



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 374 900**

21 Número de solicitud: 201031247

51 Int. Cl.:

**B65D 81/24** (2006.01)

**B32B 27/08** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

**B82Y 30/00** (2011.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación: **11.08.2010**

43 Fecha de publicación de la solicitud: **23.02.2012**

43 Fecha de publicación del folleto de la solicitud:  
**23.02.2012**

71 Solicitante/s: **NANOBIOMATTERS RESEARCH & DEVELOPMENT, S.L.**  
**Parque Tecnológico**  
**c/ Louis Pasteur, 11 - Nave 6**  
**46980 Paterna, Valencia, ES**

72 Inventor/es: **Lagaron Cabello, José María y**  
**Núñez Calzado, Eugenia**

74 Agente: **Pons Ariño, Ángel**

54 Título: **Uso de nanocompuestos de polímeros sensibles a la humedad para la fabricación de objetos y envases con mayor resistencia a la humedad.**

57 Resumen:

Uso de nanocompuestos de polímeros sensibles a la humedad para la fabricación de objetos y envases con mayor resistencia a la humedad.

La presente invención se refiere al uso de materiales nanocompuestos basados en polímeros sensibles a la humedad y nanoarcillas laminares para la fabricación de artículos plásticos y envases cuyas propiedades de sorción de agua y de barrera a gases y vapores presentan un comportamiento sorprendente, que hacen que la sorción de agua se reduzca con la humedad relativa y que el efecto barrera se incremente con la humedad relativa, lo que los hace aptos en aplicaciones de envasado y en general en aplicaciones que requieran de mayor resistencia a la humedad.

## DESCRIPCIÓN

Uso de nanocompuestos de polímeros sensibles a la humedad para la fabricación de objetos y envases con mayor resistencia a la humedad.

La presente invención se refiere al uso de materiales nanocompuestos basados en polímeros sensibles a la humedad y nanoarcillas laminares para la fabricación de envases y materiales cuyas propiedades de sorción de agua y de barrera a gases y vapores presentan un comportamiento sorprendente, que hacen que la sorción de agua se reduzca con la humedad relativa y que el efecto barrera se incremente con la humedad relativa y que los hace únicos y de gran interés en aplicaciones de envasado y en general en aplicaciones que requieran de mayor resistencia a la humedad.

**Antecedentes de la invención**

En los últimos años, se ha invertido un gran esfuerzo en la investigación de los nanomateriales y en particular de los nanocompuestos. Los nanocompuestos son polímeros reforzados con un relleno de tamaño nanoscópico (es decir, de unas dimensiones que son en al menos una dirección del orden de un nanómetro hasta decenas de nanómetros). La dispersión mediante exfoliación e/ y intercalación de este tipo de partículas inorgánicas en una matriz polimérica permite conseguir una serie de propiedades nuevas no compartidas por materiales convencionales tales como micro-compuestos.

Los nanocompuestos se forman mediante la separación de las láminas por diferentes procesos que dan lugar a estructuras intercaladas o exfoliadas. Los términos exfoliación e intercalación de nanocompuestos aparecen descritos en las patentes US6384121B1, WO0069957, US5844032, US6228903B1, US2005/0027040A1, WO9304118A1. En estas estructuras se consigue que las cadenas poliméricas se inserten entre las capas de nanocargas o que lleguen incluso a dispersar completamente las láminas de arcilla inicial entre las cadenas de polímero, incrementando las características mecánicas y de barrera.

En los últimos años han aparecido desarrollos en la literatura de nanocompuestos de materiales híbridos orgánico-inorgánico enfocados a la síntesis de estos o a una aplicación específica de los mismos (referencias anteriores). Este alto interés deriva de las propiedades únicas de estos compuestos que a menudo están relacionadas con el papel fundamental que juegan las fuerzas interfaciales y la química de superficie conforme disminuye el tamaño de la fase dispersada hasta llegar a escalas nanométricas. Las propiedades mecánicas, adhesivas, cohesivas, eléctricas, ópticas, fotoquímicas, catalíticas y magnéticas de estos materiales híbridos son frecuentemente un resultado de la combinación sinérgica de las propiedades que por separado presentan los constituyentes. Mediante interpenetración, inclusión o dispersión de un componente inorgánico en un polímero orgánico se puede conseguir que éste presente una mayor tenacidad, elasticidad, baja energía superficial, mayor dureza, resistencia química, resistencia a la radiación y al calor así como la inclusión de grupos funcionales o catalíticos. En este tipo de materiales las interacciones hidrofílica-hidrofóbica, covalentes o de coordinación que se puedan establecer permiten la estabilización de fases incompatibles con una elevada área interfacial. En este punto es importante diferenciar entre sistemas huésped-receptor, como por ejemplo las estructuras intercaladas donde cada componente altera la estructura del otro, o por otro lado podemos hablar de auténticos nanocompuestos donde el tamaño de la fase dispersada o nanofiller o nanocargas es tal que cada componente retiene su estructura específica y propiedades aunque con importantes propiedades derivadas del pequeño tamaño y gran interfase.

La definición de un material híbrido es por todo ello bastante amplia y va desde redes poliméricas mono-fase donde la composición híbrida hace referencia a la presencia de sustituyentes o grupos funcionales de distinta naturaleza respecto al componente principal, hasta superestructuras huésped-receptor o autoensambladas.

A pesar de que hay invenciones previas que hacen uso de modificaciones específicas sobre arcillas para generar nanocompuestos como en la patente US6384121B1, incluso mediante rutas por mezclado en fundido, estas proponen modificadores basados principalmente en sales de amonio cuaternarios de las que penden diversos hidrocarburos que en muchos casos no son sustancias permitidas para contacto alimentario y que por otro lado no conducen a una buena compatibilidad con muchas familias de polímeros o reaccionan durante el procesado. En los ejemplos en los que los nanocompuestos se han propuesto para incrementar las propiedades barrera las mejoras propuestas no se describen (referencia EP 0 780 340 B1). También en general se encuentra que la mayor parte de nanocompuestos se desarrollan para incrementar la rigidez de las matrices, sin embargo en muchos materiales biodegradables es más importante plastificar el material dado que son en general materiales excesivamente rígidos que necesitan de plastificantes en muchas aplicaciones. En general es también de gran interés el poder disponer de nanomateriales que pueden ser de utilidad en aplicaciones biomédicas y farmacéuticas por ser biocompatibles y biodegradables, mejoren las propiedades de la matriz y poder diseñarlos para controlar la liberación de sustancias activas en aplicaciones por ejemplo de envasado activo y bioactivas que liberen sustancias funcionales en alimentos y en aplicaciones biomédicas y farmacéuticas. Por esta razón, existe una necesidad de encontrar procesos de fabricación de nanocompuestos mejorados que abaraten costes, tiempos de producción de los mismos, que mejoren las propiedades sin perjudicar la calidad del producto final y que permitan optimizar su uso para diversas matrices y aplicaciones.

En una solicitud de patente anterior, WO 2007/074184, se describe una invención que proporciona una nueva ruta de fabricación de nanocompuestos que da lugar a un producto final con las propiedades barrera a gases y vapores mejoradas, con carácter biodegradable y bien con propiedades antimicrobianas o con capacidad de liberación contro-

lada de sustancias activas o bioactivas tales como agentes antimicrobianos, antioxidantes, etileno, etanol, fármacos, compuestos de calcio biodisponibles y mezclas de estos. Asimismo, permite una rigidización o plastificación de la matriz dependiendo de la formulación y además hace uso de sustancias permitidas para el contacto alimentario y/o de sustancias aprobadas para uso biomédico y farmacéutico, mejorando de esta manera la calidad del producto final y ofreciendo nuevas propiedades y mejoras sobre el estado previo de conocimiento y solucionando los problemas descritos en el estado de la técnica.

### Descripción de la invención

En la presente invención se describe la formulación de nanocompuestos de polímeros sensibles a la humedad tales como el polialcohol de vinilo (PVOH), los copolímeros de etileno y alcohol vínlico (EVOH), las poliamidas y biopolímeros conteniendo filosilicatos laminares tales como la nanoarcilla caolinita, cuya particularidad es que la barrera mejorada que presentan se incrementa a medida que lo hace la humedad relativa y por tanto tienen gran interés en aplicaciones de resistencia a la humedad y particularmente en envasados a alta humedad tales como durante la esterilización con calor húmedo de productos envasados. Adicionalmente, los polímeros sensibles a la humedad reforzados con las nanoarcillas obtenidas según este procedimiento presentan una menor plastificación, o sea una menor reducción en sus propiedades por efecto de sorción de agua.

Por “sorción” en la presente invención se entiende cualquier proceso de adsorción o absorción.

La presente invención proporciona el uso de un material nanocompuesto formado por polímeros sensibles a la humedad que comprenden filosilicatos laminares para la fabricación de envases que poseen propiedades de barrera a gases crecientes con la humedad y menor sorción de agua y por tanto son más resistentes frente a la humedad.

Por “material nanocompuesto” se entiende en la presente invención por materiales formados por dos o más componentes distinguibles entre sí, donde al menos uno de los componentes tiene una dimensión del orden de nanómetros, estos materiales nanocompuestos poseen propiedades que se obtienen de las combinaciones de sus componentes, siendo superiores a la de los materiales que los forman por separado.

En un primer aspecto, la presente invención se refiere al uso de un material nanocompuesto formado por polímeros que comprenden filosilicatos laminares con un tamaño de partícula de entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ , para la fabricación de artículos plásticos con mayor resistencia a la humedad.

En una realización preferida, el filosilicato laminar se selecciona de la lista que comprende caolinita, montmorillonita, pirofilita, bentonita, esmectita, hectorita, sepiolita, saponita, laponita, halloisita, vermiculita, mica, clorita, illita y cualquiera de sus mezclas. En una realización más preferida, el filosilicato laminar es caolinita.

Los polímeros empleados en el material nanocompuesto pueden ser aquellos que sean sensibles a la humedad, para que de esta forma se vean mejoradas sus propiedades físicas, fundamentalmente las propiedades barreras de dichos polímeros. Por lo que, en otra realización preferida, el polímero se selecciona de la lista que comprende polialcohol de vinilo, los copolímeros de etileno y alcohol vínlico y derivados, poliamidas, proteínas, polisacáridos, lípidos y biopolímeros en general y mezclas de los mismos. En una realización más preferida, el polímero se selecciona entre polialcohol de vinilo (PVOH) y los copolímeros de etileno y alcohol vínlico (EVOH).

Se entiende por “copolímero” en la presente invención a una macromolécula compuesta por dos o más unidades repetitivas distintas, denominadas monómeros, que se pueden unir de diferentes formas por medio de enlaces químicos. Los monómeros que forman el copolímero pueden distribuirse de forma aleatoria o periódica a lo largo de la macromolécula.

Preferiblemente el artículo plástico es un objeto monocapa o multicapa, más preferiblemente dicho objeto es un envase, y aún más preferiblemente el envase se procesa bien sólo o con su contenido mediante esterilización con calor húmedo.

El material nanocompuesto que se emplea para fabricar los envases y otros objetos que precisen de resistencia a la humedad se obtienen por el procedimiento descrito en la solicitud de patente internacional WO2007/074184 y en la solicitud de patente española P2010030215; mediante dicho procedimiento se obtienen materiales con unas propiedades de barrera a gases que se incrementan con el aumento de humedad ambiental y que presentan una menor sorción de agua a humedades relativas elevadas. Dicho procedimiento comprende principalmente las siguientes etapas:

- 1) Disminución del tamaño de las partículas laminares mediante acción mecánica y posterior proceso de filtrado en vibrotamiz hasta un intervalo comprendido entre 0,1 a 100 micras, y según una realización preferida de la presente invención la disminución consigue un tamaño de partícula por debajo de 25 micras. Posteriormente al proceso de filtrado se elimina la materia orgánica por decantación, recogida de sobrenadante o por reacción química con sustancias oxidantes tales como peróxidos, y finalmente se eliminan los óxidos cristalinos y partículas duras no sujetas a modificación bien mediante procesos de centrifugación y/o gravimétricos en disolución o mediante turbo-secadores. Los finos laminares así obtenidos se consideran como el producto de partida de la presente invención.

2) En una etapa posterior los finos laminares se intercalan en base acuosa o con solventes polares que además pueden contener o no agentes suspensionantes o desfloculantes, con los polímeros sensibles a la humedad. Según una realización preferida de la presente invención, los polímeros pueden ser PVOH, EVOH y derivados de la misma familia, poliamidas incluyendo alifáticas y aromáticas y biopolímeros tales como péptidos, proteínas naturales o sintéticas obtenidas vía química o modificación genética de microorganismos o plantas, polisacáridos naturales o sintéticos vía química o modificación genética de microorganismos o plantas, polipéptidos, ácidos nucleicos y polímeros de ácidos nucleicos sintéticos obtenidos vía química o por modificación genética de microorganismos o plantas, lípidos naturales o sintéticos y poliésteres biodegradables tales como el ácido poliláctico, poliláctico-glicólico, ácido adípico y derivados y los polidroxialcanoatos, preferiblemente polidroxibutirato y sus copolímeros con valeriatos y mezclas de estos. Cuando el polímero 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%. Según otra realización preferida de la presente invención, 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 de los polisacáridos sintéticos y naturales (vegetal o animal) tales como celulosa y derivados, carragenatos y derivados, alginatos, pullulan, 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 (zein), 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 intercalación se acelerará mediante el uso de temperatura, un homogenizador de régimen turbulento, ultrasonidos, presión o mezcla de los anteriores.

3) En otra etapa de la presente invención, la resultante de las etapas anteriores, se precipita por evaporación utilizando metodologías de secado tales 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 un "masterbatch" o lo que es lo mismo un polímero con concentrado de aditivo, el cual se tritura para dar lugar a un producto particulado por molienda y/o se procesa mediante cualquier metodología de procesado de plásticos para obtener granza en estado sólido. En este mismo sentido, se utiliza directamente el "masterbatch" para la obtención de un producto final (tal y como se describe en la etapa 4) mediante cualquier proceso de fabricación relacionado con la industria del procesado de plásticos como la extrusión, inyección, soplado, moldeo por compresión, moldeo por transferencia de resina, calandrado, choque térmico, mezclado interno ultrasonidos, laminación, termoconformado, coextrusión, coinyección y mezcla de estos, o se utiliza como aditivo diluido en la misma o en otra matriz plástica (incluyendo los biopolímeros y materiales biomédicos citados) en una ruta convencional de procesado de plásticos tales como las mencionadas con anterioridad.

Se puede añadir directamente el resultante de cualquiera de las etapas anteriores, esto es bien los finos laminares o bien los finos laminares intercalados con polímeros, en estado líquido a una matriz constituida por los mismos u otros polímeros sensibles a la humedad. En este caso se añaden a la matriz polimérica durante su procesado utilizando cualquier método de fabricación relacionado con la industria del procesado de plásticos 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. Típicamente, se añade a un proceso de extrusión, seguido de un proceso de granceado del cual se obtiene un "masterbatch", o sea un enriquecido en el aditivo laminar, o bien en la concentración final deseada. El polímero puede contener todo tipo de aditivos típicamente añadidos a plásticos para mejorar su procesado o sus propiedades.

4) Finalmente, siempre se obtienen artículos tales como envases plásticos en los que la capa del nanocompuesto (polímero sensible a la humedad + aditivo laminar) se encuentra formando parte de la constitución del artículo bien como monocapa o dentro de una multicapa y que se pueden obtener por cualquier método de obtención de objetos plásticos, incluyendo extrusión monocapa o multicapas, laminado, soplado, inyección soplado, termoconformado, etc. En los multicapas, típicamente se utilizan adhesivos entre las capas para cohesionar la estructuras y las capas externas están hechas de materiales barrera al agua y termosellables, típicamente poliolefinas tales como polipropileno y politereftalato de etileno.

Los artículos plásticos y en concreto, de los envases obtenidos a partir de nanocompuestos de arcillas laminares (filosilicatos) y polímeros, los cuales pueden ser sensibles a la humedad, son idóneos para membranas de separación y para la conservación de varios tipos de productos sensibles a la permeación de gases y vapores. Estos productos pueden ser, sin limitarse a, productos alimentarios de origen vegetal o animal, fármacos y/o principios activos en formas sólidas, material quirúrgico o de uso biomédico, productos de higiene personal y de uso doméstico, líquidas o en suspensión, productos fitosanitarios y agrícolas, detergentes y productos de limpieza, reactivos y muestras de

laboratorio y, en general, cualquier producto que requiera para su conservación incrementar su impermeabilidad a gases y vapores en presencia de humedad. También estos materiales son muy adecuados para la conservación de productos que requieran de procesos de esterilización en condiciones de humedad elevada y presión de vapor tales como durante procesos de esterilización con calor húmedo en autoclave. Por lo que en una realización preferida los productos envasados están esterilizados por calor húmedo.

Además, dado que los polímeros sensibles a la humedad merman sus propiedades en presencia de ésta, es deseable para su implementación bien en exposición directa al medioambiente o al producto y bien como monocapa o formando parte de multicapas o mezclas en muchas aplicaciones, mantener o minimizar la pérdida de propiedades a humedades relativas elevadas. Es por eso una aplicación muy importante de estos nanocompuestos el formar parte de objetos nuevos o que mejore los existentes, que sean más resistentes a la humedad en, por ejemplo, aplicaciones ingenieriles, en construcción, automoción, aeroespaciales, electrónica, etc..

Según el procedimiento descrito en la presente invención, los nanocompuestos de arcillas laminares y polímeros sensibles a la humedad, se aplican de manera genérica para obtener objetos plásticos de polímeros sensibles a la humedad con mayor resistencia a humedades relativas elevadas.

En una realización preferida el artículo plástico comprende tres capas, y la capa intermedia está formada por el material nanocompuesto descrito anteriormente. Y en una realización más preferida entre las capas se utiliza una capa adhesiva conocida por cualquier experto en la materia. A su vez, y de forma independiente, en una realización más preferida las dos capas externas están formadas por polímeros barrera al agua y termosellables, los cuales en una realización aún más preferida los polímeros se seleccionan de entre poliolefinas, poliésteres (incluyendo biopoliésteres) o cualquiera de sus combinaciones, donde las poliolefinas se pueden seleccionar de entre las familias de polipropilenos, y los poliésteres se pueden seleccionar de entre politereftalato de etileno, ácido poliláctico o polihidroxialcanoatos.

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. El siguiente ejemplo se proporciona a modo de ilustración, y no se pretende que sea limitativo de la presente invención.

#### Ejemplo

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores, que pone de manifiesto la especificidad y efectividad del material nanocompuesto para la fabricación de artículos plásticos con mayor resistencia a la humedad.

#### *Nanocompuestos de EVOH29 con alta barrera a oxígeno y menor sorción de agua a alta humedad*

En este ejemplo el proceso de modificación consta de un primer paso en el que se obtiene una suspensión acuosa al 25% de contenido en sólidos de los finos purificados de arcilla caolinita, siendo el D50 de las partículas de arcilla 0,9 micras.

La suspensión de arcilla fue aditivada en una extrusora de doble husillo a una matriz de EVOH29 (29% molar de etileno). Las condiciones de procesado fueron 230°C, 290 rpm y un caudal de 8 kg/h. El contenido final de arcilla en el masterbatch fue del 9%.

A partir del “masterbatch” así obtenido se obtuvieron películas tricapa con capas externas de polipropileno y capa central de EVOH29. El masterbatch de EVOH29/arcilla fue diluido con EVOH29 puro para obtener una concentración final de arcilla en la capa de EVOH del 4%. El espesor de las películas tricapa fue de 50 micras, siendo la relación de espesores 2/1/2 entre las capas de PP/EVOH29+arcilla/PP.

Las películas tricapa obtenidas se utilizaron para la caracterización de las propiedades barrera y una vez deslaminado el film intermedio de EVOH29 se utilizó para medir la sorción de agua a diferentes humedades relativas.

Las propiedades de transporte medidas en las películas de las muestras obtenidas a partir del “masterbatch” diluido por mezclado en fundido aparecen recogidas en la Tabla 1. Los datos de reducción de velocidad de transmisión de oxígeno (OTR) medios así como la sorción media de agua a dos humedades relativas (RH) distintas, esto es a 50% y 100%RH, medidos en las muestras aditivadas con arcilla con respecto a las muestras sin arcilla.

TABLA 1

<b>Material</b>	<b>Permeabilidad a oxígeno (<math>\text{cm}^3 \cdot \mu\text{m}</math>) / (<math>\text{m}^2 \cdot \text{día}</math>)</b>	<b>Sorción de agua de la capa de EVOH (%)</b>
EVOH29 20°C	4,2 (50 %RH)	2,5 (50%RH)
EVOH29 20°C	1470,6 (90 %RH)	8,4 (100% RH)
EVOH29 4% Caolinita, 20°C (NanoBioTer®434 C1.33 de Nanobiomatters S.L.)	3,0 (50 %RH) Reducción de un 28%	2,2 (50% RH)
EVOH29 4% Caolinita, 20°C (NanoBioTer®434 C1.33 de Nanobiomatters S.L.)	427,8 (90 %RH) Reducción de un 71%	6,5 (100%RH)

La tabla 1 muestra una disminución de la permeabilidad a oxígeno con la humedad y de la sorción de agua con la humedad en el nanocompuesto y que por tanto convierte a estos materiales en únicos en aplicaciones de resistencia a la humedad.

# ES 2 374 900 A1

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Uso de un material nanocompuesto formado por polímeros que comprenden filosilicatos laminares con un tamaño de partícula de entre 0,1 y 100  $\mu\text{m}$ , para la fabricación de artículos plásticos con resistencia a la humedad.
2. Uso según la reivindicación 1 donde el filosilicato laminar se selecciona de la lista que comprende caolinita, montmorillonita, pirofilita, bentonita, esmectita, hectorita, sepiolita, saponita, laponita, halloisita, vermiculita, mica, clorita, illita y mezclas.
- 10 3. Uso según la reivindicación 2 donde el filosilicato laminar es caolinita.
4. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde el polímero se selecciona de la lista que comprende polialcohol de vinilo, los copolímeros de etileno y alcohol vinílico y derivados, poliamidas, proteínas, polisacaridos, lípidos, biopolímeros y mezclas de los mismos.
- 15 5. Uso según la reivindicación 4 donde el polímero se selecciona entre polialcohol de vinilo y los copolímeros de etileno y alcohol vinílico.
- 20 6. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde el artículo plástico es un objeto monocapa o multicapa.
7. Uso según la reivindicación 6, donde el objeto monocapa o multicapa es un envase.
8. Uso según la reivindicación 7, donde el envase está esterilizado por calor húmedo.
- 25 9. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el envase es para la conservación de productos alimentarios.
10. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el envase es para el embalaje de fármacos o de material quirúrgico o de uso biomédico.
- 30 11. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el envase es para la conservación de muestras de laboratorio.
- 35 12. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el envase es para la conservación de productos de higiene personal o doméstico.
13. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, donde el producto envasado está esterilizado por calor húmedo.
- 40 14. Uso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el artículo plástico comprende tres capas, y la capa intermedia está formada por el material nanocompuesto.
15. Uso según la reivindicación 14, donde entre las capas se utiliza una capa adhesiva.
- 45 16. Uso según la reivindicación 14, donde las dos capas externas están formadas por polímeros barrera al agua y termosellables.
17. Uso según la reivindicación 16, donde el polímero se selecciona de entre poliolefinas, poliésteres o cualquiera de sus combinaciones.
- 50 18. Uso según la reivindicación 17, donde la poliolefina se selecciona de entre las familias de polipropilenos.
19. Uso según la reivindicación 17, donde el poliéster se selecciona de entre politereftalato de etileno, ácido poliláctico o polihidroxialcanoatos.
- 55

60

65



OFICINA ESPAÑOLA  
DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

②<sup>1</sup> N.º solicitud: 201031247

②<sup>2</sup> Fecha de presentación de la solicitud: 11.08.2010

③<sup>2</sup> Fecha de prioridad:

## INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤<sup>1</sup> Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

### DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 0076862 A1 (INT PAPER CO ) 21/12/2000, página 10, líneas 9-23; Figura 3; reivindicaciones 4 y 5.	1-19
X	US 2006121228 A1 (KIM MYUNG H ET AL.) 08/06/2006, párrafos [0005], [0028], [0040], [0070], [0072],[0092]; Ejemplo 3.	1-19
X	WO 0187580 A1 (PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE EU ET AL.) 22/11/2001, página 13, línea 11-página 15, línea 7; Ejemplo 4.	1-19
X	EP 2123450 A1 (HONEYWELL INT INC ) 25/11/2009, párrafo [0002]; reivindicaciones 1,2,3 y 9.	1-19

#### 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 n.º:

Fecha de realización del informe  
01.12.2011

Examinador  
M. C. Bautista Sanz

Página  
1/4



## CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

**B65D81/24** (2006.01)

**B32B27/08** (2006.01)

**C08K3/34** (2006.01)

**B82Y30/00** (2011.01)

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

B65D, B32B, C08K, 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

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 01.12.2011

**Declaración**

<b>Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-19	<b>NO</b>
<b>Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)</b>	Reivindicaciones	<b>SI</b>
	Reivindicaciones 1-19	<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	WO 0076862 A1 (INT PAPER CO )	21.12.2000
D02	US 2006121228 A1 (KIM MYUNG H et al.)	08.06.2006
D03	WO 0187580 A1 (PECHINEY EMBALLAGE FLEXIBLE EU et al.)	22.11.2001
D04	EP 2123450 A1 (HONEYWELL INT INC )	25.11.2009

**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 el uso de un material nanocompuesto para la fabricación de artículos plásticos con resistencia a la humedad.

El documento D01 divulga el uso de materiales nanocompuestos en materiales laminados utilizados para envases de distintos productos (alimenticios, no alimenticios, etc) que tienen propiedades mejoradas, en concreto, las propiedades barrera al oxígeno y a la humedad, especialmente en aplicaciones donde es necesario esterilizar el contenido del envase (página 10, líneas 9-23). La figura 3 muestra una disposición multicapa de un envase formado por poliolefina/papel/nanocompuesto/capa adhesiva/poliolefina. Los nanocompuestos combinan polímeros con propiedades barrera (poliamidas, copolímero de etileno y alcohol vinílico, poliésteres, etc) con nanoarcillas de tipo filosilicatos (esmectita, montmorillonita, hectorita, saponita, etc) (reivindicaciones 4 y 5).

En vista a lo divulgado en el documento D01, las reivindicaciones 1,2, 4-18 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley 11/1986).

El documento D02 divulga el uso de nanocompuestos para mejorar las propiedades barrera de los artículos de los que forman parte (párrafo [0040]). El ejemplo 1 muestra la fabricación de un envase de tipo tubular formado por la extrusión del nanocompuesto formado por etilenvinil-alcohol (EVOH), una nanoarcilla y polietileno de baja densidad (LDPE) (párrafo [0070]). El ejemplo 3 muestra la preparación de un tubo de 3 capas LDPE/nanocompuesto/LDPE (párrafo [0072]). Las propiedades barrera de estos envases son superiores comparadas con envases que no presentan el nanocompuesto en su composición (párrafo [0092]). La arcilla de tamaño nanométrico a utilizar en los nanocompuestos es de tipo filosilicato: caolinita, montmorillonita, mica, hectorita, saponita, hectorita, vermiculita, etc, (párrafo [0028]). Los tubos obtenidos tienen distintas aplicaciones como son pasta dentrífica, cosméticos, alimentación y otros productos industriales (párrafo [0005]).

En consecuencia, las reivindicaciones 1-7, 9-12 y 14-18 no cumplen con el requisito de novedad según lo establecido en el artículo 6.1. de la ley 11/1986 de patentes.

El documento D03 divulga el uso de un material nanocompuesto en un envase para mejorar su resistencia a la humedad y barrera al oxígeno. El envase puede ser mono o multicapa. El material de tamaño nano es una arcilla de tipo filosilicato (esmectita, vermiculita, halloisita, etc). El polímero que forma la matriz del material nanocompuesto es un poliéster, poliamida, copolímeros etileno-alcohol vinílico, etc. (Ver página 13, línea 11-página 15, línea 7). El ejemplo 4 muestra que cuando al envase (botella) formado por polipropileno/reciclado/adhesivo/EVOH/adhesivo/PP se le sustituye EVOH por un material nanocompuesto del tipo poliamida (MXD6)-nanoarcilla se produce una mejora en sus propiedades de resistencia a la humedad.

En vista a lo divulgado en el documento D03, las reivindicaciones 1,2, 4-7,9-12 y 14- 18 carecen de novedad (Art. 6.1. de la ley 11/1986).

El documento D04 divulga el uso de un material nanocompuesto (termoplástico y filosilicato de tamaño nanométrico) como capa barrera a la humedad en un artículo multicapa formada por (a) una capa externa resistente al curvado (poliolefinas, poliéster, etc.), (b) una capa de un polímero biodegradable, (c) una capa adhesiva opcional (d) capa barrera a la humedad; (e) capa adhesiva, todo ello sobre un sustrato de papel (Ver reivindicaciones 1,2,3 y 9). Los artículos son destinados a envases (párrafo [0002]).

En vista a lo divulgado en D04, las reivindicaciones 1,2 4-7, 9-12 y 14-19 carecen de novedad (Ley 11/1986 de patentes).

En consecuencia, la invención definida en las reivindicaciones 1 a 19 no cumplen con los requisitos de novedad y de actividad inventiva según los artículos 6.1 y 8.1 de la ley 11/1986 de patentes.