

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 352 626**

21 Número de solicitud: 200930353

51 Int. Cl.:

**C08K 3/34** (2006.01)

**C08K 7/26** (2006.01)

**C08K 9/04** (2006.01)

**C01B 33/44** (2006.01)

**C08J 7/00** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2001.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **24.06.2009**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **22.02.2011**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**22.02.2011**

71 Solicitante/s: **NANOBIOMATTERS, S.L.**  
**Avda. Louis Pasteur, 11 - Nave 6**  
**46980 Paterna, Valencia, ES**

72 Inventor/es: **Busolo Pons, María Antonieta y**  
**Lagarón Cabello, José María**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Materiales compuestos con propiedades antioxidantes y procedimientos para su obtención.**

57 Resumen:

Materiales compuestos con propiedades antioxidantes y procedimientos para su obtención.

La presente invención se refiere a materiales compuestos que exhiben capacidad antioxidante por la incorporación de agentes antioxidantes naturales y/o sintéticos, y que están diseñados para su utilización de acuerdo a la legislación FDA y EU de contacto alimentario y de envases activos, para la fabricación productos médico-quirúrgicos, para encapsular y mantener inalterados principios activos o fármacos de liberación controlada, como barrera a disolventes y productos orgánicos y para la fabricación de biopolímeros.

ES 2 352 626 A1

## DESCRIPCIÓN

Materiales compuestos con propiedades antioxidantes y procedimientos para su obtención.

## 5 Estado de la técnica

En el campo de los polímeros y de los plásticos, una de las áreas que mayor interés está generando es el desarrollo de materiales compuestos y mas específicamente de nanocompuestos y compuestos con propiedades activas. Los primeros exhiben mejoras en lo que respecta a propiedades barrera y propiedades mecánicas, sin detrimento de otras propiedades como el aspecto, transparencia, color y peso. Los segundos consiguen funcionalizar a los polímeros y plásticos matriz para que actúen de manera activa con propiedades nuevas tales como la captación de radicales libres y produciendo un efecto antioxidante. Existen diferentes técnicas de preparación de estos nanocompuestos, tanto por el método de casting (Ogata, N., Jiménez, G., Hawaii, H., Ogihara T., *J Polym Sci Part B: Polym Phys* 1997;), como por el método de mezclado en fundido (Sinha Ray, S., Yamada, K., Okamoto, M., Ueda, K.; *Nano Lett* 2002; 2:1093-6) y por el método de polimerización *in-situ* (Messersmith, P.B., Giannelis, E.P.; *Chem Mater* 1993;). Estos nanocompuestos y sus técnicas de procesado están descritas en las patentes US5747560, US4618528, US4528235, US4874728, US6391449, US6486253, US6376591, US6156835, WO 95/14733, WO 93/04117; Estos documentos muestran algunos ejemplos de patentes en la literatura de nanocompuestos de polímeros-arcilla preparados a partir de arcillas modificadas. Estos documentos describen un material nanocompuesto como una placa exfoliada o intercalada, con estructura tactoide de dimensiones nanométricas, que comprende arcilla intercalada dispersa en una matriz de polímero, tal como un oligómero, un polímero, o una mezcla de los mismos.

La capacidad para proteger de la oxidación el contenido de materiales plásticos, sobre todo en envases alimentarios, es una propiedad que cada vez cobra más importancia. Esto se debe a que, a la ya habitual técnica de envasado, se exige la extensión de la vida útil de los productos en las etapas de transporte y almacenamiento, desde su fabricación y envasado hasta su consumo o uso. Adicionalmente, la aplicación de materiales antioxidantes se ha extendido al campo de la medicina. Por ejemplo, en recubrimientos o en el interior de equipos médicos, para reducir los daños provocados por los radicales libres o por agotamiento del oxígeno durante procedimientos médicos.

La protección frente a los agentes oxidantes de un producto envasado (alimento, cosmético y/o medicamento) así como del material plástico en sí del que está fabricado el compuesto puede considerarse en la actualidad como un requisito indispensable para mantener la calidad de dicho producto desde el momento de su envasado y hasta su consumo o uso. Se han desarrollado sistemas antioxidantes para la industria alimenticia que ilustran estas aplicaciones. Más concretamente, la patente CA2278569 describe la fabricación de películas bicapa que contienen agentes antioxidantes, entre otros aditivos, y que sirven para el envasado de carne y productos precocinados, pero también para la fabricación de recubrimientos y bolsas. Se han encontrado patentes que describen la fabricación de películas con antioxidantes naturales para envolver productos perecederos como frutas, vegetales, flores y alimentos precocinados. La patente JP7327592 incluye el uso de propóleo e hinoquitol, la patente JP2171171 protege la adición directa y sin soporte alguno, de antioxidantes naturales como tocoferoles, a polímeros etilénicos para producir materiales que retrasen la oxidación durante el envasado de aceites y alimentos grasos. Otras patentes protegen el uso de radiación combinada con la adición de antioxidantes para iniciar reacciones de captación de oxígeno en materiales que contienen catalizadores metálicos (US5425896). La patente WO2004050795 incluye la preparación de polímeros funcionalizados con antioxidantes para producir materiales para envasado de alimentos y recubrimientos de material médico. También se han encontrado referencias de uso de antioxidantes fenólicos y/o acrílicos sintéticos para aditivos polímeros que luego se moldean de forma ordinaria para posterior uso en envases alimentarios y que no se degrade al someterse a calor (JP2002302579, US5214087, JP10001568, JP3041136). Estas dos últimas patentes también implican la adición de un relleno inorgánico como zeolita, hidrotalcita, sílica o talco. En otros casos se describen sistemas biodegradables, como la celulosa, que contienen emulsificantes, antioxidantes y fungicidas (EP1642929); o bien sistemas laminados combinados de poliolefinas aditivada con un antioxidante fenólico sintético con papel y/o aluminio (WO9415786). También se ha reportado y protegido el uso genérico de nanoarcillas con propiedades activas y bioactivas con propiedades biocida y antioxidante para desarrollar nanocompuestos (WO2007/074184A1).

Hasta el momento, no se ha reportado ningún método de preparación de compuestos, con arcillas modificadas o no, que permita obtener materiales cuyas propiedades físicas, mecánicas, térmicas y de barrera puedan ser mejoradas con respecto al polímero puro, que además puedan bloquear la radiación electromagnética, y/o que tengan propiedades ignífugas; y que en todos los casos exhiban como propiedad genérica la capacidad de fijación y/o la liberación controlada de sustancias activas y bioactivas y que de manera genérica presenten una capacidad antioxidante optimizada haciendo uso preferentemente de la sustancia antioxidante y bioactiva de origen natural o de origen sintético trans-resveratrol.

## 65 Breve descripción de la invención

La presente invención se refiere a materiales compuestos que exhiben capacidad antioxidante y que están diseñados para su utilización de acuerdo a la legislación FDA y EU de contacto alimentario y de envases activos. Dicha activi-

dad se obtiene específicamente por la incorporación de agentes antioxidantes naturales y/o sintéticos resistentes a la temperatura y que por tanto permiten su procesamiento mediante técnicas convencionales de procesamiento de plásticos, preferentemente resveratrol, añadidos directamente; o bien soportados sobre láminas de arcillas naturales y/o sintéticas, intercaladas o no con materiales de tipo orgánico o con híbridos orgánico/inorgánico; o bien en aditivación conjunta con estos, los cuales se incorporan a matrices poliméricas o plásticas por métodos de disolución y evaporación del disolvente (e.g. recubrimientos y laminación), aplicación de la disolución monomérica seguida de polimerización y curado o entrecruzamiento o vulcanización, operaciones típicamente utilizadas durante la formulación de termoestables y elastómeros, mediante procesos de mezclado en fundido a partir de grana o polvo extruido (e.g. extrusión, inyección, soplado) y/o mediante métodos de polimerización *in-situ*.

Los compuestos de tipo laminar están basados principalmente en filosilicatos del tipo bentonita, vermiculita y caolinita, y/o mezclas de estos entre sí o con otros filosilicatos, y en todos los casos con o sin modificación superficial. La modificación superficial cuando se aplica permite, además de introducir o acentuar actividades activas o bioactivas, compatibilizar el relleno con la matriz y que la arcilla se exfolie adecuadamente en las matrices plásticas más apolares. Con esto se consigue una dispersión óptima y, *por ende*, total exposición superficial de la sustancia activa antioxidante. Estos compuestos se preparan mediante técnicas de laminación o recubrimiento (*casting*), por mezclado en fundido, por polimerización *in-situ* y/o por curado también llamado entrecruzado o reticulación de termoestables.

Además, la presente invención se refiere a la aplicación de nuevos materiales poliméricos o plásticos con propiedades antioxidantes para aplicaciones multisectoriales como protección ante la oxidación incluso en la presencia de oxígeno. Debido a su composición química, el grado de modificación de los compuestos inorgánicos de relleno con agentes antioxidantes y la buena dispersión de dicho relleno en la matriz plástica, los compuestos impiden la acción oxidativa por radicales libres en los sustratos susceptibles de oxidación por exposición, contacto directo y/o liberación controlada de la sustancia antioxidante presente en el material compuesto. A causa del reducido tamaño de las cargas, nanométrico en el espesor, y de su alta relación de aspecto y funcionalidad química, su aplicación resulta ventajosa por que permiten mejorar otras propiedades como la barrera a gases, vapores y radiación, resistencia al fuego y bloqueo de la radiación electromagnética, propiedades térmicas o mecánicas, y posibilitan la incorporación de otras sustancias activas, tales como agentes antimicrobianos, absorbedores de oxígeno y bioactivos, pudiéndose ajustar como interese la fijación o la liberación controlada de éstos. Se pueden preparar composites de matrices poliméricas o plásticas utilizando tanto polímeros o plásticos provenientes del petróleo como aquellos de origen natural, aplicando técnicas comúnmente utilizadas en el procesamiento y fabricación de materiales plásticos, tales como las de *casting* y/o laminado (disolución y evaporación del disolvente), formulación de termoestables y elastómeros, de procesamiento en caliente o fundido (extrusión, inyección, soplado, etc.), de polimerización *in-situ* o de entrecruzado, para su aplicación tanto en el envasado de productos de interés para la alimentación como para aplicaciones en otros sectores donde los procesos de oxidación deban ser reducidos y/o evitados.

### Descripción detallada de la invención

Por tanto, en un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material nanocompuesto que comprende:

- a. una matriz polimérica o plástica,
- b. al menos un agente oxidante.

En la presente invención se describen materiales compuestos con actividad antioxidante (películas de compuestos poliméricas), a partir de la incorporación de agentes antioxidantes, naturales o sintéticos, preferentemente resveratrol en cualquier formulación, añadidos directamente o soportados en nanocargas de arcillas del tipo de los silicatos laminares y/o hidróxidos dobles laminares y/o materiales amorfos, aunque preferiblemente se utilizarán arcillas de tipo bentonita, vermiculita y caolinita, con o sin modificación orgánica previa. Estos materiales estarán caracterizados por la introducción de cargas de tipo laminar con tamaños en el rango de los nanómetros en el espesor, en matrices poliméricas. Estos materiales presentan actividad antioxidante, y de forma sinérgica pueden conducir a mejoras en las propiedades barrera, térmicas y mecánicas del plástico matriz, permitir bloquear la radiación electromagnética, incrementar la resistencia al fuego y además permiten la fijación y/o liberación controlada de sustancias activas con propiedades tales como antimicrobianas, absorbedores de oxígeno o bioactivas.

En una realización preferida, en el material nanocompuesto de la presente invención la matriz polimérica se selecciona entre termoplásticos, termoestables, elastómeros, derivados de biomasa y materiales biodegradables o mezclas de los mismos.

Las matrices poliméricas se seleccionan sin sentido limitativo del grupo formado por termoplásticos, termoestables y elastómeros tales como poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliiimidias, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amidicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y gomas, poliuretanos,

## ES 2 352 626 A1

5 siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, poliacrilonitrilos, PVDF, PVA, PVOH, EVOH, PVC, PVDC o derivados de biomasa y materiales biodegradables tales como proteínas, polisacáridos, lípidos y biopoliésteres o mezclas de todos estos y pueden contener todo tipo de aditivos típicamente añadidos a los polímeros para mejorar su fabricación y/o procesado o sus propiedades y que habitualmente constituyen los plásticos o resinas de carácter plástico comerciales.

Preferiblemente, dicho tipo de matriz está en una proporción desde 5% hasta 99,99% en peso más preferiblemente, desde 20% hasta 99,99%, y aun más preferiblemente desde el 90% hasta el 99,99%.

10 En otra realización preferida, el material compuesto de la presente invención además comprende un nanoaditivo que se selecciona entre silicatos laminares, hidróxidos dobles, materiales amorfos o mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el nanoaditivo se selecciona entre arcillas de tipo ventonita, vermiculita o caolinita, con o sin modificación orgánica previa.

15 Los nanoaditivos se seleccionan del grupo formado por silicatos laminares y/o hidróxidos dobles laminares. Estos anteriores se seleccionan sin sentido limitativo del grupo formado por, arcillas de tipo montmorillonita, caolinita, bentonita, esmectita, hectorita, sepiolita, gibsita, dicktita, nacritita, saponita, halloisita, vermiculita, mica, y/o mezclas de los mismos o con otros filosilicatos, principalmente, con o sin modificación superficial previa orgánica y/o inorgánica. Estos materiales están caracterizados por que se introducen como cargas de tipo laminar con tamaños en el  
20 rango de los nanómetros en al menos el espesor de la partícula, en matrices plásticas para formar los nanocompuestos antioxidantes.

En otra realización preferida, en el material compuesto de la presente invención el agente antioxidante se selecciona entre componentes de aceites vegetales esenciales, vitaminas y cofactores, carotenoides y terpenoides, flavonoles, flavononas, flavanoles, estilbenoides, fitoestrógenos tipo isoflavona, antocianinas, ácidos fenólicos y sus ésteres, o  
25 mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el agente antioxidante se selecciona entre eugenol,  $\alpha$ -tocoferol o trans-resveratrol, siendo más preferible el uso de trans-resveratrol.

Más específicamente, los agentes activos serán del grupo compuesto por etanol, etileno, aldehidos, cetonas y/o  
30 ésteres componentes de aceites esenciales, preferiblemente timol, carvacrol, linalol, alcanfor, eugenol, trans-cinamaldehído; vitamina A (retinol), vitamina C (ácido ascórbico), cofactores y minerales como coenzima Q10, manganeso de valencia +2 como parte de la enzima superóxido dismutasa (SOD) y el ión yoduro; carotenoides y terpenoides como licopeno, luteína,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, zeaxantina, astaxantina y cantaxantina; flavonoides polifenólicos como luteolina, apigenina, y tangeritina; flavonoles como quercetina, rutina, kenferol, miricetina, isorahmnetina, protoantocianinas y taninas; flavononas como hesperitina, naringenina, eriodictiol; flavanoles y sus polímeros como catequina y sus ásteres de galato, epicatequina, epigallocatequina y sus ásteres de galato, teafflavina y sus ásteres de galato, tearubiginas; fitoestrógenos tipo isoflavonas como genisteína, daidzeína y gliciteína; antocianinas como cianidina, delfinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina, petunidina; ácidos fenólicos y sus ásteres, como ácido elágico, ácido gálico, ácido salicílico, ácido rosmarínico, ácido cinámico, ácido clorogánico, galotanas, elagitaninas; compuestos fenólicos no flavonoides como curcumina, xantonas, flavonolignanos, eugenol; otros antioxidantes orgánicos como ácido cítrico, lignano, ácido-R- $\alpha$ -lipólico; y más preferiblemente del tipo estilbenoides como trans-resveratrol y o sus derivados con carácter antioxidante y vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y tocotrienol) y/o mezclas de todos los anteriores. También se puede añadir en esta etapa cualesquiera otras sustancias activas o bioactivas tales como antimicrobianos (e.j. sales de amonio antimicrobianas, quitosano y sales de plata), absorbedores de oxígeno (e.j. hierro y sales de hierro) y/o bioactivos (e.j. probióticos, prebióticos, simbióticos, antioxidantes del organismo, anticancer, antiinflamatorios, antibióticos, aceites marinos, calcio biodisponible). Los contenidos a añadir son en general inferiores a un 80% en volumen de la disolución, preferiblemente menores de un 12% y más preferiblemente menores de un 8%. La dispersión y/o penetración en la nanoarcillas de estas sustancias se acelerará mediante el uso de temperatura, el uso de defloculantes  
40 tales como polifosfatos y acrilatos, un homogenizador de régimen turbulento, ultrasonidos, presión o mezcla de los anteriores.

El agente antioxidante seleccionado puede tener además de propiedades antioxidante, propiedades bioactivas, y debe permitir ser procesado en caliente a las temperaturas de procesado típicas de los materiales plásticos y finalmente  
55 conducir a un impacto mínimo en propiedades ópticas y organolépticas del plástico.

La ventaja del uso del resveratrol, añadido directamente a plásticos, o aditivado o soportado o intercalado en sustratos inorgánicos (arcillas o materiales amorfos), sobre descripciones genéricas anteriores es que este componente es único desde el punto de vista de que es estable térmicamente y permite su incorporación sin pérdida de actividad por técnicas de procesado de plásticos, no afecta significativamente a la transparencia o a las propiedades ópticas de los plásticos, no da coloración significativa, ni impacta de manera significativa al sabor, esto es no impacta las propiedades organolépticas ni de aspecto del producto de manera significativa, presenta propiedades antioxidantes mucho más elevadas que compuestos convencionales después de su incorporación en plásticos, se incorpora de una manera eficaz en sustratos tipo arcilla y además como aspecto sobresaliente y único con respecto al estado del arte en antioxidantes en plásticos tiene carácter bioactivo y por tanto exhibe propiedades funcionales sobre el organismo en el caso de su migración al alimento y/o su ingesta.  
65

## ES 2 352 626 A1

En una realización preferida, el agente antioxidante, está en una proporción desde un 0,01% hasta un 95%, preferiblemente desde un 0,01% hasta un 80% y más preferiblemente desde 0,01 hasta un 10%.

5 En otra realización preferida, el material nanocompuesto de la presente invención puede además comprender la incorporación de otros agentes activos o bioactivos que se selecciona entre compuestos con propiedades de barrera a la radiación electromagnética, compuestos con propiedades de resistencia al fuego, sales metálicas orgánicas o inorgánicas, antimicrobianas o compuestos de bajo peso molecular que se seleccionan sin carácter limitativo entre etanol, etileno, aceites esenciales, extractos de plantas, péptidos antimicrobianos, quitosano, plata y sales de plata, hierro y sales de hierro, vitaminas, fármacos, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, probióticos, simbióticos, aceites marinos o prebióticos.

15 Los materiales nanocompuestos de la presente invención pueden contener agentes con propiedades de barrera a la radiación electromagnética y de resistencia al fuego y otras sustancias activas o bioactivas adicionales a los nanoarcillas, seleccionadas del grupo formado por metales y sales metálicas orgánicas e inorgánicas antimicrobianas y/o secuestradoras de oxígeno (preferiblemente de plata, cobre, níquel o cobalto), sustancias de bajo peso molecular que tienen carácter activo o bioactivo seleccionadas entre etanol, o etileno, o del tipo extractos naturales (preferiblemente timol, carvacrol, linalol y mezclas), o péptidos antimicrobianos de reducido tamaño (preferiblemente bacteriocinas) naturales u obtenidos por modificación genética (preferiblemente nisinas, enterocinas, lacticinas y lisozima), o vitaminas, preferiblemente ácido ascórbico o vitamina C), o fármacos, o enzimas o compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos, probióticos o prebióticos (fibra no digerible).

20 En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención del material compuesto descrito anteriormente que comprende las siguientes etapas:

- 25 a. Disminución del tamaño de partícula del nanoaditivo mediante métodos mecánicos.
- b. Separación de las partículas obtenidas en a) con un tamaño de entre 0,1 a 100 micras mediante clasificación por vía seca o húmeda
- 30 c. Pre-tratamiento del material obtenido en la etapa b) mediante:
  - el uso de precursores del tipo expansor o
  - 35 • el intercalado de sustancias orgánicas, inorgánicas o híbridas o
  - el uso de precursores del tipo expansor y el intercalado de sustancias orgánicas, inorgánicas o híbridas.
- 40 d. Adición de al menos un agente antioxidante.
- e. Añadir el material obtenido en la etapa anterior a una matriz polimérica o plástica.

45 El procedimiento para la fabricación de los materiales compuestos descritos en la presente invención, comprende tres rutas. Las tres rutas consisten en i) la aditivación simple y directa de antioxidantes a plásticos por todos los procedimientos de aditivación usados durante el procesado de estos, ii) la aditivación combinada de antioxidantes y nanoarcillas a plásticos para generar nanocompuestos antioxidantes con propiedades mejoradas y iii) la incorporación del antioxidante en arcillas para generar un nanoaditivo antioxidante que luego se incorpore a matrices plásticas por cualquier método de procesado de plásticos para mejorar sus propiedades y mostrar carácter antioxidante. Las nanoarcillas a utilizar están basadas en estructuras tales como filosilicatos laminares o hidróxidos dobles laminares sintéticos o naturales de estructura laminar y preferiblemente estarán basados en materiales de tipo bentonita, vermiculita y caolinita, que estarán o no intercalados con materiales de tipo orgánico:

55 El procedimiento genérico, que engloba las tres rutas mencionadas a seguir, para obtener materiales plásticos con propiedades antioxidantes se describe a continuación:

### *Preparación de las nanoarcillas*

60 1) Disminución del tamaño de las partículas laminares mediante acción mecánica por ejemplo por medio de tecnologías de molienda. Este proceso se lleva a cabo hasta obtener un tamaño de partícula por debajo de las 30 micras en el D90.

65 2) Opcionalmente, se puede incorporar un paso de eliminación de la materia orgánica por y sin sentido limitativo mediante técnicas de decantación, recogida de sobrenadante o por reacción química con sustancias oxidantes tales como peróxidos.

## ES 2 352 626 A1

3) Opcionalmente, se puede aplicar un paso adicional de eliminación de los óxidos cristalinos y partículas duras no sujetas a modificación bien mediante procesos de centrifugación y/o gravimétricos en disolución o por turbo-secadores, preferiblemente por un proceso de centrifugado bien vía húmeda o vía seca seguido o no de un proceso de atomización con depresión controlada o mediante cualquier otro proceso de secado industrial incluida la liofilización.

4) Clasificación en vibrotamiz, centrífuga, filtroprensa o cualquier otro sistema de filtración vía seca o húmeda hasta un intervalo comprendido entre 0.1 a 100 micras, preferentemente se consigue una disminución del tamaño de partícula por debajo de 25 micras y más preferentemente por debajo de 3 micras en el denominado D90 (no más del 10% del material está por encima de ese valor).

5) Obtención de finos laminares bien en suspensión líquida o bien mediante posterior secado por los métodos descritos en el paso 4) en polvo. Estos sistemas tanto en suspensión líquida como en polvo son considerados como el producto de partida de la presente invención.

6) Pre-tratamiento de las estructuras laminares en uno o en varios pasos, mediante el uso de precursores del tipo expansor de uso permitido para contacto alimentario como se muestra en la Tabla 1.

TABLA 1

<b>MODIFICADOR</b>	<b>d<sub>MODIFICADOR</sub> (nm)</b>	<b>MODIFICADOR</b>	<b>d<sub>MODIFICADOR</sub> (nm)</b>
<i>Caolinita sin modificar</i>	<i>0.72</i>	<i>Montmorillonita sin modificar</i>	<i>0.98</i>
<i>Dimetil sulfóxido (DMSO)</i>	<i>1.11</i>	<i>Polióxido de etileno</i>	<i>1.12</i>
<i>Nitrato de plata</i>	<i>0.74</i>	<i>Nitrato de plata</i>	<i>0.99</i>
<i>Acetato de plata</i>	<i>0.74</i>	<i>Acetato de plata</i>	<i>0.99</i>
<i>Cloruro de níquel</i>	<i>0.75</i>	<i>Cloruro de níquel</i>	<i>0.99</i>
<i>Cloruro de cobalto</i>	<i>0.76</i>	<i>Cloruro de cobalto</i>	<i>0.99</i>

ES 2 352 626 A1

	<i>Nitrato de cobre</i>	0.76	<i>Nitrato de cobre</i>	1.00
5	<u>Sulfato de amonio-hierro</u>	0.74	<u>Sulfato de amonio-hierro</u>	1.00
	<i>N-metil formamida (NMF)</i>	1.02	<i>Acetobutirato de celulosa</i>	1.13
10	<i>Hidracina hidratada</i>	1.03	<i>Butirato de calcio</i>	0.92
15	<i>Agua</i>	0.78	<i>Acetoisobutirato de sacarosa</i>	1.08
	<i>Alcoholes</i>	1.10	<i>Butirato de manganeso</i>	0.95
20	<i>Hidracina anhidra</i>	0.96	<i>Carboximetil almidón</i>	>3
	<i>Acetamida</i>	1.09	<i>Almidón</i>	1.21
25	<i>DMSO+Metanol(MeOH)</i>	1.12	<i>Hidroxietilalmidón</i>	1.15
	<i>Acido hexanoico</i>	1.23	<i>Hidroxipropilalmidón</i>	1.14
30	<i>Acrilamidas</i>	1.44	<i>Adonitol</i>	1.04
	<i>Glucosa</i>	1.25	<i>Sorbitol</i>	1.19
35	<i>Archilamida</i>	1.14	<i>Dibencilidensorbitol</i>	1.16
	<i>Acido salicídico</i>	1.07	<i>Etilen glicol</i>	0.95
40	<i>Acetato de manganeso</i>	1.41	<i>Polipropilenglicol</i>	1.01
	<i>Caprolactama</i>	1.18	<i>Propilenglicol</i>	1.01
	<i>Acetato de vinilo</i>	1.21	<i>Acido glicólico</i>	1.06
50	<i>Acetato potásico</i>	1.39	<i>Trietilenglicol</i>	1.08
	<i>Acido tánico</i>	1.09	<i>Tetraetilenglicol</i>	1.06
55	<i>Acido maléico</i>	1.20	<i>Glicerol</i>	1.02
	<i>Anhídrido maléico</i>	1.20	<i>1,2-Propanodiol</i>	1.09
60	<i>Acido láctico</i>	1.08	<i>1,3-Propanodiol</i>	0.98
	<i>Acido adípico</i>	1.03	<i>Polietilen glicol M<sub>w</sub>=1000</i>	1.11
65				

ES 2 352 626 A1

5	<i>Acido acético</i>	1.10	<i>Polietilen glicol <math>M_w=3400</math></i>	1.12
	<i>Acetaldehído</i>	0.91	<i>Sorbitano</i>	1.09
	<i>Acido butírico</i>	1.01	<i>Dipropilenglicol</i>	1.03
10	<i>Tetrafluoroetileno</i>	0.98	<i>Dietilenglicol</i>	1.04
	<i>Clorotrifluoroetileno</i>	1.05	<i>Vinilpirrolidona</i>	1.23
15	<i>Hexametileno</i>	1.02	<i>Versatato de vinilo</i>	1.11

20 Preferiblemente los expansores se seleccionan del grupo formado por DMSO, alcoholes, acetatos, o agua y mezcla de los anteriores, que activan los finos mediante un incremento inicial del espaciado basal de las láminas y modifican las características superficiales de la arcilla. La penetración de los precursores se acelerará mediante el uso de temperatura, un homogenizador de régimen turbulento, ultrasonidos, presión o mezcla de los anteriores. El secado de estos se puede realizar por evaporación en estufa, liofilización, procesos de centrifugación y/o gravimétricos en disolución o turbo-secadores o por atomización. Según otra realización preferida de la presente invención, la disolución del precursor intercalado se podrá utilizar, sin un proceso previo de lavado y/o secado, como medio de partida para la siguiente etapa de incorporación del modificador.

30 7) Adicionalmente, o alternativamente al paso anterior, se pueden intercalar en las nanoarcillas laminares en base acuosa o con solventes polares o apolares, sustancias inorgánicas, orgánicas o híbridas en la estructura laminar. En este mismo sentido, los compuestos a intercalar se seleccionan y sin sentido limitativo del grupo formado por PVOH, EVOH y derivados de la misma familia, y/o biopolímeros tales como péptidos y proteínas naturales o sintéticas vía química o modificación genética de microorganismos o plantas y polisacáridos naturales o sintéticos vía química o modificación genética de microorganismos o plantas y polipéptidos, lípidos, ácidos nucleicos y polímeros de ácidos nucleicos sintéticos obtenidos vía química o por modificación genética de microorganismos o plantas, y poliésteres biodegradables tales como el ácido poliláctico, poliláctico-glicólico, policaprolactona, ácido adípico y derivados y los polidroxialcanoatos, preferiblemente polidroxibutirato y sus copolímeros con valeriatos, materiales biomédicos tales como las hidroxiapatitas y fosfatos de sales orgánicas. También se pueden intercalar sales de amonio cuaternario - preferiblemente sales permitidas para contacto alimentario (esto es que se encuentren recogidas en las listas de monómeros y otras sustancias de partida autorizadas por la legislación para usarse en la fabricación de materiales y objetos plásticos) tales como y sin sentido limitativo el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, ésteres de polietilenglicol con ácidos alifáticos monocarboxílicos (C6-C22) y sus sulfatos de amonio y sodio, ácido perfluorooctanoico y su sal de amonio, copolímeros cloruro de N-metacrililoiloxietil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio, cloruro de bis (2-hidroxietil)-2-hidroxipropil-3-(dodecilo) metilamonio. También se podrán utilizar quitosano y sus derivados, y/o combinaciones de los anteriores y más preferiblemente bromuro de hexadeciltrimetilamonio, plata, cobre, hierro, níquel y/o sus sales, orgánicas o inorgánicas, y otras partículas o nanopartículas con propiedades antimicrobianas y absorbedoras de oxígeno y/o combinaciones de los anteriores.

50 Cuando el material inorgánico que se intercala está basado en nanopartículas de metales o sólidos inorgánicos en forma oxidada o reducida, se alcanzará el grado de penetración y fijación deseados y se modificará el estado químico del compuesto por medio del uso opcional de agentes oxidantes o reductores de naturaleza química o bien por medio del uso de radiación electromagnética o de calor.

55 Cuando el material orgánico que se intercala es el EVOH o cualquier material de la familia del mismo con contenidos molares de etileno preferiblemente menores de un 48%, y más preferiblemente menores de 29%, estos mismos se llevan hasta saturación en medio acuoso o en disolventes específicos de tipo alcohólico y mezclas de alcoholes y agua, más preferiblemente de agua e isopropanol en proporciones en volumen de agua mayores de un 50%.

60 Por otro lado, los biopolímeros con o sin plastificantes, con o sin entrecruzantes y con o sin emulsionantes o tensioactivos u otro tipo de aditivos, son del grupo formado por los polisacáridos sintéticos y naturales (vegetal o animal) tales como celulosa y derivados, carragenatos y derivados, alginatos, dextrano, goma arábiga y preferiblemente el quitosano o cualquiera de sus derivados tanto naturales como sintéticos, más preferiblemente las sales de quitosano y aún más preferiblemente el acetato de quitosano, y proteínas tanto derivadas de plantas y animales como proteínas del maíz (zeína), los derivados del gluten, tales como gluten o sus fracciones gliadinas y gluteninas y más preferiblemente gelatina, caseína y las proteínas de soja y derivados de estos, así como polipéptidos naturales o sintéticos preferiblemente del tipo elastina obtenidos por vía química o modificación genética de microorganismos o plantas y mezclas de todos los anteriores.



En el caso del quitosano el grado de desacetilación será preferiblemente superior al 80% y más preferiblemente superior al 87%. La penetración de los precursores se acelerará mediante el uso de temperatura, un homogenizador de régimen turbulento, ultrasonidos, presión o mezcla de los anteriores.

5 8) En un paso posterior, o alternativo a la modificación de los finos pre-tratados con los precursores y modificantes  
previamente propuestos, se añadirán sustancias de peso molecular variable que tienen carácter antioxidante o que  
10 permiten formular materiales antioxidantes y que son el objeto principal de esta invención. Estas se añadirán bien  
con el fin de que se intercalen en las nanoarcillas anteriormente preparadas (ruta iii) o que se dispersen en la suspen-  
sión en conjunción con las nanoarcillas (ruta ii). Las sustancias antioxidantes a añadir serán del grupo compuesto  
15 por etanol, etileno, aldehídos, cetonas y/o ésteres componentes de aceites esenciales, preferiblemente timol, carva-  
crol, linalol, alcanfor, eugenol, trans-cinamaldehído; vitamina A (retinol), vitamina C (ácido ascórbico), cofactores y  
minerales como coenzima Q10, manganeso de valencia +2 como parte de la enzima superóxido dismutasa (SOD) y  
el ión yoduro; carotenoides y terpenoides como licopeno, luteína,  $\alpha$ -caroteno,  $\beta$ -caroteno, zeaxantina, astaxantina y  
cantaxantina; flavonoides polifenólicos como luteolina, apigenina, y tangeritina; flavonoles como quercetina, rutina,  
20 kenferol, miricetina, isorahmnetina, protoantocianinas y taninas; flavononas como hesperitina, naringenina, eriodic-  
tiol; flavanoles y sus polímeros como catequina y sus ásteres de galato, epicatequina, epigallocatequina y sus ásteres  
de galato, teaflavina y sus ásteres de galato, tearubiginas; fitoestrógenos tipo isoflavonas como genisteína, daidzeína y  
gliciteína; antocianinas como cianidina, delphinidina, malvidina, pelargonidina, peonidina, petunidina; ácidos fenólicos  
y sus ásteres, como ácido elágico, ácido gálico, ácido salicílico, ácido rosmarínico, ácido cinámico, ácido clorogánico,  
25 galotaninas, elagitaninas; compuestos fenólicos no flavonoides como curcumina, xantonas, flavonolignanos, eugenol;  
otros antioxidantes orgánicos como ácido cítrico, lignano, ácido-R- $\alpha$ -lipólico; y más preferiblemente del tipo estilbe-  
noides como trans-resveratrol y o sus derivados con carácter antioxidante y vitamina E ( $\alpha$ -tocoferol,  $\beta$ -tocoferol,  $\gamma$ -  
tocoferol,  $\delta$ -tocoferol y tocotrienol) y/o mezclas de todos los anteriores. También se puede añadir en esta etapa cuales-  
quiera otras sustancias activas o bioactivas tales como péptidos antimicrobianos de tamaño reducido (bacteriocinas)  
30 naturales u obtenidos por modificación genética, preferiblemente nisinas, enterocinas, lacticinas y lisozima; y final-  
mente compuestos de calcio biodisponibles. Los contenidos a añadir son en general inferiores a un 80% en volumen  
de la disolución, preferiblemente menores de un 12% y más preferiblemente menores de un 8%. La dispersión y/o  
penetración en la nanoarcillas de estas sustancias se acelera mediante el uso de temperatura, un homogenizador de  
régimen turbulento, ultrasonidos, presión o mezcla de los anteriores.

El resultado de las etapas anteriores se mantendrá en estado líquido a la hora de su aditivación posterior al plástico  
o se podrá secar previo lavado o no por cualquier metodología típicamente aplicada para el secado de productos  
35 disueltos o suspensiones tales como y sin sentido limitativo, la liofilización, atomizado, precipitación y o secado por  
evaporación del disolvente.

En cualquier etapa en la preparación de las nanoarcillas que implique vía húmeda se puede contemplar el uso de  
agentes desfloculantes para facilitar el procesado, tales como y sin sentido limitativo polifosfatos y/o acrilatos.

#### *Incorporación en matrices plásticas*

40 9) Añadir el resultante de las etapas anteriores o en el caso de que se seleccione la ruta i, esto es la adición directa  
(sin nanoarcilla), de las sustancias antioxidantes y activas recogidas en el punto 8, bien en estado sólido o en disolu-  
ción o suspensión a una matriz plástica para obtener un material compuesto o nanocompuesto. En este caso se añaden  
a la matriz plástica durante su procesado utilizando cualquier método de fabricación relacionado con la industria del  
45 procesado de plásticos como, y sin sentido limitativo, la extrusión, inyección, soplado, laminación, recubrimiento,  
procesado de termoestables y elastómeros, moldeo por compresión, moldeo por transferencia de resina, calandrado,  
choque térmico, mezclado interno, ultrasonidos, coextrusión, coinyección y mezcla de estos para obtener bien concen-  
trados del aditivo o directamente artículos plásticos que se puedan comercializar. Los aditivos anteriores pueden  
quedar fijados en el nanocompuesto y/o pueden ser liberados desde el mismo hacia el producto de forma controlada  
50 (control de la matriz), ejerciendo su papel activo o bioactivo; se pueden liberar desde la matriz y que las nanopartículas  
controlen la cinética de dicha liberación (control del nanoaditivo); o bien pueden producirse ambos procesos. Según  
una realización preferida, la matriz plástica es preferiblemente de PVOH, poliolefinas, EVOH o derivados y materiales  
biodegradables tales como proteínas, polisacáridos y poliésteres o mezclas de todos estos y puede contener todo tipo  
de aditivos típicamente añadidos a plásticos para mejorar su procesado o sus propiedades. También se pueden añadir  
55 adicionalmente en todas las composiciones posibles otros productos con propiedades intrínsecas antioxidantes bien  
comprendidos en la etapa 8) u otros más típicamente utilizados en el procesado de plásticos, para estabilizar o reforzar  
el carácter antioxidante del material (compuestos tales como irganox, etc.). Típicamente los componentes se aditivarán  
vía líquida o en polvo a una extrusora, quien dispersará los componentes en el plástico seleccionado y que mediante el  
uso de una granceadora conducirá posteriormente a la obtención de un enriquecido o concentrado o masterbatch del  
60 producto en forma de granza que contendrá los aditivos en contenidos generalmente inferiores a un 99%, típicamente  
inferior a un 50%, preferiblemente inferior a un 40% y más preferiblemente por debajo de un 25%.

Alternativamente, se puede llevar a cabo una precipitación del resultante del conjunto aditivos, modificantes y  
matriz polimérica o plástica cuando ésta última se procesa en disolución, utilizando metodologías de secado tales  
65 como calefacción y/o procesos de centrifugación y/o gravimétricos en disolución o turbo-secadores y/o atomización;  
por enfriamiento o por adición de un agente precipitante para formar bien un polvo enriquecido en el aditivo o un  
masterbatch o lo que es lo mismo un concentrado del aditivo en una matriz plástica.

## ES 2 352 626 A1

A los concentrados del aditivo mencionados anteriormente se les puede tratar de las siguientes maneras:

a) se triturarán para dar lugar a un producto particulado por molienda.

5 b) se procesarán, en el caso de que no se haya hecho, mediante cualquier metodología de procesado de plásticos para obtener granza en estado sólido, típicamente extrusión seguida de un procedimiento de granceado.

10 c) se procesarán directamente mediante cualquier método de fabricación relacionado con la industria del procesado de plásticos tales como la extrusión, inyección, soplado, moldeo por compresión, moldeo por transferencia de resina, calandrado, choque térmico, mezclado interno, ultrasonidos, coextrusión, coinyección y mezcla de estos para obtener un artículo plástico a comercializar.

15 d) se utilizarán como concentrado del aditivo para ser diluido sobre cualquier matriz plástica (incluyendo los biopolímeros y materiales biomédicos citados) en una ruta convencional de procesado de plásticos tales como las mencionadas con anterioridad que posteriormente se procesarán para generar un artículo plástico a comercializar.

20 En un tercer aspecto de la presente invención, los materiales nanocompuestos obtenidos mediante el procedimiento descrito se usan para reforzar el carácter activo y antioxidante de compuestos en aplicaciones de envasado en general, particularmente en envasado de alimentos, bebidas y aditivos alimentarios, cosméticos y medicamentos; y en aplicaciones biomédicas como recubrimientos de equipos médicos o como materiales para la fabricación de productos quirúrgicos; en aplicaciones farmacéuticas para encapsular y mantener inalterados principios activos que se deben liberar controladamente; como barrera a disolventes y productos orgánicos (agua, gases, aromas y sus componentes, aceites, grasas e hidrocarburos, entre otros) para proteger la calidad y propiedades de productos envasados; para aplicaciones que requieren carácter biodegradable o compostable; para envases activos que requieran de propiedades claramente antioxidantes y/o antimicrobianas y/o de secuestro de oxígeno, o de otro tipo que requiera la liberación controlada de sustancias de bajo peso molecular preferentemente volátiles; para aplicaciones que requieran de capacidad antioxidante; y para el uso de biopolímeros bien sin la necesidad de uso de agentes plastificantes o necesitando cantidades más bajas de éstos.

30 A lo largo de la descripción y las reivindicaciones la palabra “comprende” y sus variantes no pretenden excluir otras características técnicas, aditivos, componentes o pasos. Para los expertos en la materia, otros objetos, ventajas y características de la invención se desprenderán en parte de la descripción y en parte de la práctica de la invención. Los siguientes ejemplos y dibujos se proporcionan a modo de ilustración, y no se pretende que sean limitativos de la presente invención.

### 35 **Breve descripción de las figuras**

40 La Figura 1 corresponde a un espectro de difracción de rayos-X (WAXS) obtenido a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada con 10% p/p de trans-resveratrol, mediante el método descrito en el Ejemplo 1.

La Figura 2 corresponde a la gráfica de inhibición de oxidación en espacio cabeza de ácido linoléico por acción de arcillas tipo montmorilloníticas con 10% de antioxidantes (trans-resveratrol o  $\alpha$ -tocoferol, exposición 48 h a 40°C), mediante los métodos descritos en los Ejemplos 1 y 2.

45 La Figura 3 corresponde a un espectro de difracción de rayos-X (WAXS) obtenido a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada con 10% p/p de  $\alpha$ -tocoferol, mediante el método descrito en el Ejemplo 2.

50 La Figura 4 corresponde a un espectro de difracción de rayos-X (WAXS) obtenido a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada simultáneamente con 20% p/p de bromuro de hexadeciltrimetilamonio y 5% de eugenol, mediante el método descrito en el Ejemplo 3.

La Figura 5 corresponde al % de inhibición de DPPH en films de EVOH con diferentes contenidos de antioxidante (trans-resveratrol) preparados por el método de precipitación, mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 4.

55 La Figura 6 corresponde al % de inhibición de DPPH en films de EVOH con 5% de caolinita y diferentes contenidos de antioxidante (trans-resveratrol) preparados por el método de precipitación, mediante el procedimiento descrito en el Ejemplo 5.

60 La Figura 7 corresponde al % de inhibición de oxidación del ácido linoléico en espacio cabeza por efecto de films de EVOH + 1% de antioxidante, según procedimiento descrito en Ejemplo 6.

La Figura 8 corresponde a los porcentajes de inhibición de radical DPPH a tiempo cero y a los 21 días de exposición de films de EVOH, con y sin caolinita, con 1% de antioxidante (trans-resveratrol), expuestos a luz artificial directa, 24°C y 40% de HR.

65 La Figura 9 muestra que los films de EVOH aditivados en polvo con 0.1 a 1% de resveratrol tienen capacidad antioxidante entre 18.8 y 85.4% (respecto a viraje de DPPH), y que el EVOH aditivado con 1% de resveratrol tienen capacidad antioxidante superior al film aditivado con 1% de BHT.

## ES 2 352 626 A1

La Figura 10 muestra que el film de LDPE aditivado con 1% de t-resveratrol vía líquida tiene un 88% de capacidad antioxidante (respecto a viraje de DPPH), claramente superior al film de LDPE sin aditivar.

### 5 Ejemplos

Todas las características y ventajas expuestas, así como otras propias de la invención, podrán comprenderse mejor con los siguientes ejemplos. Por otra parte los ejemplos no tienen carácter limitativo sino ilustrativo a modo de que se pueda entender mejor la presente invención.

#### Ejemplo 1

##### *Modificación de arcilla tipo montmorillonítica con 10% p/p de trans-resveratrol 99%*

Inicialmente se disolvieron 2 g de trans-resveratrol en una solución 70% v/v de etanol a 40°C, usando agitación magnética. Seguidamente se agregaron 20 g de arcilla a la solución de trans-resveratrol. Se mantuvo en reflujo, bajo agitación vigorosa y 40°C durante 24 h. Pasado este tiempo, la arcilla resultante se filtró por succión y se secó en estufa de convección a 60°C durante 6 h. La arcilla modificada seca se caracterizó por difracción de rayos X (ver Figura 1). Se observó desplazamiento del pico basal de 6.38 ( $2\theta$ ) de la arcilla sin modificar a 5.9 ( $2\theta$ ) de la arcilla modificada. Esto, según la ley de Bragg, corresponde a un aumento de la distancia interlamina de 0.09 nm. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante en espacio cabeza de la arcilla modificada con 10% de trans-resveratrol sobre el ácido linoléico. Para ello se colocaron 1.6 mmoles de ácido linoléico en el fondo de un frasco de vidrio de boca ancha de 300 mL de capacidad, distribuyendo el ácido en la circunferencia del fondo. Se pesó la cantidad de arcilla modificada equivalente a 3.2 mmoles de trans-resveratrol, y se colocó en un vial de boca ancha en el fondo del frasco que contenía el ácido, evitando el contacto con él. A continuación se cerró herméticamente el frasco con un tapón plástico. Al mismo tiempo se prepararon dos frascos a manera de controles: uno que sólo contenía el ácido graso, y otro que además del ácido graso contenía un vial con arcilla sin modificar. Los tres frascos se almacenaron durante 48 h en un local climatizado a 24°C, 75% HR, y bajo luz artificial directa. Pasado este tiempo se abrieron los frascos, y en cada uno se agregaron 10 mL de solución 10% p/p de ácido tricloroacético y 7 mL de solución 20 mM de ácido 2-tiobarbitúrico. Se agitaron los frascos y se incubaron durante 30 min a 97°C. Posteriormente se centrifugaron las muestras, se tomaron alícuotas de la fase acuosa y se diluyeron 10 veces. Se mide absorbancia a 532 nm para determinar la concentración de malonaldehído, producto de oxidación del ácido linoléico. El porcentaje de inhibición de la oxidación del ácido linoléico se calculó respecto al control sin arcilla, obteniéndose una inhibición de 68.61% (Figura 2).

#### Ejemplo 2

##### *Modificación de arcilla tipo montmorillonítica con 10% p/p de $\alpha$ -tocoferol*

Inicialmente se disolvieron 2 g de  $\alpha$ -tocoferol en una solución 70% v/v de etanol a 40°C, usando agitación magnética. Seguidamente se agregaron 20 g de arcilla a la solución de  $\alpha$ -tocoferol. Se mantuvo en reflujo, bajo agitación vigorosa y 40°C durante 24 h. Pasado este tiempo, la arcilla resultante se filtró por succión y se secó en estufa de convección a 60°C durante 6 h. La arcilla modificada seca se caracterizó por difracción de rayos X (ver Figura 3). Se determinó que el  $\alpha$ -tocoferol se introdujo entre las láminas de arcilla, ya que la posición del pico basal cambió de 6.38 ( $2\theta$ ) a 5.99 ( $2\theta$ ), correspondiendo a una apertura de 0.09 nm. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante en espacio cabeza de la arcilla modificada con 10% de  $\alpha$ -tocoferol sobre el ácido linoléico. Para ello se colocaron 1.6 mmoles de ácido linoléico en el fondo de un frasco de vidrio de boca ancha de 300 mL de capacidad, distribuyendo el ácido en la circunferencia del fondo. Se pesó la cantidad de arcilla modificada equivalente a 3.2 mmoles de  $\alpha$ -tocoferol, y se colocó en un vial de boca ancha en el fondo del frasco que contenía el ácido, evitando el contacto con él. A continuación se cerró herméticamente el frasco con un tapón plástico. Al mismo tiempo se prepararon dos frascos a manera de controles: uno que sólo contenía el ácido graso, y otro que además del ácido graso contenía un vial con arcilla sin modificar. Los tres frascos se almacenaron durante 48 h en un local climatizado a 24°C, 75% HR, y bajo luz artificial directa. Pasado este tiempo se abrieron los frascos, y en cada uno se agregaron 10 mL de solución 10% p/p de ácido tricloroacético y 7 mL de solución 20 mM de ácido 2-tiobarbitúrico. Se agitaron los frascos y se incubaron durante 30 min a 97°C. Posteriormente se centrifugaron las muestras, se tomaron alícuotas de la fase acuosa y se diluyeron 10 veces. Se mide absorbancia a 532 nm para determinar la concentración de malonaldehído, producto de oxidación del ácido linoléico. El porcentaje de inhibición de la oxidación del ácido linoléico se calculó respecto al control sin arcilla, obteniéndose una inhibición de 41.72% (Figura 2).

#### Ejemplo 3

##### *Modificación simultánea de arcilla tipo montmorillonítica con 20% p/p de bromuro de hexadeciltrimetilamonio y 5% p/p de eugenol*

Inicialmente se disolvieron 4 g de bromuro de hexadeciltrimetilamonio en una solución 20% v/v de etanol a 40°C, usando agitación magnética. Seguidamente se agregaron 1 g de eugenol y 20 g de arcilla. Se utilizó un homogenizador

## ES 2 352 626 A1

a altas revoluciones durante 10 min para favorecer la dispersión de la arcilla en la solución. Se conectó a reflujo y se mantuvo bajo agitación vigorosa y a 40°C durante 24 h. Pasado este tiempo, la arcilla resultante se filtró por succión y se secó en estufa de convección a 60°C durante 6 h. La arcilla modificada seca se caracterizó por difracción de rayos X (ver Figura 4). El desplazamiento del pico basal de 7.07 a 5.66 (2 $\theta$ ) indica un aumento en el espaciamiento interlaminar del orden de 0.31 nm, calculado a partir de la ley de Bragg. Este cambio en el espaciamiento es evidencia de la entrada de los agentes modificantes en las galerías de la arcilla.

### Ejemplo 4

*Fabricación de films de EVOH32 (32% etileno) con distinta carga de trans-resveratrol mediante el método de precipitación*

Se disolvió EVOH con 32% de etileno, bajo reflujo, a 80°C en 170 mL de una solución 50% de isopropanol. Aparte, se disolvió el equivalente de 1% p/p de t-resveratrol respecto a la masa seca total (polímero+ trans-resveratrol) en 80 mL de una solución 50% de isopropanol caliente a 80°C. Una vez disuelto el polímero, se añade la solución caliente de antioxidante a la solución de EVOH, y se mantuvo la agitación magnética y calentamiento bajo reflujo durante 1 hora. Se precipitó el compuesto de EVOH-antioxidante dejando caer lentamente la solución caliente en un chorro de agua fresca. Se retira el exceso de agua del compuesto precipitado, se corta en trozos pequeños y se deja secar en la estufa de convección a 60°C durante 14 horas. Este procedimiento permitió preparar compuestos de EVOH con 1%, 5% y 10% de trans-resveratrol, utilizando las proporciones que se indican en la Tabla 2. Posteriormente se procedió a la preparación de películas utilizando una prensa. Las muestras se transformaron en planchas de aprox. 100 micras de espesor por moldeado en compresión en una prensa hidráulica, a 220°C y 2 MPa de presión durante 4 minutos. Las planchas de las muestras se enfrían lentamente dentro de la prensa por flujo de agua. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante por contacto de los films de EVOH obtenidos, utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron, por duplicado, porciones de 30mg de cada film y se colocaron en tubos plásticos de 1.5 mL. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05 g/L de DPPH en metanol. La absorbancia a 517 nm de esta solución stock es de 1.4. Paralelamente se prepararon dos muestras controles sin film que contenían 1 mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad y a 24°C durante 24 h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH: % Inhibición del DPPH = (Abs control - Abs muestra)/Abs control. La Figura 5 muestra que los films que contienen trans-resveratrol tienen un efecto antioxidante de 74% en promedio.

TABLA 2

% antioxidante	P(g) EVOH	P(g) antioxidante
0	25.00	0.00
1	24.75	0.25
5	23.75	1.25
10	22.5	2.50

### Ejemplo 5

*Fabricación de compuestos de EVOH con 5% de caolinita y con distinta carga de agentes antioxidantes mediante extrusión en líquido*

Se utilizó EVOH-32 y caolinita cuyo tamaño de partícula era 10  $\mu$ m (D90). Se utilizó agua cuya conductividad era de 150  $\mu$ S/cm. El método de aditivación del polímero consistió en añadir una suspensión de caolinita en agua al polímero fundido (extrusión en líquido). Se calculó el contenido de nanoarcilla en los compuestos producidos a través de la pérdida de peso en análisis termogravimétricos (aproximadamente 5% en peso). Este procedimiento permitió preparar compuestos de EVOH con 1%, 5% y 10% de trans-resveratrol. Posteriormente se procedió a la preparación de películas utilizando una prensa. Las muestras se transformaron en planchas de aprox. 100 micras de espesor por moldeado en compresión en una prensa hidráulica, a 220°C y 2 MPa de presión durante 4 minutos. Las planchas de las muestras se enfrían lentamente dentro de la prensa por flujo de agua. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante por contacto de los films de EVOH obtenidos, utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron, por duplicado, porciones de 30 mg de cada film y se colocaron en tubos plásticos de 1.5 mL. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05 g/L de DPPH en metanol. La absorbancia a 517 nm de esta solución stock es de 1.4. Paralelamente se prepararon dos muestras

## ES 2 352 626 A1

controles sin film que contenían 1 mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad y a 24°C durante 24 h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH: % Inhibición del DPPH = (Abs control - Abs muestra)/Abs control. La figura 6 muestra que los films de EVOH que contienen 5% de caolinita y trans-resveratrol entre 1 y 10% tienen un marcado efecto antioxidante, ya que se obtiene un mínimo de 85% de inhibición de DPPH (83% en promedio). Este poder de inhibición, asociado a la capacidad antioxidante, se mantiene en las tres concentraciones probadas. Los films de EVOH que contienen 5% de caolinita tienen aprox. 10% de capacidad de inhibición adicional con respecto a los films que no contienen arcilla (Figura 5).

### Ejemplo 6

#### *Fabricación de compuestos de EVOH con y 1% de trans-resveratrol ó 1% de $\alpha$ -tocoferol*

Se prepararon compuestos de EVOH-32 utilizando el método de mezclado en fundido para la aditivación directa del polímero con antioxidante. Se precalentaron a 220°C las tres zonas del plastógrafo, y manteniendo una cizalla de 5 rpm, se introdujo un total de 16 g material en la cámara de mezclando alternando polímero y antioxidante. Posteriormente se aumentó la cizalla a 100 rpms y se mezcló durante 3 min. Pasado este tiempo, se recuperó el material en caliente. Posteriormente, una vez se hubo enfriado el material, se procedió a la preparación de películas utilizando una prensa. Las muestras se transformaron en planchas de aprox. 100 micras de espesor por moldeado en compresión en una prensa hidráulica, a 220°C y 2 MPa de presión durante 4 minutos. Las planchas de las muestras se enfrían lentamente dentro de la prensa por flujo de agua. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante en espacio cabeza de los films de compuestos de EVOH + 1% de trans-resveratrol ó 1% de  $\alpha$ -tocoferol sobre el ácido linoléico. Para ello se colocaron 1.6 mmoles de ácido linoléico en el fondo de un frasco de vidrio de boca ancha de 300 mL de capacidad, distribuyendo el ácido en la circunferencia del fondo. Se suspendieron en el espacio cabeza de los frascos films de aprox. 1.2 g de peso. A continuación se cerró herméticamente el frasco con un tapón plástico. Al mismo tiempo se prepararon dos frascos a manera de controles: uno que sólo contenía el ácido graso, y otro que además del ácido graso contenía un film de EVOH puro. Cada muestra se preparó por duplicado. Los frascos se almacenaron durante 10 días en un local climatizado a 24°C, 75% HR, y bajo luz artificial directa. Pasado este tiempo se abrieron los frascos, y en cada uno se agregaron 10 mL de solución 10% p/p de ácido tricloroacético y 7 mL de solución 20 mM de ácido 2-tiobarbitúrico. Se agitaron para homogenizar y se incubaron durante 30 min a 97°C. Posteriormente se centrifugaron las muestras, se tomaron alícuotas de la fase acuosa y se diluyeron 10 veces. Se midió absorbancia a 532 nm para determinar la concentración de malonaldehído, producto de oxidación del ácido linoléico. El porcentaje de inhibición de la oxidación del ácido linoléico se calculó respecto al control sin film. La Figura 7 muestra que después de 10 días de exposición a las condiciones indicadas, la oxidación del ácido linoléico se inhibe en un 10,98% respecto al blanco sin film cuando es expuesto a un film de EVOH que contiene 1% de resveratrol. Por su parte, el film que contenía 1% de  $\alpha$ -tocoferol inhibió la oxidación del ácido linoléico en un 4.71%. Esto evidencia la captación de radicales libres del espacio cabeza por parte del resveratrol contenido en el film, por lo que puede asegurarse que el film aditivado tiene propiedades activas, principalmente aquél que contenía trans-resveratrol. La muestra que contenía sólo film de EVOH sin aditivar se degradó en -25% respecto al blanco sin film.

### Ejemplo 7

#### *Prueba de capacidad antioxidante en el tiempo de films de compuestos de EVOH32, con y sin caolinita, con trans-resveratrol, preparados por el método de precipitación*

Se disolvió EVOH con 32% de etileno, bajo reflujo, a 80°C en 170 mL de una solución 50% de isopropanol. Aparte, se disolvió el equivalente de 1% p/p de trans-resveratrol respecto a la masa seca total (polímero+ trans-resveratrol) en 80 mL de una solución 50% de isopropanol caliente a 80°C. Una vez disuelto el polímero, se añade la solución caliente de antioxidante a la solución de EVOH, y se mantuvo la agitación magnética y calentamiento bajo reflujo durante 1 hora. Se precipitó el compuesto de EVOH-trans-resveratrol dejando caer lentamente la solución caliente en un chorro de agua fresca. Se retira el exceso de agua del compuesto precipitado, se corta en trozos pequeños y se deja secar en la estufa de convección a 60°C durante 14 horas. Para la preparación de compuestos de EVOH con 5% caolinita y 1% de trans-resveratrol se disolvió EVOH con 32% de etileno, bajo reflujo, a 80°C en 170 mL de una solución 50% de isopropanol. Aparte, se disolvió el equivalente de 1% p/p de trans-resveratrol respecto a la masa seca total (polímero+ trans-resveratrol) en una dispersión caliente de caolinita en isopropanol al 50% v/v. Una vez disuelto el polímero, se añadió la dispersión con antioxidante caliente a la solución de EVOH, y se mantuvo la agitación magnética y calentamiento bajo reflujo durante 1 hora. La precipitación se ejecuta de manera similar a la ya indicada. Posteriormente se procedió a la preparación de películas de los nanocompuestos de EVOH utilizando una prensa. Las muestras se transformaron en planchas de aprox. 100 micras de espesor por moldeado en compresión en una prensa hidráulica, a 220°C y 2 MPa de presión durante 4 minutos. Las planchas de las muestras se enfrían lentamente dentro de la prensa por flujo de agua. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante por contacto de los films de EVOH obtenidos, utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron, por duplicado, porciones de 30 mg de cada film y se colocaron en tubos plásticos de 1.5 mL. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05 g/L de DPPH en metanol. La absorbancia a 517 nm de esta solución stock es de 1.4. Paralelamente se prepararon dos muestras controles sin film que contenían 1 mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la

## ES 2 352 626 A1

oscuridad y a 24°C durante 24 h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH: % Inhibición del DPPH = (Abs control - Abs muestra)/Abs control. Los films se exponen a luz artificial directa, a 24°C y 40% HR, y se evaluó el % de inhibición en el tiempo, en un plazo de 21 d. La Figura 8 muestra los porcentajes de inhibición de radical DPPH a tiempo cero y a los 21 días de exposición a condiciones de ensayo. La Tabla 3 muestra que luego de 21 días de exposición a las condiciones de ensayo la pérdida de capacidad antioxidante de los films es de un 7.7% (máximo). Por otra parte, los films de nanocompuesto que contienen caolinita muestran menor reducción de capacidad antioxidante con respecto a los films que no la contienen. Esto indica que la arcilla estabiliza al antioxidante incorporado en la matriz polimérica, lo que significa una ventaja adicional del uso de arcillas en los compuestos.

TABLA 3

<b>Films EVOH (casting)</b>	<b>% pérdida capacidad antioxidante (21 d, luz artificial, 24°C, 40% HR)</b>
EVOH + 1% resveratrol	7.70
EVOH + 5% caolinita +1% resveratrol	4.01

### Ejemplo 8

*Fabricación de compuestos de EVOH con 0.1-1% de resveratrol mediante extrusión, vía aditivación en polvo*

Se utilizó EVOH-32 (con 32 molar de etileno) como polímero base, y el método de aditivación del polímero consistió en añadir el antioxidante -resveratrol 97%- en polvo, previamente secado, al polímero fundido. Las condiciones de procesamiento se indican en la Tabla 4. De la misma manera de extruyo EVOH-32 aditivándolo con 1% de butilhidroxitolueno (BHT), para preparar un material control con un antioxidante comercial. Posteriormente se procedió a la preparación de películas utilizando una prensa de platos calientes. Las muestras se transformaron en planchas de aprox. 100 micras de espesor por moldeado en compresión en la prensa a 220°C y 2 MPa de presión durante 4 minutos. Las planchas de las muestras se refrigeraron con agua hasta temperatura ambiente. Posteriormente se determinó el efecto antioxidante por contacto de los films de EVOH obtenidos, utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron, por triplicado, porciones de 30 mg de cada film y se colocaron en tubos plásticos de 1.5 mL. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05 g/L de DPPH en metanol. La absorbancia a 517 nm de esta solución stock es de 1.2, aproximadamente. Paralelamente se prepararon tres muestras controles sin film que contenían 1 mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad y a 24°C durante 24 h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH: % Inhibición del DPPH = (Abs control - Abs muestra)/Abs control. La Tabla 5 muestra las absorbancias obtenidas en cada caso y las desviaciones asociadas a las medidas. La Figura 9 muestra que los films de EVOH aditivados en polvo con 0.1 a 1% de resveratrol tienen capacidad AO entre 18.8 y 85.4% (respecto a viraje de DPPH), y que el EVOH aditivado con 1% de resveratrol tienen capacidad antioxidante superior al film aditivado con 1% de BHT.

TABLA 4

Temperatura (°C)	220.0
Velocidad husillos (rpm)	290.0
Tasa de producción (Kg/h)	9.1

# ES 2 352 626 A1

TABLA 5

	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Aprom</b>	<b>Desvest</b>	<b>% Inhibición promedio</b>
<b>EVOH</b>	1.197	1.243	1.151	1.197	0.046	4.189
<b>EVOH+0.1% t-resveratrol</b>	1.014	0.95	1.017	0.994	0.038	18.837
<b>EVOH+0.5% t-resveratrol</b>	0.675	0.618	0.614	0.636	0.034	45.971
<b>EVOH+1% t-resveratrol</b>	0.182	0.187	0.18	0.183	0.004	85.432
<b>EVOH+ 1% BHT</b>	0.246	0.303	0.3	0.283	0.032	80.309
<b>CONTROL</b>	1.216	1.266	1.266	1.249	0.029	2.668

## Ejemplo 9

### 35 *Fabricación de compuestos de LDPE con 1% de t-resveratrol mediante extrusión, vía aditivación en líquido*

Se utilizó polietileno de baja densidad (LDPE) y resveratrol 97%. El método de aditivación del polímero consistió en añadir una solución sobresaturada de t-resveratrol en isopropanol a la masa de polímero fundido. Las condiciones de extrusión se presentan en la Tabla 6.

40 Este procedimiento permitió preparar compuestos de LDPE con 1% de t-resveratrol. Posteriormente se procedió a la preparación de películas utilizando la prensa de platos calientes. Las muestras se transformaron en planchas de aprox. 100 micras de espesor por moldeado en compresión en la prensa a 200°C y 2 MPa de presión durante 4 minutos. Las planchas de las muestras se refrigeraron lentamente por medio de un flujo de agua hasta temperatura ambiente.

45 Posteriormente se determinó el efecto antioxidante por contacto de los films de LDPE obtenidos, utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picirilhidracilo). Para ello se pesaron, por triplicado, porciones de 30 mg de cada film y se colocaron en tubos plásticos de 1.5 mL. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05 g/L de DPPH en metanol. La absorbancia a 517 nm de esta solución stock es de 1.2, aproximadamente. Paralelamente se prepararon tres muestras controles sin film que contenían 1 mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad y a 24°C durante 24 h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH: % Inhibición del DPPH = (Abs control - Abs muestra)/Abs control. La Tabla 7 muestra las absorbancias obtenidas en cada caso y las desviaciones asociadas a las medidas.

55 La Figura 10 muestra que el film de LDPE aditivado con 1% de t-resveratrol vía líquida tiene un 88% de capacidad antioxidante (respecto a viraje de DPPH), claramente superior al film de LDPE sin aditivar.

TABLA 6

60	Temperatura (°C)	220.0
	Velocidad husillos (rpm)	300.0
65	Tasa de producción (Kg/h)	10.0

ES 2 352 626 A1

TABLA 7

	<b>Abs 1</b>	<b>Abs 2</b>	<b>Abs 3</b>	<b>Aprom</b>	<b>Desvest</b>	<b>% Inhibición promedio</b>
<b>LDPE</b>	1.111	1.15	1.111	1.124	0.023	11.073
<b>LDPE+1% t- resveratrol</b>	0.149	0.14	0.165	0.151	0.013	88.074
<b>CONTROL</b>	1.117	1.115	1.116	1.116	0.001	10.592



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Material compuesto que comprende:
- a. una matriz polimérica o plástica,
  - b. al menos un agente antioxidante.
- 10 2. Material compuesto según la reivindicación 1 donde la matriz polimérica o plástica se selecciona entre termo-plásticos, termoestables, elastómeros, derivados de biomasa y materiales biodegradables o mezclas de los mismos.
- 15 3. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2 donde la matriz está en una proporción de entre 5% hasta 99,99% en peso.
4. Material compuesto según la reivindicación 3 donde la matriz está en una proporción de entre 20% y 99,99% en peso.
- 20 5. Material compuesto según la reivindicación 4 donde la matriz está en una proporción de entre 90% y 99,99% en peso.
6. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 que además comprende un nanoaditivo que se selecciona entre silicatos laminares, hidróxidos dobles, materiales amorfos o mezclas de los mismos.
- 25 7. Material compuesto según la reivindicación 6 donde el nanoaditivo es un silicato laminar que se selecciona entre arcillas minerales de tipo bentonita, vermiculita o caolinita.
8. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 donde el agente antioxidante se selecciona entre componentes de aceites vegetales esenciales, vitaminas y cofactores, carotenoides y terpenoides, flavonoles, flavononas, flavanoles, estilbenoides, fitoestrógenos tipo isoflavona, antocianinas, ácidos fenólicos y sus ésteres, o mezclas de los mismos.
- 30 9. Material compuesto según la reivindicación 8 donde el agente oxidante se selecciona entre eugenol,  $\alpha$ -tocoferol o trans-resveratrol.
- 35 10. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 donde el agente antioxidante está en una proporción de entre 0,01% hasta un 80%.
- 40 11. Material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 que además comprende al menos un agente activo o biactivo que se selecciona entre compuestos con propiedades de barrera a la radiación electromagnética, compuestos con propiedades de resistencia al fuego, sales metálicas orgánicas o inorgánicas antimicrobianas y/o sequestradoras de oxígeno o compuestos de bajo peso molecular que se seccionan entre etanol, etileno, extractos de plantas, quitosano, plata, hierro y sales de hierro, aceites esenciales, péptidos antimicrobianos, vitaminas, fármacos, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos, simbióticos, probióticos o prebióticos.
- 45 12. Procedimiento de obtención de un material compuesto según las reivindicaciones 1 a 11 que comprende las siguientes etapas:
- a. Disminución del tamaño de partícula del nanoaditivo mediante métodos mecánicos.
  - 50 b. Separación de las partículas obtenidas en a) con un tamaño de entre 0,1 a 100 micras mediante filtración por vía seca o húmeda
  - c. Pre-tratamiento del material obtenido en la etapa b mediante:

55
    - el uso de precursores del tipo expansor o
    - el intercalado de sustancias orgánicas, inorgánicas o híbridas o
    - 60 • el uso de precursores del tipo expansor y el intercalado de sustancias orgánicas, inorgánicas o híbridas.
  - d. Adición de al menos un agente antioxidante.
  - e. Añadir el material obtenido en la etapa anterior a una matriz polimérica o plástica.
- 65 13. Procedimiento de obtención según la reivindicación 12 que además comprende un paso de eliminación de la materia orgánica del material obtenido en a) por medio de técnicas de decantación, recogida de sobrenadante o por reacción química con sustancias oxidantes.

## ES 2 352 626 A1

14. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 12 ó 13 que además comprende un paso de eliminación de los óxidos cristalinos y partículas duras no sujetas a modificación del material obtenido en a) mediante procesos de centrifugación y/o gravimétricos en disolución o por turbo-secadores.

5 15. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14 donde los precursores del tipo expansor usados en la etapa c) se seleccionan entre DMSO, alcoholes, acetatos, agua o mezclas de los mismos.

10 16. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15 donde las sustancias inorgánicas, orgánicas o híbridas intercalados en las arcillas laminares en la etapa c) se seleccionan entre polivinilalcohol (PVOH), etilen-vinilalcohol (EVOH), biopolímeros, sales de amonio cuaternario, quitosano o combinaciones de los mismos.

17. Procedimiento de obtención según la reivindicación 16 donde la sustancia intercalada en las arcillas laminares en la etapa c) es bromuro de hexadeciltrimetilamonio.

15 18. Procedimiento de obtención según cualquiera de las reivindicaciones 12 a 17 donde el agente oxidante usado en la etapa d) se selecciona entre componentes de aceites vegetales esenciales, vitaminas y cofactores, carotenoides y terpenoides, flavonoles, flavononas, flavanoles, estilbenoides, fitoestrógenos, antocianinas, ácidos fenólicos y sus ésteres, o mezclas de los mismos.

20 19. Uso de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de envases.

20. Uso de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como recubrimientos de equipos médicos o para la fabricación productos médico-quirúrgicos.

25 21. Uso de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para encapsular y mantener inalterados principios activos o fármacos de liberación controlada.

30 22. Uso de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 como barrera a disolventes y productos orgánicos.

30 23. Uso de un material compuesto según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11 para la fabricación de biopolímeros.

35

40

45

50

55

60

65

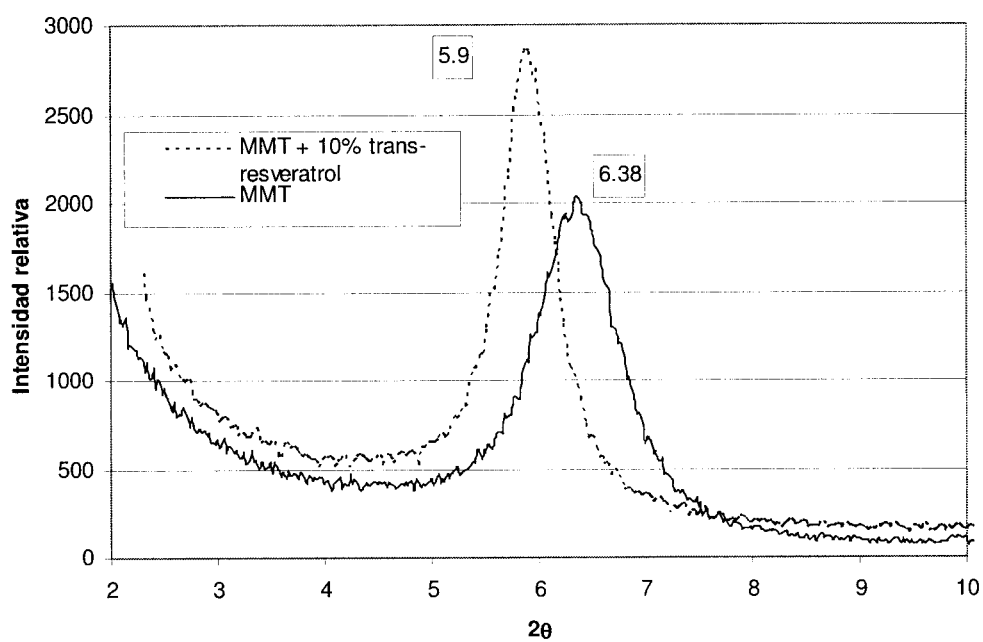


FIG. 1

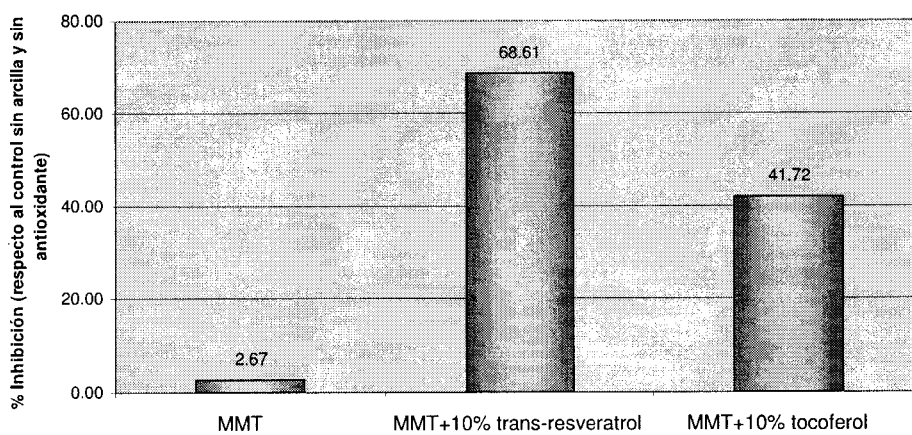


FIG. 2

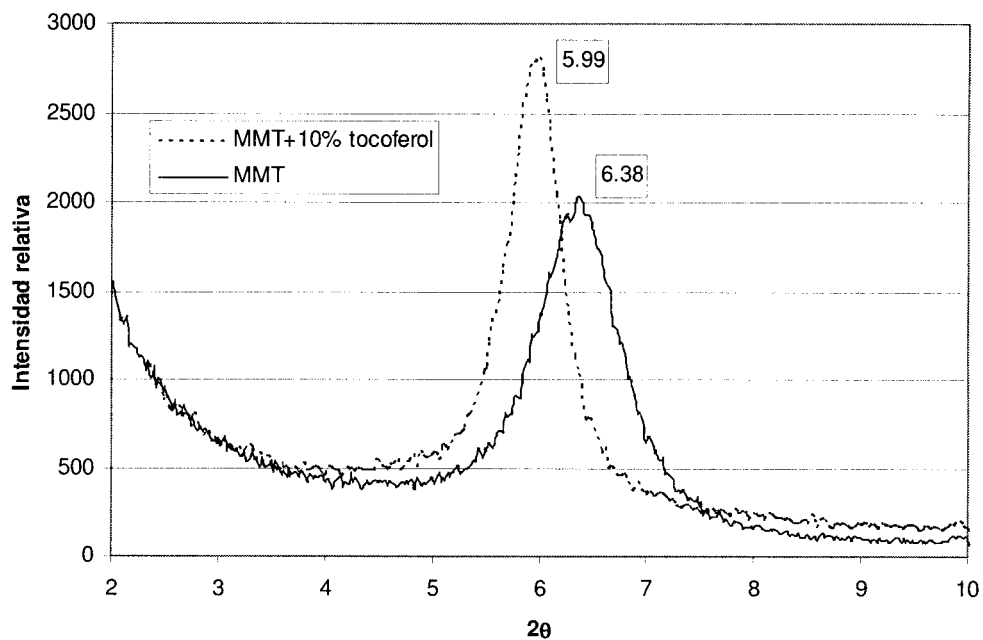


FIG. 3

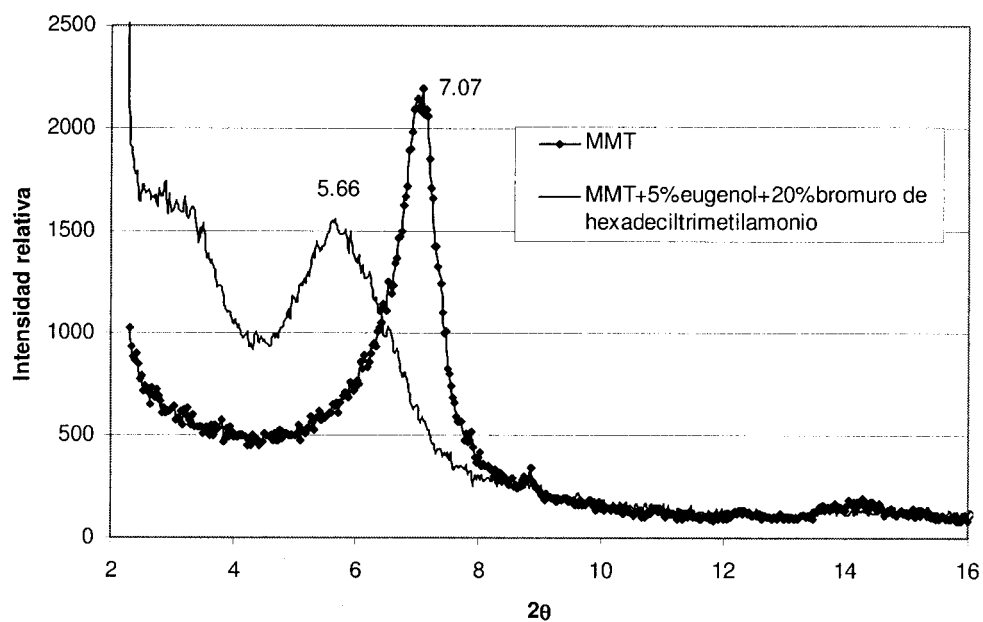


FIG. 4

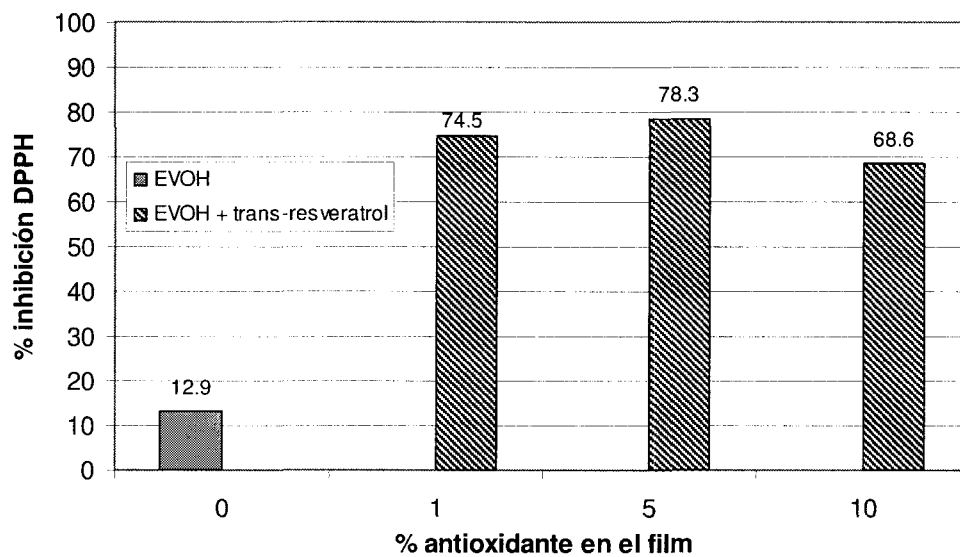


FIG. 5

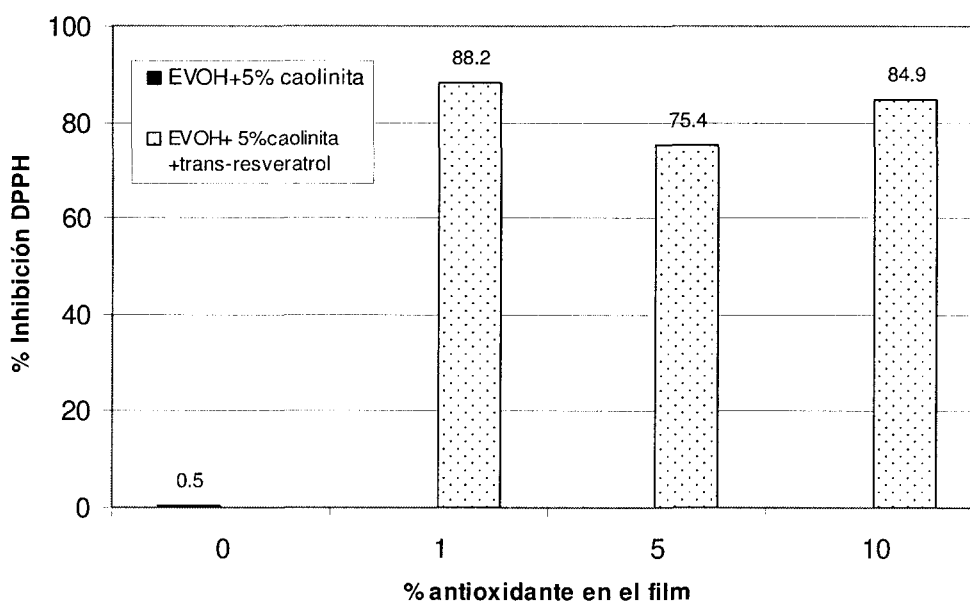


FIG. 6

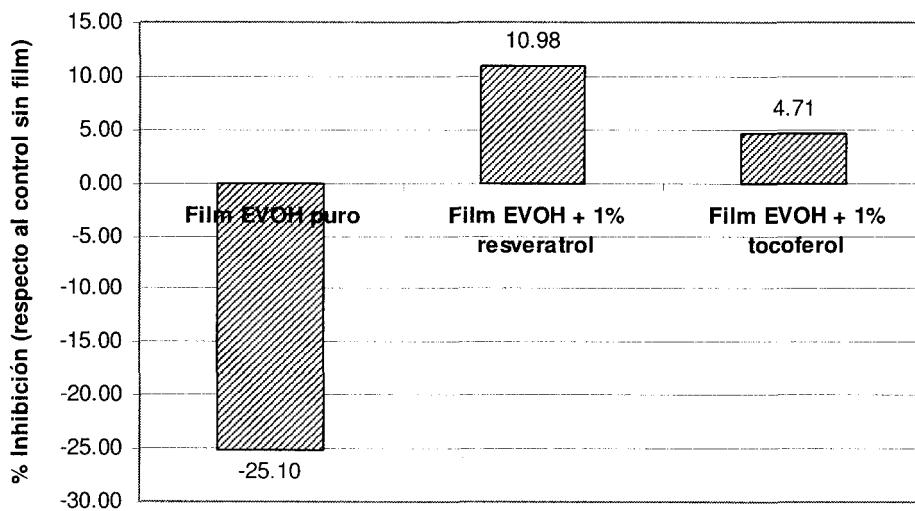


FIG. 7

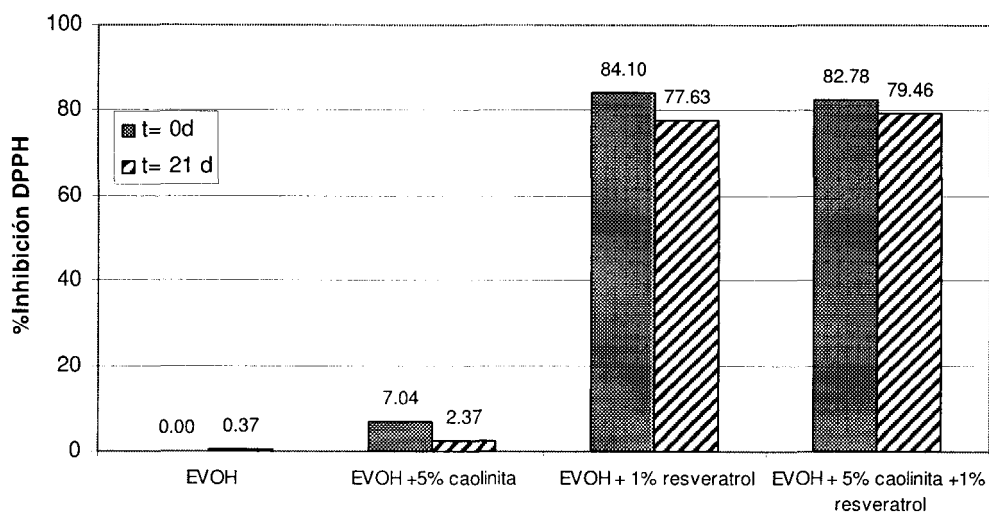


FIG. 8

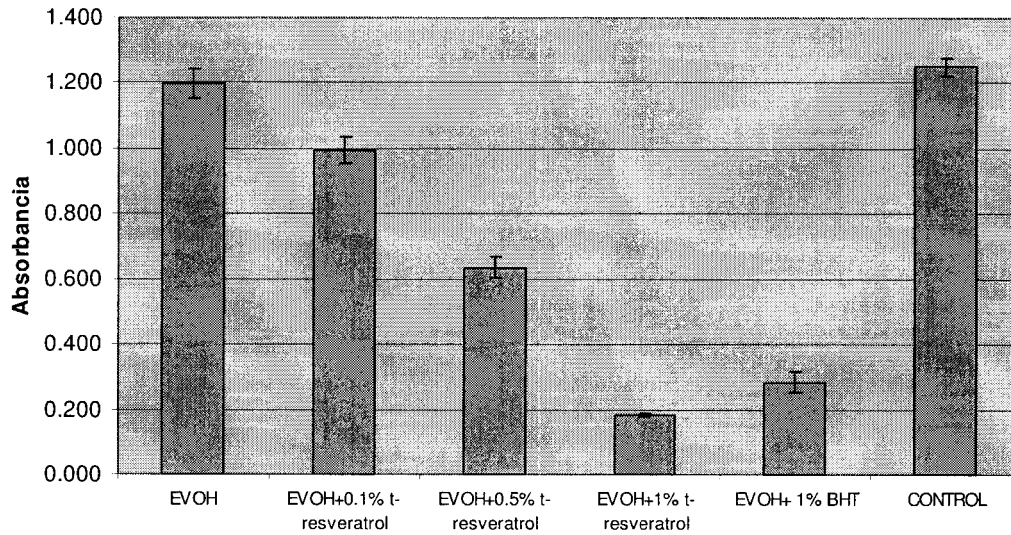


FIG. 9

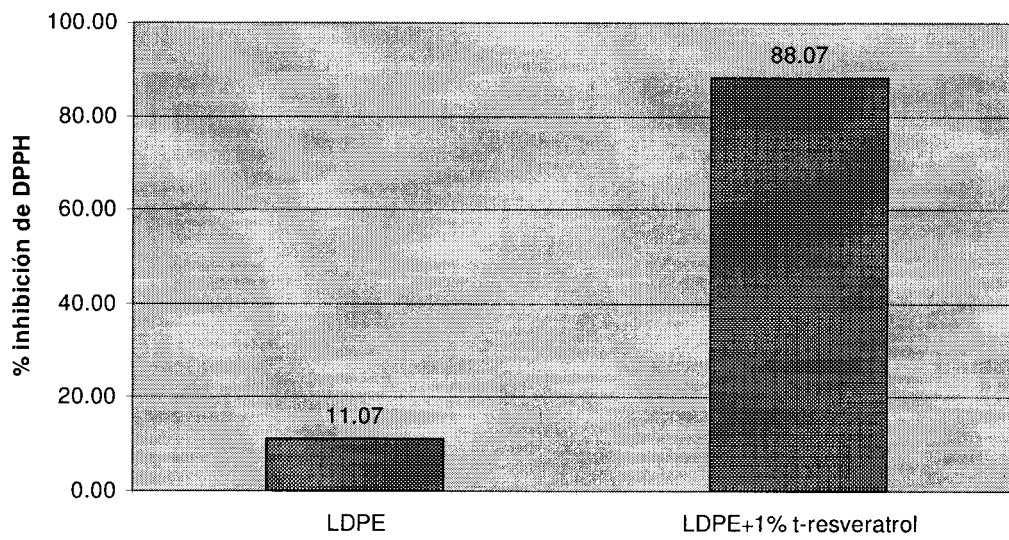


FIG. 10



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②① N.º solicitud:200930353

②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.06.2009

③② Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	ES 2320617 A1 (NANOBIOMATTERS S L) 25.05.2009, página 2, líneas 14-28; página 3, líneas 19-25; página 4, líneas 11-24; página 6, líneas 30-67; página 7, líneas 1-50; reivindicaciones 1-5,11,12,15.	1-23
X	US 2002106413 A1 (HERBS et al.) 08.08.2002, columna 2, líneas 1-35; columna 3, líneas 54-67; columna 4, líneas 19-21; columna 16, líneas 61-67; reivindicaciones 1-7.	1-5,8-10,19
X	EP 0979607 A1 (MAEDA NOBUSHIGE et al.) 16.02.2000, párrafos [0018]-[0027],[0034].	1-6,11,19
X	US 6358517 B1 (PILLAI et al.) 19.03.2002, columna 2, líneas 60-65; columna 3, líneas 17-55; columna 4, líneas 37-43.	1-3,9,10

#### 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  
10.01.2011

Examinador  
V. Balmaseda Valencia

Página  
1/4



## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08K3/34** (01.01.2006)

**C08K7/26** (01.01.2006)

**C08K9/04** (01.01.2006)

**C01B33/44** (01.01.2006)

**C08J7/00** (01.01.2006)

**B82Y30/00** (01.01.2011)

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

C08K, C01B, C08J, B82Y

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, XPEP,NPL, CAPLUS

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 10.01.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-23	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-23	<b>NO</b>

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

**Base de la Opinión.-**

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

**1. Documentos considerados.-**

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

Documento	Número Publicación o Identificación	Fecha Publicación
D01	ES 2320617 A1 (NANOBIOMATTERS S L)	25.05.2009
D02	US 2002106413 A1 (HERBS et al.)	08.08.2002
D03	EP 0979607 A1 (MAEDA NOBUSHIGE et al.)	16.02.2000
D04	US 6358517 B1 (PILLAI et al.)	19.03.2002

**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 presente invención es un material compuesto que comprende una matriz polimérica y al menos un agente oxidante, su procedimiento de obtención y sus distintos usos.

El documento D01 describe un material nanocompuesto que comprende una matriz plástica (PVOH,EVOH y derivados de la misma familia y/o biopolímeros), un agente oxidante (del tipo aceites esenciales, vitaminas, etc. en un contenido inferior al 80%), un nanoaditivo del tipo vermiculita o caolinita y un agente activo o bioactivo (extractos de plantas, fármacos, enzimas, o compuestos de calcio biodisponibles). Dicho material se obtiene por un procedimiento que comprende la disminución del tamaño del nanoaditivo, la separación de las partículas obtenidas, el pretratamiento de las mismas (mediante el uso de precursores, intercalado de sustancias orgánicas, o precursores del tipo expansores), la adición de un agente antioxidante y, finalmente, la adición del material resultante a una matriz polimérica. El material nanocompuesto así obtenido se usa para la fabricación de envases, para aplicaciones biomédicas y farmacéuticas para liberar principios activos y para el uso de biopolímeros (página 2, líneas 14 - 28; página 3, líneas 19 - 25; página 4, líneas 11 - 24; página 6, líneas 30 - 67; página 7, líneas 1 - 50; reivindicaciones 1-5, 11,12, 15).

El documento D02, relativo a un material antimicrobiano, describe un material compuesto que comprende una matriz plástica en una proporción del 95% al 99% en peso (polietileno, polipropileno, ABS,..), al menos un agente antioxidante (entre otros alfa-tocoferol) (columna 2, líneas 1 - 35; columna 3, líneas 54 - 67; columna 4, líneas 19 - 21; columna 16, líneas 61 - 67; reivindicaciones 1-7).

El documento D03 divulga un material compuesto que comprende un matriz polimérica en una proporción del 20% al 97.5% en peso, al menos un agente antioxidante y un nanoaditivo inorgánico (basado en dolomita) que le confiere propiedades antibacterianas. Dicho material presenta entre otros usos el de la fabricación de envases (párrafos [0018] - [0027], [0034]).

El documento D04 describe una composición cosmética que comprende una matriz polimérica (polidimetilsiloxano o polidimetilfenilsiloxano) como vehículo, un nanoaditivo inorgánico (tiza, talco, caolinita, arcillas esmectitas, etc.) y resveratrol como agente antioxidante en combinación con compuestos retinoides como agentes activos (columna 2, líneas 60 - 65; columna 3, líneas 17 - 55; columna 4, líneas 37 - 43).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-23 son conocidas de los documentos D01-D04. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva (Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.).