimiento de la invención puede ser sometida a modificaciones químicas para lograr alterar sus propiedades estructurales o funcionales.

45 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la espuma composite obtenida en c) es posteriormente modificada mediante la silanización de las funciones hidroxilo del material, para aumentar el carácter hidrofóbico de la espuma composite.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso de la espuma composite de la invención en aislamiento térmico y acústico de edificios y otras obras civiles, así como en medios de transporte como aviones, trenes y automóviles.

50 Asimismo, otro aspecto de la presente invención es el uso de la espuma composite de la invención para su aplicación como material de embalaje y como soporte de sólidos con propiedades específicas como eléctricas, magnéticas y ópticas, especies o fragmentos de especies de origen biológico como por ejemplo algas y virus, así como de medicamentos y otras especies bioactivas como pesticidas. Presentan además frente a otras espumas rígidas de tipo polimérico las ventajas de ser respetuosas con el medioambiente e incluso en ciertos casos biocompatibles, junto con la propiedad de ser ignífugas.

55

Ejemplos demostrativos de la invención

Ejemplo 1

60

Preparación de la espuma composite que comprende gelatina y sepiolita concentrada por centrifugación

65 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 60°C. Paralelamente se mezclan 2,5 gramos de sepiolita Pangel[®] S9 suministrada por la empresa TOLSA S.A. (secada a 120°C, 12 h) con 2,5 gramos de gelatina tipo A de origen porcino hasta obtener una mezcla de sólidos homogénea. Se añade a dicha mezcla la cantidad de agua previamente referida manteniendo la temperatura de 60°C durante 12 h sin agitar hasta que se homogenice. Se efectúa enseguida un paso de centrifugación del gel obtenido a 5000 rpm durante 20 minutos, se descarta la fase sobrenadante. Se distribuye la fase resultante de la centrifugación en moldes de polimetilmetacrilato a 60°C y se enfría a 4°C durante 12 h. Se

ES 2 342 871 B1

somete en seguida el conjunto a enfriamiento en un congelador con atmósfera de aire a -20°C durante 12 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h a una temperatura de -80°C y presión de 0,030 mbar.

5 El composite resultante presenta una variación de la cantidad relativa de biopolímero frente a arcilla del 1:1 al 1:3, según datos obtenidos por análisis químico.

10 El composite resultante presenta un módulo elástico de compresión de 41,8 MPa obtenido en ensayos de compresión a una velocidad constante de 5 mm/min en experimentos de medida realizados por triplicado. Dicho valor representa una mejora superior al 300% respecto a un material composite preparado con una arcilla laminar (Cloisite, Southern Clay Sciences) siguiendo el mismo procedimiento.

15 El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

Ejemplo 2

20 *Preparación de la espuma composite que comprende gelatina y sepiolita*

25 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 60°C. Paralelamente se mezclan 2,5 gramos de sepiolita Pangel® S9 (secada a 120°C, 12 h) con 2,5 gramos de gelatina tipo A de origen porcino hasta obtener una mezcla de sólidos homogénea. Se añade a dicha mezcla la cantidad de agua previamente referida manteniendo la temperatura de 60°C durante 12 h sin agitar hasta que se homogenice la mezcla. Posteriormente se distribuye el gel formado en moldes de polimetilmetacrilato a 60°C y se enfría a 4°C durante 12 h. Se somete en seguida el conjunto a enfriamiento en congelador en una atmósfera de aire a -20°C durante 12 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h a una temperatura de -80°C y una presión de 0,030 mbar.

30 El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

35 Ejemplo 3

Preparación de la espuma composite que comprende xantano y sepiolita

40 Se añaden 0,5 g de xantano a 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. Se dispersa 1 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de xantano con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla en un agitador magnético a 400 rpm durante 2 h a temperatura ambiente. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h a una temperatura de -80°C y una presión de 0,030 mbar. Las espumas resultantes presentan macroporos de aproximadamente 250 µm de diámetro según observación bajo microscopio óptico y una densidad de 0,02 g/cm³.

50 Ejemplo 4

Preparación de la espuma composite que comprende goma garrofín y sepiolita

55 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 75°C y se añaden 0,5 g de goma garrofín, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 75°C durante 16 h. Se dispersa 1 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de goma garrofín con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla en un agitador magnético a 400 rpm y 80°C durante 2 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h a una temperatura de -80°C y una presión de 0,030 mbar.

60 El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

ES 2 342 871 B1

Ejemplo 5

Preparación de la espuma composite que comprende goma garrofn y sepiolita concentrada por centrifugación

5 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 75°C y se añaden 0,5 g de goma garrofn, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 75°C durante 16 h. Se dispersa 1 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de goma garrofn con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla en un agitador magnético a 400 rpm y 80°C durante 2 h. Posteriormente se centrifuga la
10 preparación a 10000 rpm durante 15 min y se desecha el líquido sobrenadante. De esta forma se obtiene una mezcla de goma garrofn y sepiolita con una concentración próxima a 10% (peso/volumen). Finalmente, se congela el gel resultante de la centrifugación a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h a una temperatura de -80°C y una presión de 0,030 mbar.

15 El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

20

Ejemplo 6

Preparación de la espuma composite que comprende almidón y sepiolita

25 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de almidón de patata, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 80°C durante 2 h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de almidón con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80°C durante 24 h.
30 Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h.

Ejemplo 7

35

Preparación de la espuma composite que comprende almidón y palygorskita

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de almidón de patata, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 80°C durante 2 h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de palygorskita (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo
40 la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de almidón con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80°C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h.

45

Ejemplo 8

Preparación de la espuma composite que comprende alginato y sepiolita

50

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de alginato de sodio, manteniendo la preparación bajo temperatura constante de 80°C y agitador de varillas durante 2 h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo
55 la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de alginato con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80°C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h.

60 El composite resultante presenta un módulo elástico de compresión de 16,8 MPa obtenido en ensayos de compresión a una velocidad constante de 5 mm/min realizados por triplicado.

Ejemplo 9

65

Preparación de la espuma composite que comprende alginato y palygorskita

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de alginato de sodio, manteniendo la preparación bajo temperatura constante de 80°C y agitador de varillas durante 2 h, hasta su homogenización. Se

ES 2 342 871 B1

5 dispersan 5 g de palygorskita (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de alginato con la suspensión de palygorskita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80°C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h.

El composite resultante presenta un módulo elástico de compresión de 21,5 MPa obtenido en ensayos de compresión a una velocidad constante de 5 mm/min realizados por triplicado.

10
Ejemplo 10

Preparación de la espuma composite que comprende iota-carragenato y sepiolita

15 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de iota-carragenato, manteniendo la preparación bajo temperatura constante de 80°C y agitador de varillas durante 2 h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24 h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de iota-carragenato con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80°C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24 h.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 342 871 B1

REIVINDICACIONES

- 5 1. Espuma rígida de tipo composite **caracterizada** porque comprende una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas.
2. Espuma composite según reivindicación 1 **caracterizada** porque la arcilla fibrosa es sepiolita.
3. Espuma composite según reivindicación 1 **caracterizada** porque la arcilla fibrosa es palygorskita.
- 10 4. Espuma composite según reivindicación 1 **caracterizada** porque la matriz biopolimérica es una proteína estructural.
5. Espuma composite según reivindicación 4 **caracterizada** porque la proteína estructural es gelatina.
- 15 6. Espuma composite según reivindicación 4 **caracterizada** porque la proteína estructural es colágeno.
7. Espuma composite según reivindicación 1 **caracterizada** porque la matriz biopolimérica es un polisacárido neutro.
- 20 8. Espuma composite según reivindicación 7 **caracterizada** porque el polisacárido neutro es almidón.
9. Espuma composite según reivindicación 7 **caracterizada** porque el polisacárido neutro es agar.
- 25 10. Espuma composite según reivindicación 7 **caracterizada** porque el polisacárido neutro es goma garrofín.
11. Espuma composite según reivindicación 7 **caracterizada** porque el polisacárido neutro es goma guar.
12. Espuma composite según reivindicación 1 **caracterizada** porque la matriz biopolimérica es un polisacárido cargado positivamente.
- 30 13. Espuma composite según reivindicación 12 **caracterizada** porque el polisacárido cargado positivamente es quitosano.
- 35 14. Espuma composite según reivindicación 1 **caracterizada** porque la matriz biopolimérica es un polisacárido cargado negativamente.
15. Espuma composite según reivindicación 14 **caracterizada** porque el polisacárido cargado negativamente es alginato.
- 40 16. Espuma composite según reivindicación 14 **caracterizada** porque el polisacárido cargado negativamente es xantano.
17. Espuma composite según reivindicación 14 **caracterizada** porque el polisacárido cargado negativamente es algún carragenato.
- 45 18. Procedimiento de preparación de la espuma composite descrita en las reivindicaciones anteriores **caracterizado** porque comprende las siguientes etapas:
- 50 a. Mezcla de una dispersión coloidal de biopolímero con una dispersión coloidal de arcilla
- b. Homogenización de la mezcla obtenida en a) hasta obtener un gel
- c. Proceso de eliminación del agua del gel preparado en la etapa b).
- 55 19. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque la etapa c) se realiza mediante congelación del gel obtenido en b) aplicando posteriormente un proceso de liofilización consistente en la sublimación del hielo generado.
- 60 20. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque la congelación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 77 K y 273 K.
21. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque la etapa c) se realiza mediante procesos de secado supercrítico.
- 65 22. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque en la etapa a) las disoluciones o dispersiones coloidales del biopolímero y de la arcilla son mezclas de forma que produzcan una única dispersión coloidal, homogénea y estable.

ES 2 342 871 B1

23. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque en la etapa a) las proporciones relativas en peso del biopolímero frente al de la arcilla están comprendidas entre 1:10 y 10:1.
24. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 23 **caracterizado** porque la proporción relativa en peso del biopolímero frente al de la arcilla es 1:1.
25. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 23 **caracterizado** porque la proporción relativa de biopolímero es inferior a la de arcilla.
26. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque la espuma composite obtenida en c) es estabilizada mediante reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a través de las funciones amino, amida, hidroxilo o carboxilo por tratamiento con distintos agentes entrecruzantes.
27. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque al gel generado en la etapa b) se le aplica un procedimiento de concentración o dilución, como son la centrifugación, el secado o la adición de disolvente respectivamente, en función de la densidad pretendida.
28. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque las etapas b) y c) se realizan en un molde que imparta la forma final del composite.
29. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 28 **caracterizado** porque el molde es de naturaleza polimérica o metálica, que presenta baja rugosidad, ausencia de irregularidades texturales y bajo coeficiente de expansión térmica.
30. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 **caracterizado** porque la espuma composite obtenida en c) es posteriormente modificada mediante la silanización de las funciones hidroxilo del material para aumentar el carácter hidrofóbico de la espuma composite.
31. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como aislante térmico y acústico y retardante de paso de llama en edificios y otras obras civiles, así como en medios de transporte como aviones, trenes y automóviles.
32. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como material de embalaje.
33. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como soporte de sólidos con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas.
34. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como soporte de especies o fragmentos de origen biológico, por ejemplo algas y virus, así como de medicamentos y otras especies bioactivas como pesticidas.



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

① ES 2 342 871

② N° de solicitud: 200900104

③ Fecha de presentación de la solicitud: 14.01.2009

④ Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤ Int. Cl.: **C08J 9/28** (2006.01)
C08K 3/34 (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	US 20070208124 A1 (SCHIRALDI D.A. et al.) 06.09.2007, párrafos [0015],[0028],[0030],[0042],[0043].	1-34
A	J.P. ZHENG et al. "Preparation of biomimetic three dimensional gelatin/montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering", Reactive and Functional Polymers, Volumen 67, (2000), páginas 780-788.	1-34
A	JP 7286060 A (KAGG) 31.10.1995, (resumen) World Patent Index [en línea], Londres (Reino Unido), Thompson Publications, Ltd. [recuperado 10.02.2010] DW199601, N° acceso 1996-007005.	1-34
A	JP 8092485 A (KAGG) 09.04.1996, (resumen) World Patent Index [en línea], Londres (Reino Unido), Thompson Publications, Ltd. [recuperado 10.02.2010] DW199624, N° acceso 1996-236270.	1-34

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

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

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

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

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

El presente informe ha sido realizado

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe

23.02.2010

Examinador

M. del Carmen Bautista Sanz

Página

1/4

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

C08J, C08K

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

INVENES, EPODOC, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS, ISI-WEB

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 23.02.2010

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	2-17, 21, 30	SÍ
	Reivindicaciones	1, 18-20, 22-29, 31-34	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones		SÍ
	Reivindicaciones	1-34	NO

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

Base de la Opinión:

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

1. Documentos considerados:

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	US 20070208124 A1	06-09-2007

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

El objeto de la invención es una espuma composite que comprende una matriz biopolimérica y arcillas fibrosas, su procedimiento de preparación y su uso en edificación y medios de transporte por sus propiedades de aislante térmico y acústico, en embalajes, y como estructura soporte en aplicaciones diversas.

NOVEDAD (Art. 6.1 LP)

El documento D01 da a conocer distintos materiales compuestos poliméricos de tipo aerogel formados por un polímero y una arcilla, en ambos casos, solubles o dispersables en agua. Como posibles arcillas a utilizar se mencionan sepiolita o atapulgita (paligorskita) además de otras series de arcillas tales como las del grupo de las esmectitas (montmorillonita, bentonita, etc) o del caolín (párrafo [0028]). Como posibles polímeros naturales a utilizar están diferentes polisacáridos tales como almidón, gomas de plantas, quitosano y proteínas dispersables en agua (párrafo [0030]).

El procedimiento de preparación de estos aerogeles permite obtener materiales tipo espuma más resilientes (párrafo [0042]) y se efectúa mediante la mezcla homogénea de las suspensiones acuosas de sus componentes (arcilla y polímero) y posterior liofilización. Para ello, la solución resultante de la mezcla se transfiere a un molde y se congela. Por último, se transfiere a un liofilizador y se seca para eliminar el disolvente (párrafo [0043]). El material compuesto así preparado tiene aplicaciones múltiples tales como material de embalaje sustitutivo de las espumas de poliestireno, como material aislante térmico y acústico en edificios, vehículos, aviones, vehículos espaciales y como absorbentes de residuos biológicos y otros fluidos, etc (párrafo [0015]).

En consecuencia, las reivindicaciones 1, 18-20, 22-29, 31-34 carecen de novedad.

ACTIVIDAD INVENTIVA (Art. 8.1 LP)

En relación a las reivindicaciones 2-17 relativas a los tipos de arcilla y los biopolímeros utilizados, se considera que carecen de actividad inventiva dado que según las enseñanzas recogidas en el documento D01, la obtención de las estructuras porosas de tipo composite biopolímero-arcilla se pueden realizar utilizando distintos tipos de arcillas con la condición de que éstas sean dispersables en agua, así como distintos polímeros solubles en medio acuoso. Sería, por lo tanto, evidente para un experto en la materia a partir de la información recogida en D01, la selección de los materiales de partida especificados en las reivindicaciones 2 a 17 (arcillas como la sepiolita y paligorskita y biopolímeros como los polisacáridos y las proteínas) para la obtención de un composite de tipo poroso basado en biopolímeros y arcillas fibrosas como el de la solicitud.

Las reivindicaciones 21 y 30 relativas a una etapa de secado supercrítico para eliminación del agua utilizada en la etapa c del procedimiento y la silanización del material obtenido para aumentar el carácter hidrófobo del composite respectivamente, si bien no se recogen en D01, se consideran operaciones adicionales que entran en la práctica general en la preparación de composites porosos de matriz polimérica, y por lo tanto, carentes de actividad inventiva.

Por lo tanto, las reivindicaciones 2-17, 21 y 30 carecen de actividad inventiva.