

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 415 242**

21 Número de solicitud: 201132068

51 Int. Cl.:

C08K 9/04 (2006.01)

C08L 23/02 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A2

22 Fecha de presentación:

21.12.2011

43 Fecha de publicación de la solicitud:

24.07.2013

71 Solicitantes:

**NANOBIOMATTERS RESEARCH &
DEVELOPMENT, S.L. (100.0%)
PARQUE TECNOLÓGICO.C/ LOUIS PASTEUR, 11
NAVE 6
46980 PATERNA (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**FERNÁNDEZ SAIZ, Patricia;
BUSOLO PONS, Maria y
LAGARON CABELLO, Jose Maria**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **MATERIALES NANOCOMPUESTOS ACTIVOS BASADOS EN SALES GENERADORAS DE SO₂ Y EDTA Y EL PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN**

57 Resumen:

Materiales nanocompuestos activos basados en sales generadoras de SO₂ y EDTA y el procedimiento para su obtención.

La presente invención se refiere a materiales nanocompuestos activos y/o bioactivos que comprenden una matriz plástica o polimérica y aditivos o nanoaditivos de tipo laminar con o sin modificación previa que se encuentran dispersos dentro de dicha matriz, donde dichos aditivos o nanoaditivos comprenden al menos un agente activo que se selecciona de entre EDTA o sales de EDTA y sales generadoras de SO₂ tales como el bisulfito sódico. Estos agentes activos confieren a dichos materiales propiedades antimicrobianas y/o antioxidantes y/o sequestrantes de oxígeno por lo que son adecuados para la fabricación de materiales plásticos o recubrimiento de plásticos y más específicamente para envases con dichas propiedades aplicables al sector de la alimentación, así como en el sector médico y para productos de higiene. Además, la presente invención describe el procedimiento de elaboración de dichos materiales.

ES 2 415 242 A2

DESCRIPCIÓN

MATERIALES NANOCOMPUESTOS ACTIVOS BASADOS EN SALES GENERADORAS DE SO₂ Y EDTA Y EL PROCEDIMIENTO PARA SU OBTENCIÓN

5 CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a materiales nanocompuestos activos y/o bioactivos basados de forma genérica en el uso de nanoarcillas como soporte de las sustancias activas. Dicha actividad se obtiene a través de la formulación de un tipo específico de aditivos o nanoaditivos de tipo laminar con o sin modificación previa que se encuentran dispersos dentro de una matriz plástica, polimérica y que comprenden, dichos aditivos o nanoaditivos, agentes activos tales como EDTA y/o sales generadoras de SO₂ que confieren a dichos materiales propiedades antimicrobianas y/o antioxidantes y/o secuestrantes de oxígeno. Dichos materiales podrán usarse en aplicaciones multidisciplinarias incluyendo el sector del contacto alimentario, así como en el sector médico y para productos de higiene. Además, la presente invención describe el procedimiento de elaboración de dichos materiales.

20 Por tanto, la presente invención pertenece al sector de la ingeniería de materiales.

ANTECEDENTES DE LA INVENCIÓN

25 En el campo de los polímeros, una de las áreas que mayor interés está generando es el desarrollo de materiales compuestos, y más específicamente de nanocompuestos de base arcillas. Existen diferentes técnicas de preparación de nanocompuestos, tanto por el método de casting, como por el método de mezclado en fundido y por el método de polimerización in-situ. Además estos nuevos nanocompuestos y sus técnicas de procesado están descritas en, por ejemplo, la patente US Número US 4739007; y más específicamente en lo que respecta a WO2007074184A1. En esta solicitud de patente PCT, se describe una nueva ruta de fabricación de nanocompuestos

que pueden o no ser biodegradables, con propiedades antimicrobianas basadas en productos naturales y/o con capacidad de fijación o liberación controlada de otras sustancias activas o bioactivas. Estos nanocompuestos basados en filosilicatos y/o hidróxidos dobles laminares sintéticos están
5 intercalados con diferentes modificantes orgánicos, y una vez incorporados a matrices termoplásticos y/o termoestables, son capaces de mejorar las propiedades barrera a gases y a vapores de éstos. Los documentos antes citados son algunos ejemplos de nanocompuestos de polímeros-arcilla preparados a partir de arcillas modificadas. Estos documentos describen un
10 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.

15 La protección frente a la acción de los microorganismos es un requisito básico para muchas aplicaciones actuales de los plásticos, como el preservar la calidad de los alimentos envasados, garantizar las condiciones asépticas en aplicaciones biomédicas, contribuir a limitar el crecimiento de microorganismos en superficies expuestas y de trabajo, entre otras aplicaciones. La patente US
20 7306777 describe el uso de materiales germicidas basados en nanopartículas de plata aplicados en envases y embalajes. Sin embargo, hasta ahora no se ha publicado ningún diseño específico en el que se describa el proceso de fabricación de nanocompuestos de base nanoarcillas para aplicaciones de protección ante la acción de los microorganismos y/o con propiedades
25 antioxidantes y/o secuestradoras de oxígeno.

Los microorganismos, y en concreto las bacterias, son la principal causa de enfermedades provocadas por el consumo de alimentos contaminados. Éstos pueden sobrevivir al tratamiento térmico requerido para el enlatado o bien
30 contaminar el alimento después de dicho tratamiento debido a suturas o fugas del envase. Además de su potencial peligro para la salud, la proliferación de microorganismos puede provocar alteraciones en los alimentos que a su vez den lugar a cambios en las propiedades físicas, químicas y organolépticas de

los mismos. Algunos de los métodos tradicionales de preservación como los tratamientos térmicos, irradiación, envasado en atmósfera modificada o adición de sales, no pueden ser aplicados a ciertos tipos de alimentos como vegetales, frutas y carnes frescas o productos listos para consumir. Por otra parte, la aplicación directa de sustancias antibacterianas sobre los alimentos tiene efectos limitados dado que éstas se neutralizan y difunden rápidamente hacia el interior del alimento. Considerando los aspectos anteriores, los envases activos constituyen una forma viable y ventajosa para limitar y controlar el crecimiento bacteriano en los alimentos, ya que los agentes antimicrobianos migran lentamente del material a la superficie del producto. La migración puede ser tan extensa como se requiera, de manera que cubra el tiempo de transporte, almacenaje y se garantice hasta el consumo. En el caso de los nanoaditivos antimicrobianos de ácido etilendiaminotetraacético (EDTA) y sus sales, una vez incorporados a los envases pueden inhibir el crecimiento de microorganismos gracias a su propiedad quelante de cationes divalentes como Ca^{2+} o Mg^{2+} , factores esenciales para el crecimiento microbiano. Además, el EDTA es capaz de desestabilizar la membrana externa del microorganismo, incrementando en exceso su permeabilidad.

El efecto de los microorganismos también es indeseable en otros sectores. En el campo de la medicina es indispensable eliminar los riesgos de contagios en tratamientos invasivos, de heridas abiertas, así como en tratamientos rutinarios. Como ejemplos de dichos tratamientos se pueden citar los recubrimientos con películas antimicrobianas de catéteres y estetoscopios, y la elaboración de tejidos en fibras pretratadas con nitrato de plata o con antibióticos de amplio espectro para tratamientos de heridas y quemaduras. En la industria textil en lo que respecta a vestuario de moda y laboral, por ejemplo, el uso de fibras pretratadas con agente antibacterianos limita la proliferación de microorganismos ante el sudor, humedad y temperaturas elevadas, reduciendo los malos olores corporales y riesgos de contagio. Se conoce como *fouling* la acumulación y depósito de material biológico en superficies expuestas a condiciones medioambientales diversas, como pueden ser embarcaciones, objetos o sistemas pintados expuestos a condiciones de alta humedad u otras

superficies expuestas a medios activos, agresivos o medioambientalmente adversos. En el caso de embarcaciones, el consumo de combustible puede incrementar hasta en un 50% debido a la resistencia hidrodinámica que ofrece la acumulación de material biológico en el casco. Los sistemas antimicrobianos pueden actuar como *antifouling* si se aplican en forma de capas en la superficie de la embarcación, haciendo que el consumo de combustible sea óptimo, y que las operaciones de limpieza y mantenimiento sean menos frecuentes. En el caso de contenedores y tanques de agua, al recubrir el interior con una película de compuestos antimicrobianos se reduce significativamente el crecimiento de algas y generación de malos olores, por lo que la calidad del agua contenida se garantiza por más tiempo. El recubrir con films de compuestos antimicrobianos o fabricar con éstos las superficies de trabajo de laboratorios (clínicos, microbiológicos, de análisis de agua, de alimentos), de comercios en lo que se manipulan alimentos frescos (carnicerías, pescaderías, etc.), de pabellones de hospitales y centros de salud, por mencionar sólo algunos ejemplos, garantiza las condiciones de higiene adecuadas para el desarrollo del trabajo y elimina el riesgo de contaminación e infecciones. Los materiales plásticos con propiedades antimicrobianas también pueden emplearse en la fabricación de manivelas, manillares, agarraderas y apoyabrazos de elementos de transporte público, en barandillas y puntos de apoyo de lugares de alta concurrencia, en la fabricación de piezas sanitarias de uso público y masivo, así como en auriculares y micrófonos de teléfonos y sistemas de audio de sitios públicos; utillaje de cocina y de transporte de alimentos, todo esto con el fin de reducir riesgos de propagación de infecciones y enfermedades.

Otras propiedades activas de gran interés son el carácter “antioxidante” que funciona por secuestro de radicales libres y que por tanto impiden los procesos de oxidación aun en presencia de oxígeno, y la capacidad secuestrante de oxígeno, que impide la oxidación por la captura de oxígeno.

Las sales generadoras de SO₂ se usan actualmente como conservantes y agentes blanqueadores alimentarios. Se emplean para controlar el crecimiento de microorganismos no deseables: en viticultura antes del proceso de

fermentación del mosto para evitar el crecimiento de bacterias acéticas y mohos sin afectar las levaduras en productos lácteos y vegetales. También se utilizan como agentes antipardeamiento de vegetales, principalmente la patata.

- 5 El bisulfito de sodio y el sulfito de sodio están reconocidos como aptos para contacto alimentario, con una migración específica de 10 mg/Kg, según el reglamento (UE) N° 10/2011 de la Comisión de 14 de Enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos a entrar en contacto con alimentos. La eficiencia de las sales inorgánicas generadoras de SO₂ puede potenciarse
- 10 significativamente soportándolas en un agente que actúe como vehículo, como carbón activado, alúmina, sílice, o arcillas. Sin embargo, hasta el momento, no se ha protegido o patentado la fabricación de materiales nanoactivos basados en sales generadoras de SO₂, así como tampoco su uso como agentes secuestrantes de oxígeno, antimicrobianos, captadores de radicales libres para
- 15 la fabricación de envases activos; o cualquier otra funcionalidad o mejora de propiedades que otorguen las arcillas a las matrices a las que puedan ser incorporados.

Una opción novedosa para evitar la acción del oxígeno en los alimentos

20 envasados es la incorporación de agentes activos en los materiales plásticos que posteriormente van a emplearse en la fabricación de artículos para el envasado. 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

25 antioxidantes, entre otros aditivos, y que sirven para el envasado de carne y productos precocinados, pero también para la fabricación de recubrimientos y bolsas. También se ha reportado y protegido el uso genérico de nanoarcillas con propiedades activas y bioactivas con propiedades biocida y antioxidante para desarrollar nanocompuestos (WO02007/074184A1). Adicionalmente, se

30 han descrito sistemas (FR2536045 y DE112979) en los que el cartón utilizado para contener frutas y vegetales actúa como vehículo del bisulfito de sodio, que actúa como secuestrante de oxígeno. Los sulfitos y sus análogos se han empleado como secuestrantes de oxígeno por muchos años. Pueden

incorporarse directamente en films y materiales para envasar alimentos, y en las condiciones adecuadas de humedad relativa han mostrado ser muy activos. En base a este concepto la patente CN101530233 se refiere a una mezcla de sulfito de hierro y ácido trimetílico, que añadida en una carga de 3% al polímero permite producir envases en los que se eliminan los olores desagradables que se pueden generar en el entorno del producto envasado no alimenticio (por amoníaco o etanotiol). También se ha desarrollado un material plástico para usarse en el envasado de vinos con el sistema "bag-in box"; en el que dicho material plástico contiene una o más sales generadoras de SO₂, principalmente sulfito de calcio. Adicionalmente, el material plástico contiene óxidos metálicos que regulan la liberación de SO₂ a la bebida. Este sistema está recogido en la patente WO2008025085.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a un nuevo tipo de materiales nanocompuestos, con propiedades activas y/o bioactivas, con aplicaciones multisectoriales, con propiedades antimicrobianas y/o de secuestro de oxígeno y/o con carácter antioxidante, que mejoran sustancialmente los efectos obtenidos con materiales de la misma naturaleza pero con composición ligeramente diferente.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material nanocompuesto que comprende los siguientes elementos:

- una matriz;
- aditivos o nanoaditivos de tipo laminar con o sin modificación previa que se encuentran dispersos dentro de la matriz, y que comprenden al menos un agente activo seleccionado de entre EDTA, sales de EDTA y/o sales generadoras de SO₂.

De manera preferida, la matriz:

- está presente en el material nanocompuesto en una proporción del 5 al 99,99% en peso respecto del total.

5 - es de tipo polimérica o plástica y se selecciona del grupo formado por las familias de termoplásticos, termoestables, elastómeros y materiales derivados de biomasa y/o biodegradables o mezclas de los mismos conteniendo aditivos típicos que se añaden durante la fabricación y procesado de plásticos y bioplásticos;

10 - puede comprender agentes que se seleccionan de entre compuestos con propiedades de barrera a la radiación electromagnética, compuestos con resistencia al fuego, compuestos con actividad antimicrobiana, sustancias de bajo peso molecular con otro carácter activo o bioactivo tales como compuestos antioxidantes naturales o sintéticos,
15 secuestrantes de oxígeno, fármacos, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, probióticos, aceites marinos, simbióticos o prebióticos.

Por otra parte, con respecto a los aditivos o nanoaditivos:

20 - están en una proporción del 0,01 al 95% en peso respecto del total, más preferiblemente entre un 0,01 y un 60% y aun más preferiblemente entre un 0,01 y un 25%.

25 - son de tipo laminar y se seleccionan entre filosilicatos o hidróxidos dobles sintéticos. Preferiblemente son arcillas montmorilloníticas o caoliníticas.

De manera preferida, los aditivos o nanoaditivos de tipo laminar están modificados y los agentes modificantes se seleccionan de entre:

30 - agentes precursores, que se seleccionan del grupo formado por expansores y/o compatibilizadores y/o agentes con carácter activo y/o bioactivo;

La siguiente tabla 1, muestra los tipos de expansores, así como la distancia entre láminas de algunos tipos de arcilla generada tras la adición del expansor.

| Expansor | d_{expansor} (nm) | Expansor | d_{expansor} (nm) |
|---------------------------------|----------------------------------|--------------------------------------|----------------------------------|
| <i>Caolinita sin modificar</i> | 0.72 | <i>Montmorillonita sin modificar</i> | 0.98 |
| <i>Dimetil sulfóxido (DMSO)</i> | 1.11 | <i>Polióxido de etileno</i> | 1.12 |
| <i>Nitrato de plata</i> | 0.74 | <i>Nitrato de plata</i> | 0.99 |
| <i>Acetato de plata</i> | 0.74 | <i>Acetato de plata</i> | 0.99 |
| <i>Cloruro de níquel</i> | 0.75 | <i>Cloruro de níquel</i> | 0.99 |
| <i>Cloruro de cobalto</i> | 0.76 | <i>Cloruro de cobalto</i> | 0.99 |
| <i>Nitrato de cobre</i> | 0.76 | <i>Nitrato de cobre</i> | 1.00 |
| <i>N-metil formamida (NMF)</i> | 1.02 | <i>Acetobutirato de celulosa</i> | 1.13 |
| <i>Hidracina hidratada</i> | 1.03 | <i>Butirato de calcio</i> | 0.92 |
| <i>Agua</i> | 0.78 | <i>Acetoisobutirato de sacarosa</i> | 1.08 |
| <i>Alcoholes</i> | 1.10 | <i>Butirato de manganeso</i> | 0.95 |
| <i>Hidracina anhidra</i> | 0.96 | <i>Carboximetil almidón</i> | >3 |
| <i>Acetamida</i> | 1.09 | <i>Almidón</i> | 1.21 |
| <i>DMSO+Metanol(MeOH)</i> | 1.12 | <i>Hidroxietilalmidón</i> | 1.15 |
| <i>Acido hexanoico</i> | 1.23 | <i>Hidroxipropilalmidón</i> | 1.14 |
| <i>Acrilamidas</i> | 1.44 | <i>Adonitol</i> | 1.04 |
| <i>Glucosa</i> | 1.25 | <i>Sorbitol</i> | 1.19 |
| <i>Archilamida</i> | 1.14 | <i>Dibencilidensorbitol</i> | 1.16 |
| <i>Acido salicídicó</i> | 1.07 | <i>Etilen glicol</i> | 0.95 |
| <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 |
| <i>Acetato potásico</i> | 1.39 | <i>Trietilenglicol</i> | 1.08 |
| <i>Acido tánico</i> | 1.09 | <i>Tetraetilenglicol</i> | 1.06 |
| <i>Acido maléico</i> | 1.20 | <i>Glicerol</i> | 1.02 |
| <i>Anhídrido maléico</i> | 1.20 | <i>1,2-Propanodiol</i> | 1.09 |
| <i>Acido láctico</i> | 1.08 | <i>1,3-Propanodiol</i> | 0.98 |
| <i>Acido adípico</i> | 1.03 | <i>Polietilenglicol</i> <i>M_w=1000</i> | 1.11 |
| <i>Acido acético</i> | 1.10 | <i>Polietilenglicol</i> <i>M_w=3400</i> | 1.12 |
| <i>Acetaldehído</i> | 0.91 | <i>Sorbitano</i> | 1.09 |
| <i>Acido butírico</i> | 1.01 | <i>Dipropilenglicol</i> | 1.03 |
| <i>Tetrafluoroetileno</i> | 0.98 | <i>Dietilenglicol</i> | 1.04 |
| <i>Clorotrifluoroetileno</i> | 1.05 | <i>Vinilpirrolidona</i> | 1.23 |
| <i>Hexametileno</i> | 1.02 | <i>Versatato de vinilo</i> | 1.11 |

Tabla 1

5 - o compuestos con carácter surfactante o compatibilizante que puede adicionalmente tener un papel activo, antioxidante, antimicrobiano o absorbedor de oxígeno. De manera preferida estos últimos compuestos se seleccionan entre el arquad (cloruro de didecildimetilamonio) o CTAB (bromuro de hexadeciltrimetil amonio);

10 - o compuestos, partículas o nanopartículas de plata, cobre o zinc o mezclas de los anteriores.

Según otra realización preferida, el material nanocompuesto comprende:

15 - una matriz plástica; y
- montmorillonita dispersa en la matriz plástica, donde dicha montmorillonita comprende EDTA o sales de EDTA como agente activo.

El uso de las arcillas modificadas con EDTA o sales de EDTA es adecuado en los casos en los que los sistemas basados en plata no fueran eficientes debido a la presencia de aminoácidos azufrados en el entorno. Este es el caso de un envase alimentario para carnes, ya que, tal y como se demuestra en el presente documento, el compuesto no presenta interacción negativa frente a este tipo de alimentos. Actualmente se encuentra aceptado como aditivo alimentario en la Unión Europea el Etilen-diamino-tetracetato de calcio y sodio (EDTA cálcico disódico, E385), pero existen numerosas sales del EDTA posibles capaces de cumplir la misma función, como por ejemplo, pero sin limitarse a:

| | | |
|----|--|-------------------------|
| | Etilen-diamino-tetracetato de tetrasodio | CAS Reg. No. 64-02-8 |
| | Etilen-diamino-tetracetato de disodio | CAS Reg. No. 139-33-3 |
| | Etilen-diamino-tetracetato de trisodio | CAS Reg. No. 150-38-9 |
| | Etilen-diamino-tetracetato de tetrapotasio | CAS Reg. No. 5964-35-2 |
| 15 | Etilen-diamino-tetracetato de disodio, dihidratada | CAS Reg. No. 6381-92-6 |
| | Etilen-diamino-tetracetato de potasio | CAS Reg. No. 7379-27-3 |
| | Etilen-diamino-tetracetato de sodio | CAS Reg. No. 7379-28-4 |
| | Etilen-diamino-tetracetato de cobre | CAS Reg. No. 12276-01-6 |
| 20 | Etilen-diamino-tetracetato de disodio cobre | CAS Reg. No. 14025-15-1 |

Según otra realización preferida, el material nanocompuesto comprende:

- una matriz plástica;
- montmorillonita dispersa en la matriz plástica, donde dicha montmorillonita comprende bisulfito sódico como agente activo.

Aparte del bisulfito sódico mencionado, se pueden usar otras sales generadoras de SO₂ aceptadas como aditivos tales como:

- 30 Sulfito de sodio (E221)
- Metabisulfito de sodio (E223)
- Metabisulfito de potasio (E224)
- Sulfito de calcio (E226)

Bisulfito de calcio (E227)

Bisulfito de potasio (E228)

Según otra realización preferida, el material nanocompuesto comprende:

- 5 - una matriz plástica; y
- montmorillonita dispersa en la matriz plástica, donde dicha montmorillonita comprende EDTA o sales de EDTA y bisulfito sódico como agentes activos.
- 10 Un segundo aspecto de la presente invención se refiere al uso del material nanocompuesto descrito anteriormente para la fabricación de materiales plásticos o recubrimiento de plásticos y más específicamente para envases con propiedades antimicrobianas y/o antioxidantes y/o secuestrantes de oxígeno. La ventaja del uso de sales generadoras de SO₂ es que presentan un impacto
- 15 mínimo en color en aplicaciones finales en plásticos, al contrario que los compuestos basados en hierro que presentan un color oscuro.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un envase que comprende el material nanocompuesto anteriormente descrito.

20

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso del envase anterior, para la conservación y/o protección de alimentos, medicamentos, instrumental médico o productos de higiene.

25 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la obtención de los materiales nanocompuestos anteriormente descritos que comprende las siguientes etapas:

- dispersión del aditivo o nanoaditivo laminar con o sin modificación química o tratamiento físico previo, en una solución del agente activo seleccionado entre EDTA, sal de EDTA y/o bisulfito sódico en una arcilla;
- 30 - secar el producto obtenido en la etapa a) mediante cualquier proceso de secado industrial conocido por un experto en la materia, preferiblemente el atomizado.

- adicionar a una matriz plástica o polimérica tal cual se describió anteriormente, el producto obtenido en la etapa b).

De manera preferida, tras la etapa de dispersión a), se añade la suspensión
5 directamente a la matriz sin un proceso de secado previo. Dicha dispersión se
lleva a cabo en agua, isopropanol o mezclas de los mismos. Además la
dispersión se lleva a cabo en un reactor asistida bien por agitación simple,
homogenizadores y/o ultrasonidos. De manera alternativa se puede secar el
10 producto, almacenar y volver a suspender en agua, isopropanol o mezclas para
añadir en suspensión a la matriz plástica.

Por otra parte según otra realización preferida, la etapa b) de secado se realiza
en un atomizador, mediante filtroprensa o en centrifuga.

15 Según otra realización preferida, el aditivo o nanoaditivo ha sido sometido,
previo a la dispersión del paso a), a:

- tratamientos físicos de reducción del tamaño de partícula y/o de
purificación mediante eliminación de óxido de silicio u otras partículas
duras y/o eliminación de la materia orgánica.
- 20 - un tratamiento de modificación superficial en una o varias etapas con
expansores tales como el dimetil sulfóxido y/o compatibilizantes con o
sin un rol activo tales como arquad, C16, sales de metales, partículas de
metales y/o sales de amonio.

25 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 y figuras que se muestran a continuación, no tienen carácter
limitativo sino ilustrativo a modo de que se pueda entender mejor la presente
invención.

30

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

A continuación se describe la invención con referencia a las figuras adjuntas, en las cuales:

5 **Figura 1** Muestra los resultados del análisis termogravimétrico de la MMT/Ca 30% EDTA-Na

Figura 2 Muestra el difractograma de rayos X de la montmorillonita Ca con 30% de EDTA-Na

10 **Figura 3** Muestra los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar y la misma arcilla modificada con bisulfito de sodio, según el método descrito en el Ejemplo 1, para obtener MMT/NaHSO₃

15 **Figura 4** Muestra los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada con 30% de arquad y la misma arcilla modificada con bisulfito de sodio, según el método descrito en el Ejemplo 2, para obtener MMT/NaHSO₃/30% arquad.

20 **Figura 5** Muestra la gráfica de inhibición de oxidación por contacto (método de DPPH) por acción de las arcillas MMT/NaHSO₃ y MMT/NaHSO₃/30% arquad, de los ejemplos 1 y 2, respectivamente.

25 **Figura 6** Muestra la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio cabeza de las arcillas MMT/NaHSO₃ y MMT/NaHSO₃/30% arquad, de los ejemplos 1 y 2, respectivamente.

30 **Figura 7** Muestra la gráfica de inhibición de oxidación por contacto (método de DPPH) por acción de los films de composites de HDPE y PET con las arcillas MMT/NaHSO₃ y MMT/NaHSO₃/30% arquad.

Figura 8 Muestra la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio cabeza de films de composites de HDPE, PET y elastómero con arcillas MMT/NaHSO₃ y MMT/NaHSO₃/30% arquad.

5 **EJEMPLOS**

Ejemplo 1: Intercalación del EDTA cálcico disódico en arcillas de tipo montmorillonita.

10 Inicialmente se prepara una solución al 3,6% de EDTA cálcico disódico en agua, en la que se dispersa la arcilla con o sin modificación previa con CTAB o arquad modificado (7,8% en peso). La dispersión se agita durante 6 h a 70 °C. Finalmente, se seca la arcilla mediante atomizado a 220°C.

15 El análisis termogravimétrico (TGA) de la arcilla resultante muestra un inicio de la degradación aproximadamente a 200°C (ver figura 1).

El difractograma de rayos X de la arcilla resultante (ver figura 2) muestra que el pico basal se ha desplazado de su posición inicial (5.55 °, 2θ), lo cual indica que hay cambios en la distancia interlaminar y que todo el modificante se ha intercalado entre las láminas.

20

Ejemplo 2: Preparación de composites de polietileno de baja densidad (LDPE), con 4 y 7% CaNa₂EDTA /MMT ó 4 y 7% CaNa₂EDTA /30% CTAB/MMT ó 4 y 7%. CaNa₂EDTA /30% Arquad/MMT

25

Se prepara un concentrado de 10% de arcilla en LDPE con una extrusora de husillo corrotativa (relación R:D 42:1). Caudal: 10 Kg/hora. T^a: 150°C. Para ello, se dispersa previamente la arcilla en isopropanol (arcilla:isopropanol 1:3).

30

El concentrado se diluye en extrusora monohusillo para cast-film a 170°C (40 rpm). Se obtienen películas de 100 micras de espesor con 4 y 7% de aditivo.

Ejemplo 3: Capacidad antimicrobiana de composites de LDPE con arcilla de EDTA cálcico disódico sobre un alimento real.

5 Se evaluaron films de 5 x 5 cm según el estándar JIS Z 2801 con diversas modificaciones. El microorganismo sobre el que se llevaron a cabo los ensayos de susceptibilidad fue *L. innocua* (CECT 910T), *S. aureus* (CECT 86), y *E.coli* (CECT 516). Para ello se inocularon inicialmente $1 \cdot 10^5$ UFC (*unidades formadoras de colonia*) sobre cada probeta. El medio de cultivo utilizado fue caldo de pollo, como ejemplo de alimento real rico en proteínas. Estas
10 muestras se incubaron a 4°C durante 24 h y a continuación se hizo un recuento de células viables. La temperatura de incubación de la muestra inoculada fue de 4°C, dado que los productos frescos perecederos se suelen conservar a esta temperatura durante su vida útil. De cada tipo de probeta se analizaron 3 réplicas.

15 Según indica en el estándar JIS Z 2801, el valor de actividad antimicrobiana de las muestras tras su evaluación se obtiene de la expresión: $R = \log (B/C)$ donde *B* es el promedio de bacterias viables de la muestra blanco después de 24 h incubación a 4°C, y *C* es el promedio de bacterias viables de la muestra antimicrobiana después de 24 h incubación a 37°C. Si $R \geq 2.0$, entonces se
20 considera que la muestra evaluada tiene efectividad biocida.

Además, se llevó a cabo la efectividad antimicrobiana empleando las mismas condiciones de experimentación pero utilizando un aditivo basado en plata.

25 Los resultados obtenidos se recogen en la Tabla 2, en la cual se muestra la efectividad antimicrobiana de las películas obtenidas sobre el crecimiento de los tres microorganismos a 4°C durante 24 horas en caldo de pollo.

| Nombre | Lote | UFC/mL | UFC/mL | UFC/mL | Media | R | Observaciones |
|--|-----------|----------|----------|----------|----------|-------|------------------|
| LDPE 100um | C10111201 | 6.40E+05 | 7.10E+05 | 7.70E+05 | 7.07E+05 | - | <i>L.innocua</i> |
| LDPE+4%MMTCa-30%EDTA- calcico-disódico | C11090101 | 7.50E+04 | 5.70E+04 | 6.20E+04 | 6.47E+04 | 1.04 | " |
| LDPE+4%MMTCa-30%EDTA- calcico-disódico | C11090102 | 1000 | 7.50E+03 | 4.20E+03 | 4.23E+03 | 2.22 | " |
| LDPE + 3% antimicrobiano basado en plata | M11051605 | 6.00E+05 | 3.00E+05 | 1.00E+05 | 3.33E+05 | 0.33 | " |
| LDPE 100um | C10111201 | 1.02E+05 | 1.33E+05 | 8.80E+04 | 1.08E+05 | - | <i>E. Coli</i> |
| LDPE+4%MMTCa20%C16-30%EDTA-cálcico-disódico | C11090101 | 540 | 840 | 240 | 5.40E+02 | 2.3 | " |
| LDPE+7%MMTCa20%C16-30%EDTA-cálcico-disódico | C11090102 | 10 | 10 | 10 | 1.00E+01 | 4.03 | " |
| LDPE + 3% antimicrobiano basado en plata | M11051605 | 2.00E+05 | 2.00E+05 | 1.00E+05 | 1.67E+05 | -0.19 | " |
| LDPE 100um | C10111201 | 1.95E+05 | 1.28E+05 | 1.68E+05 | 1.64E+05 | - | <i>S. aureus</i> |
| LDPE+4%MMTCa30%Arquad-30%EDTA-calcico-disódico | C11090101 | 3.70E+03 | 4.40E+03 | 8.00E+03 | 5.37E+03 | 1.48 | " |
| LDPE+7%MMTCa30%Arquad-30%EDTA-cálcico-disódico | C11090102 | 10 | 800 | 10 | 2.73E+02 | 2.78 | " |
| LDPE + 3% antimicrobiano basado en plata | M11051605 | 3.00E+05 | 4.20E+05 | 2.00E+05 | 3.07E+05 | -0.27 | " |

* El antimicrobiano basado en plata tiene un 2% de Ag

Tabla 2. Efectividad antimicrobiana de las películas obtenidas sobre el crecimiento de *L.innocua*, *E.coli* y *S.aureus* a 4°C durante 24 horas en caldo de pollo.

Se observa que los films que han sido aditivados con arcilla con edetato de calcio disódico muestran una efectividad antimicrobiana muy significativa frente al crecimiento de los microorganismos en caldo de pollo a 4°C. Sin embargo, las muestras con aditivo basado en plata no presentan una efectividad antimicrobiana detectable, probablemente debido a una inactivación del compuesto en contacto con aminoácidos azufrados presentes en el alimento (por ejemplo, metionina o cisteína).

Ejemplo 4: Intercalación de bisulfito de sodio (NaHSO_3) en arcillas de tipo montmorillonita. Preparación de MMT/ NaHSO_3

Inicialmente se prepara una solución al 10% de bisulfito de sodio en agua, en la que se dispersa la arcilla sin modificar. La dispersión se agita durante 24 h a 40 °C. Finalmente se filtró la arcilla por succión y se secó en un atomizador. El análisis químico de la arcilla resultante muestra un contenido de NaHSO_3 (detectado como SO_2) de 16,20 %. El difractograma de rayos X de la arcilla resultante (ver figura 3) muestra que el pico basal no se ha desplazado de su posición inicial (7.02° , 2θ), lo cual indica que no hay cambios en la distancia interlaminar.

Ejemplo 5: Intercalación de bisulfito de sodio (NaHSO_3) en arcillas de tipo montmorillonita, previamente modificadas con 30% de arquad. Preparación MMT/ NaHSO_3 /30% arquad.

Se prepara una solución al 3% de bisulfito de sodio en agua, en la que se dispersa la arcilla tipo montmorillonita previamente modificada con 30% de

arquad. La dispersión se agita durante 24 h a 40 °C. Finalmente se filtró la arcilla por succión y se secó en atomizador. El análisis químico de la arcilla resultante muestra un contenido de NaHSO₃ (detectado como SO₂) de 5,9 %. El difractograma de rayos X de la arcilla resultante (figura 4) muestra que la distancia interlaminar de la arcilla modificada con arquad y posteriormente modificada con NaHSO₃ ha aumentado 3.2 Å (lo que corresponde a un desplazamiento del ángulo inicial de 2.9 a 2.6; 2θ).

Ejemplo 6: Capacidad antioxidante de NaHSO₃/MMT y NaHSO₃/30% arquad/MMT

El efecto antioxidante por contacto de las arcillas NaHSO₃-MMT y NaHSO₃/30% arquad/MMT se determinó utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron en viales de vidrio de 3 ml, por triplicado, porciones de 30mg de cada arcilla. Se añadió en cada tubo 1 ml de una solución stock 0,05g/L de DPPH en metanol, cuya absorbancia a 517 nm es de 1,2. Paralelamente se prepararon tres muestras controles sin arcilla que contenían 1ml de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad durante 24°C durante 24h. Seguidamente, se filtraron las muestras y se midió la absorbancia al sobrenadante a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH:

$$\% \text{ Inhibición del DPPH} = (\text{Abs control} - \text{Abs muestra}) / \text{Abs control}$$

Los resultados muestran que estas arcillas son capaces de atrapar radicales libres, actividad que puede extenderse a los radicales libres del oxígeno (responsables de los procesos de oxidación de sustratos susceptibles, como insaturados y centros metálicos). En la Figura 5 se observa que las arcillas modificadas con bisulfito de sodio y bisulfito de sodio/arquad tienen capacidad de secuestrar radicales libres (hasta un 45,78%).

Ejemplo 7: Método de macrodilución en tubo para determinar actividad antimicrobiana de arcillas NaHSO₃/MMT

Las muestras fueron evaluadas según el método de macrodilución en tubo estipulado por el Comité Nacional de Estándares de Laboratorio Clínico, con diversas modificaciones. Para ello, se introdujeron 0,1 y 0,01 g de arcilla en tubos con medio de cultivo estéril (TSB) a pH=6,2. Seguidamente, se inoculó *S. aureus* en fase exponencial media a una concentración en el tubo de aproximadamente $1 \cdot 10^5$ UFC/mL (UFC: unidades formadoras de colonia). Las muestras se prepararon por duplicado y se incubaron a 37°C durante 24 h. Seguidamente, se procedió al recuento de las células viables en cada tubo mediante siembra en placa de las diluciones seriadas (de nuevo incubación a 37°C durante 24 h). La tabla 3 muestra que la arcilla NaHSO₃/MMT puede causar una reducción de entre 90 y 99% de las unidades formadoras de colonia en los casos en que se testaron 0,01 y 0,1 g de arcilla, respectivamente.

| Arcilla | Peso (g) arcilla evaluado | UFC/ml | % reducción |
|-------------------------|---------------------------|-----------------|-------------|
| NaHSO ₃ /MMT | 0,1 | 3,06e6 / 2,88e6 | 99,0 |
| NaHSO ₃ /MMT | 0,01 | 2,56e7 / 3,16e7 | 90,0 |

Tabla 3. Efectividad antimicrobiana de NaHSO₃/MMT frente al crecimiento de *S. Aureus*, a 37 °C

20

Estos resultados indican que la arcilla NaHSO₃/MMT tiene actividad antimicrobiana, característica que es muy ventajosa para acotar o eliminar la reproducción de microorganismos patógenos en envases alimentarios.

25

Ejemplo 8: Preparación de composites de polietileno de alta densidad (HDPE), polietiléntereftalato (PET) y elastómero, con 15% NaHSO₃/MMT ó 15% NaHSO₃/30% arquad/MMT.

En la cámara de un plastógrafo previamente precalentada (ver Tabla 4) se añadieron alternativamente 12,75 g de polímero virgen y 2,25 g de arcilla, a una velocidad de mezclado de 5 rpm.

| <i>Polímero</i> | <i>T (°C) mezclado</i> | <i>RPM</i> |
|-----------------|------------------------|------------|
| HDPE | 160 | 100 |
| PET | 270 | 60 |
| Elastómero | 160 | 100 |

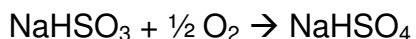
5

Tabla 4. Condiciones de mezclado

Una vez añadido el material, se aumentaron las revoluciones y se dejó mezclar el material durante 3 min. Pasado este tiempo, se recogió el material mezclado en fundido y se transformó en planchas de aproximadamente 100 micras de espesor por moldeado en compresión en una prensa hidráulica de platos calientes. Las planchas se enfriaron por inmersión en agua, se secan y se reservan en un desecador al vacío hasta su caracterización.

15 **Ejemplo 9: Capacidad secuestrante de MMT/NaHSO₃/30% arquad y MMT/NaHSO₃.**

Se pesaron 1,5 g de cada arcilla, por duplicado, en viales de 40 ml. Dentro de cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de humedad relativa en el interior, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo, con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Los tapones se dejaron en posición "cerrado" durante el ensayo. Los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno entre 1 y 60 días, utilizando un sensor de oxígeno. Los resultados de capacidad secuestrante (Figura 6) indican que la modificación de arcillas con bisulfito de sodio les concede la propiedad de reducir el contenido de oxígeno en el espacio cabeza, hasta 9,95 ml de oxígeno por gramo de arcilla. Eso se debe a la reacción que ocurre entre el bisulfito contenido en la arcilla y el oxígeno del medio:



5 La arcilla con mayor capacidad de absorber oxígeno es la que contiene sólo bisulfito de sodio, que contiene más NaHSO_3 que la arcilla con doble modificación arquad/ NaHSO_3 .

Ejemplo 10: Capacidad antioxidante de composites de HDPE y PET con arcilla de bisulfito de sodio.

10

El efecto antioxidante por contacto de los composites de HDPE y PET, descritos en el ejemplo 8, se determinó utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron en viales de vidrio de 3 ml, por triplicado, porciones de 30mg de cada
15 film. Se añadió en cada tubo 1 ml de una solución stock 0,05g/L de DPPH en metanol, cuya absorbancia a 517 nm de es de 1,2. Paralelamente se prepararon tres muestras controles sin film que contenían 1ml de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad a 24°C durante 24h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se
20 expresan en % de inhibición del DPPH:

$$\% \text{ Inhibición del DPPH} = (\text{Abs control} - \text{Abs muestra}) / \text{Abs control}$$

25 La Figura 7 muestra que, en general, todos los composites evaluados exhiben capacidad antioxidante, observándose la mayor actividad en composites de HDPE-MMT/ NaHSO_3 (26,95% de viraje de DPPH). En el caso de los composites de PET, no se observan diferencias significativas al aditivar con la arcilla de modificación simple (sólo NaHSO_3) o doble (NaHSO_3 /arquad). Los resultados demuestran que tanto el HDPE como PET, materiales ampliamente
30 utilizados en envases alimentarios, tienen la propiedad de captar radicales libres procedentes del oxígeno, condición que puede resultar ventajosa para la extensión de la vida útil de los alimentos al retrasar los procesos de oxidación.

Ejemplo 11: Capacidad secuestrante de oxígeno de los composites de HDPE, PET y elastómero con MMT/NaHSO₃/30% arquad y MMT/NaHSO₃.

Se pesaron 1,5 g de cada film, por duplicado, en viales de 40 ml. Dentro de
5 cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de
humedad relativa en el interior, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo,
con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Los tapones se dejaron en
posición “cerrado” durante el ensayo. Los viales se colocaron en un espacio
climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de
10 oxígeno entre 1 y 60 días, utilizando un sensor de oxígeno. Los resultados de
capacidad secuestrante se muestran en la Figura 8.

La gráfica de volumen de oxígeno consumido/g arcilla vs. tiempo indica que de
los composites aditivados con MMT/NaHSO₃ el más activo es el de elastómero,
15 que puede consumir hasta 1,88 ml de O₂/g de composite. Los composites con
HDPE y PET pueden absorber 1,54 y 0,91 ml de oxígeno por gramo de
composite, respectivamente. Estas diferencias se deben al efecto matriz, que
causa que la misma arcilla se comporte de manera distinta dependiendo de la
matriz en la que se incorpore. El PET aditivado con la arcilla que contiene
20 arquad además de bisulfito muestra una actividad menor que la del PET
aditivado con arcilla modificada sólo con bisulfito: 0,51 ml de O₂/g composite.
Los resultados indican que los composites de PET y HDPE aditivados con las
arcillas basadas en bisulfito tienen capacidad para absorber oxígeno, propiedad
que puede resultar beneficiosa en la extensión de la vida útil de alimentos
25 envasados susceptibles a la oxidación, como los alimentos de base grasa y
carnes.

**Ejemplo 12: Intercalación de bisulfito de sodio (NaHSO₃) y EDTA cálcico
disódico en arcillas de tipo montmorillonita. Preparación de
30 CaNa₂EDTA/NaHSO₃/MMT**

Inicialmente se prepara una solución al 4% de bisulfito de sodio en agua, en la
que se dispersa la arcilla sin modificación previa, para obtener una dispersión

al 14% de contenido en sólidos. Se añade a esta dispersión una solución acuosa al 3,6% de EDTA cálcico disódico, y se agita durante 24 h a 40°C. Finalmente, se seca la arcilla mediante atomizado a 220°C.

5 **Ejemplo 13: Capacidad secuestrante de oxígeno de de arcillas CaNa₂EDTA/NaHSO₃/MMT.**

Se pesaron 1,5 g de cada film, por duplicado, en viales de 40 ml. Dentro de cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de
 10 humedad relativa en el interior, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo, con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Los tapones se dejaron en posición “cerrado” durante el ensayo. Los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno a los 3, 5 y 10 días, utilizando un sensor de oxígeno.

15

| t (d) | V(ml) O ₂ /g arcilla |
|-------|---------------------------------|
| 3 | 1,3 |
| 5 | 2,35 |
| 10 | 4,25 |

Tabla 5. Resultados de capacidad secuestrante.

20 **Ejemplo 14: Método de macrodilución en tubo para determinar actividad antimicrobiana de arcillas CaNa₂EDTA/NaHSO₃/MMT.**

Las muestras fueron evaluadas según método de macrodilución en tubo estipulado por el Comité Nacional de Estándares de Laboratorio Clínico, con diversas modificaciones. Para ello, se introdujeron 0.1 g de arcilla en tubos con
 25 medio de cultivo estéril (TSB) a pH=6,2. Seguidamente, se inoculó *S. aureus* en fase exponencial media a una concentración en el tubo de aproximadamente 1*10⁵ UFC/mL (UFC: unidades formadoras de colonia). Las muestras se prepararon por duplicado y se incubaron a 37°C durante 24 h. Seguidamente, se procedió al recuento de las células viables en cada tubo
 30 mediante siembra en placa de las diluciones seriadas (de nuevo incubación a 37°C durante 24 h). La tabla 6 muestra que la arcilla

CaNa2EDTA/NaHSO₃/MMT puede causar una reducción del 99,96% de las unidades formadoras de colonia con 0,1 g de arcilla.

| Muestra | Lote | Concentración(g/mL) | UFC/mL | Media | % reducción |
|-----------------------------------|-------------|---------------------|----------|----------|-------------|
| CaNa2EDTA/NaHSO ₃ /MMT | LAB11113001 | 0,1 | 1,30E+05 | 1,03E+04 | 99,96 |
| Control sin arcilla | - | - | 2,12E+08 | 2,42E+08 | - |

*(UFC/mL control-UFC/mL muestra)/UFC/mL control *100

Tabla 6. Efectividad antimicrobiana de CaNa2EDTA/NaHSO₃/MMT frente al crecimiento de *S. Aureus*, a 37 °C.

REIVINDICACIONES

1. Material nanocompuesto que comprende los siguientes elementos:
- 5 a. una matriz;
- b. aditivos o nanoaditivos de tipo laminar con o sin modificación
 previa que se encuentran dispersos dentro de la matriz, donde
 dichos aditivos o nanoaditivos comprenden al menos un agente
10 activo seleccionado de entre EDTA, sales de EDTA y/o sales
 generadoras de SO₂ que se seleccionan del grupo que
 comprende sulfito de sodio, bisulfito de sodio, metabisulfito de
 sodio, metabisulfito de potasio, sulfito de calcio, bisulfito de calcio
 y bisulfito de potasio.
- 15 2. El material según la reivindicación 1, donde la matriz está en una
 proporción del 5 al 99,99% en peso respecto del total.
3. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde la
 matriz es polimérica o plástica.
- 20 4. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde la
 matriz polimérica o plástica se selecciona del grupo formado por las
 familias de termoplásticos, termoestables, elastómeros y materiales
 derivados de biomasa y/o biodegradables o mezclas de los mismos
25 conteniendo aditivos típicos que se añaden durante la fabricación y
 procesado de plásticos y bioplásticos.
5. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la sal
 generadora de SO₂ es el bisulfito de sodio.
- 30 6. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, donde la
 matriz comprende agentes que se seleccionan entre compuestos con
 propiedades de barrera a la radiación electromagnética, compuestos

- 5 con resistencia al fuego, compuestos con actividad antimicrobiana, sustancias de bajo peso molecular con otro carácter activo o bioactivo tales como compuestos antioxidantes naturales o sintéticos, secuestradores de oxígeno, fármacos, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, probióticos, aceites marinos, simbióticos o prebióticos.
7. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, donde el aditivo o nanoaditivo de tipo laminar, se selecciona entre filosilicatos o hidróxidos doble sintéticos.
- 10 8. El material según la reivindicación 7, donde los aditivos o nanoaditivos de tipo laminar son arcillas caoliníticas o montmorilloníticas.
9. El material según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde el aditivo o nanoaditivo de tipo laminar está modificado.
- 15 10. El material según la reivindicación 9, donde el agente modificante es un agente precursor, seleccionado del grupo formado por expansores y/o compatibilizadores y/o agentes con carácter activo y/o bioactivo.
- 20 11. El material según cualquiera de las reivindicaciones 9 ó 10, donde el agente modificante es un compuesto con carácter activo, antioxidante, antimicrobiano o absorbedor de oxígeno.
- 25 12. El material según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el agente modificante es el cloruro de didecildimetilamonio o el bromuro de hexadeciltrimetil amonio.
- 30 13. El material según cualquiera de las reivindicaciones 9 a 11, donde el agente modificante son compuestos, partículas o nanopartículas de plata, cobre o zinc o mezclas de los anteriores.

14. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, donde el aditivo o nanoaditivo está en una proporción del 0,01 al 60% en peso respecto del total.
- 5 15. El material según la reivindicación 14 donde el aditivo o nanoaditivo está en una proporción del 0,01 al 25% en peso respecto del total.
16. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, donde el aditivo o nanoaditivo es la montmorillonita.
- 10 17. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende:
- a. una matriz plástica;
 - b. montmorillonita dispersa en la matriz plástica, donde dicha montmorillonita comprende EDTA o sales de EDTA como agente activo.
- 15
18. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende:
- a. una matriz plástica;
 - b. montmorillonita dispersa en la matriz plástica, donde dicha montmorillonita comprende bisulfito sódico como agente activo.
- 20
19. El material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, que comprende:
- a. una matriz plástica;
 - b. montmorillonita dispersa en la matriz plástica, donde dicha montmorillonita comprende EDTA o sales de EDTA y bisulfito sódico como agentes activos.
- 25
- 30 20. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, para la fabricación de un envase con propiedades antimicrobianas y/o antioxidantes y/o secuestrantes de oxígeno.

21. Envase que comprende el material nanocompuesto de cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19.
- 5 22. Uso del envase de la reivindicación 21, para la conservación y/o protección de alimentos, medicamentos, instrumental médico o productos de higiene.
23. Uso del material según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19 en recubrimientos plásticos.
- 10 24. Procedimiento para la obtención de los materiales nanocompuestos según las reivindicaciones 1 a 19, que comprende las siguientes etapas:
- 15 a. dispersión del aditivo o nanoaditivo laminar con o sin modificación química o tratamiento físico previo, en una solución de al menos un agente activo seleccionado de entre EDTA, sales de EDTA o bisulfito sódico en una arcilla;
- b. secado opcional del producto obtenido en la etapa a);
- 20 c. adicionar a una matriz, el producto obtenido en la etapa b).
25. El procedimiento según la reivindicación 24, donde la dispersión de la etapa a) se lleva a cabo en agua, isopropanol o mezclas de los mismos.
- 25 26. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 ó 25, donde la dispersión del paso a) se realiza en un reactor asistida por agitación simple, homogenizadores y/o ultrasonidos.
- 30 27. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 26 donde la etapa b) de secado, se realiza en un atomizador, mediante filtroprensa o en centrífuga.

28. El procedimiento según la reivindicación 24, donde tras la etapa de dispersión a), se añade la suspensión directamente a la matriz sin un proceso de secado previo.

5 29. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 28, donde el aditivo o nanoaditivo ha sido sometido, previo a la dispersión del paso a), a tratamientos físicos de reducción del tamaño de partícula y/o de purificación mediante eliminación de óxido de silicio u otras partículas duras y/o eliminación de la materia orgánica.

10

30. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 24 a 29, donde el aditivo o nanoaditivo, previo a la dispersión del paso a) ha sido sometido a un tratamiento de modificación superficial en una o varias etapas con expansores tales como el dimetil sulfóxido y/o modificadores tales como las sales de metales, partículas de metales y/o sales de amonio.

15

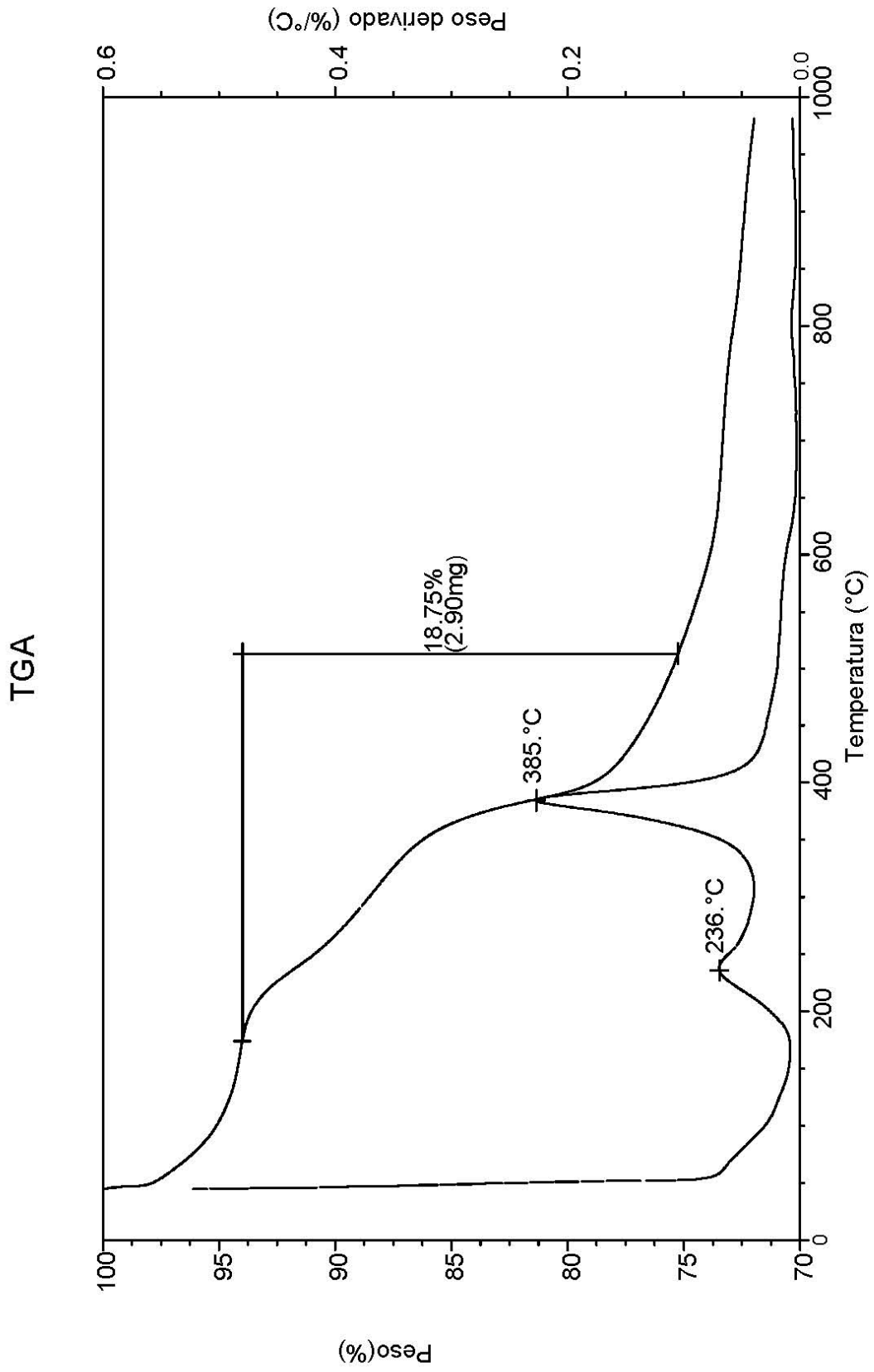


Fig. 1

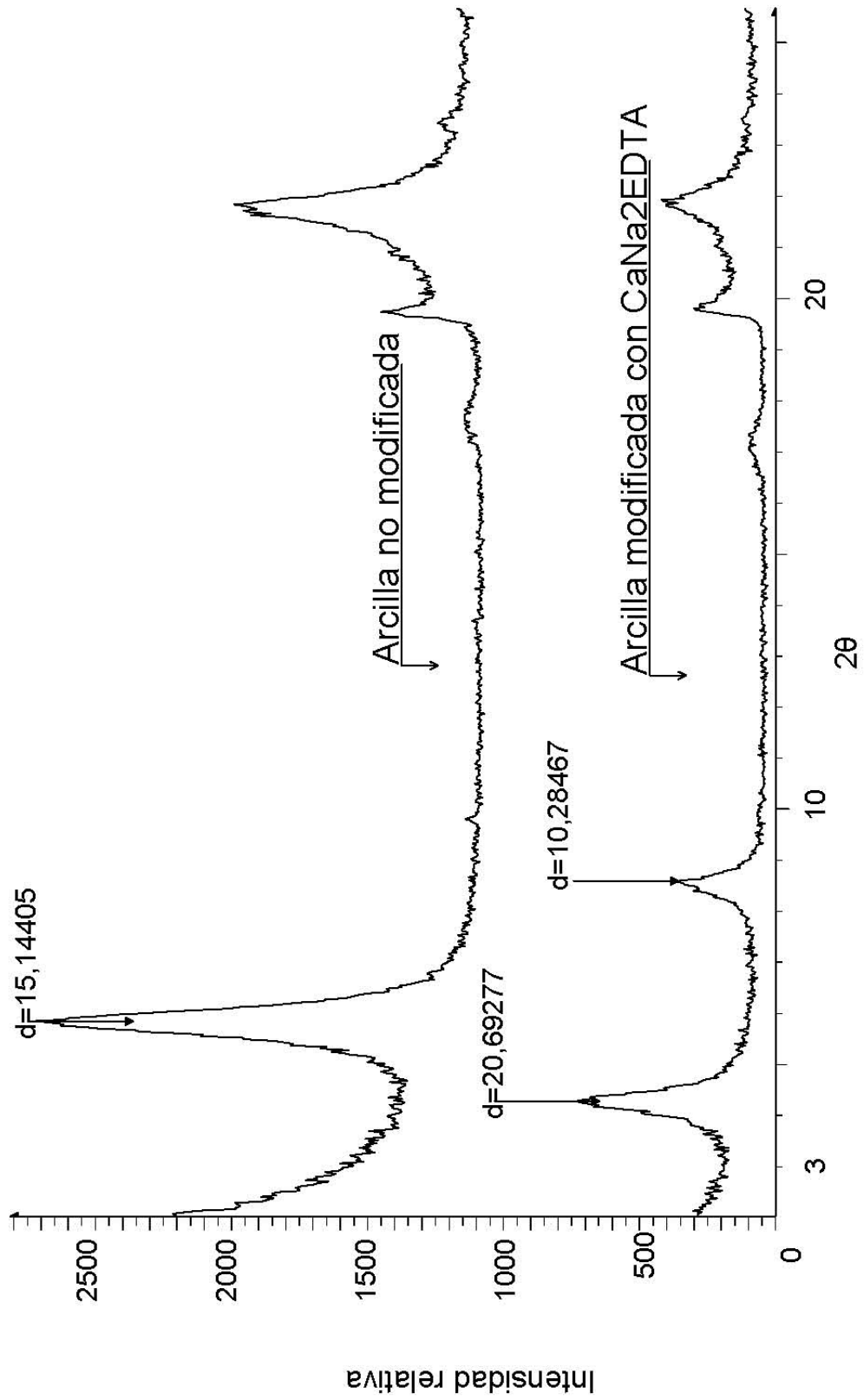


Fig 2

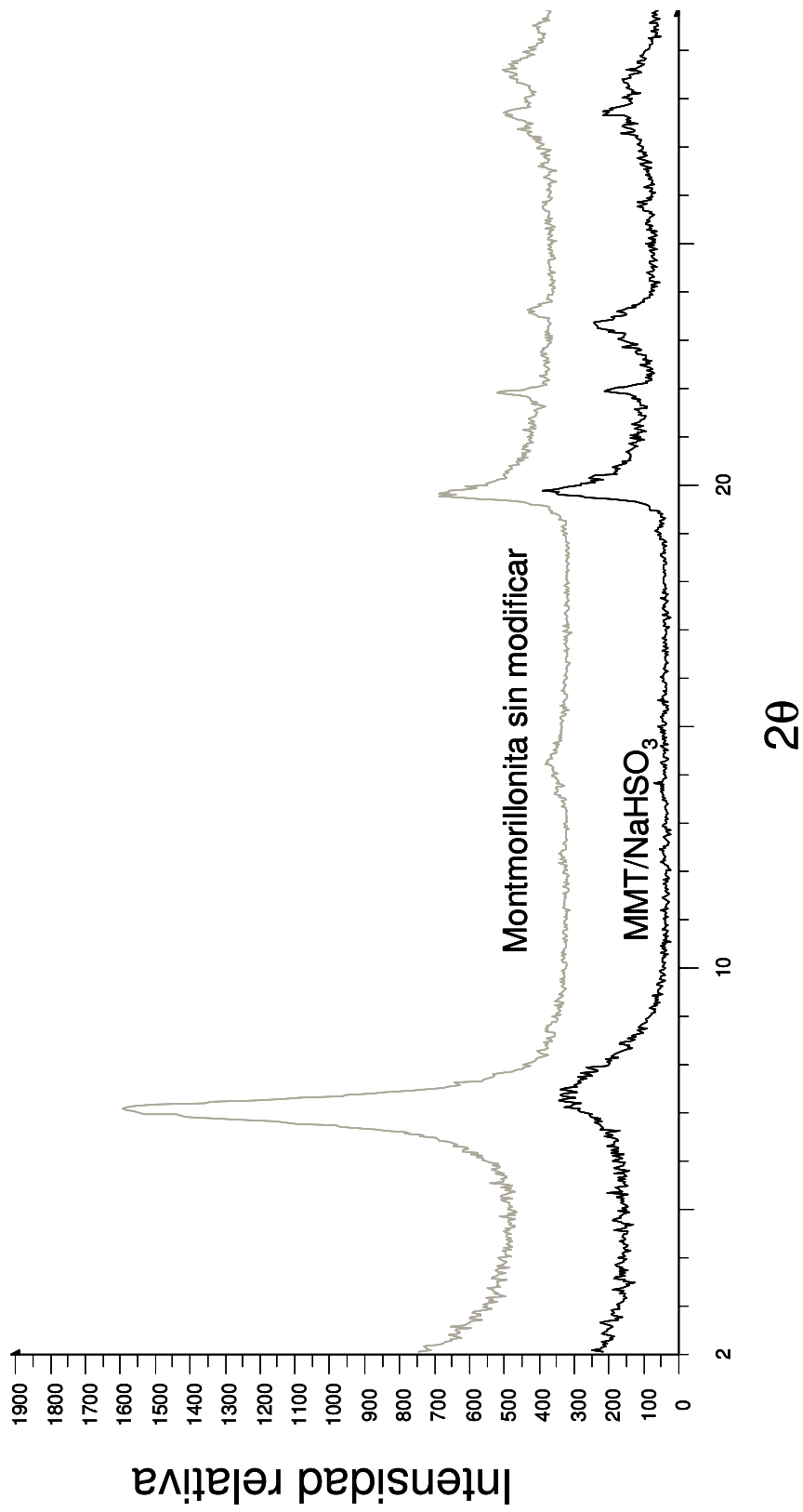


Fig 3

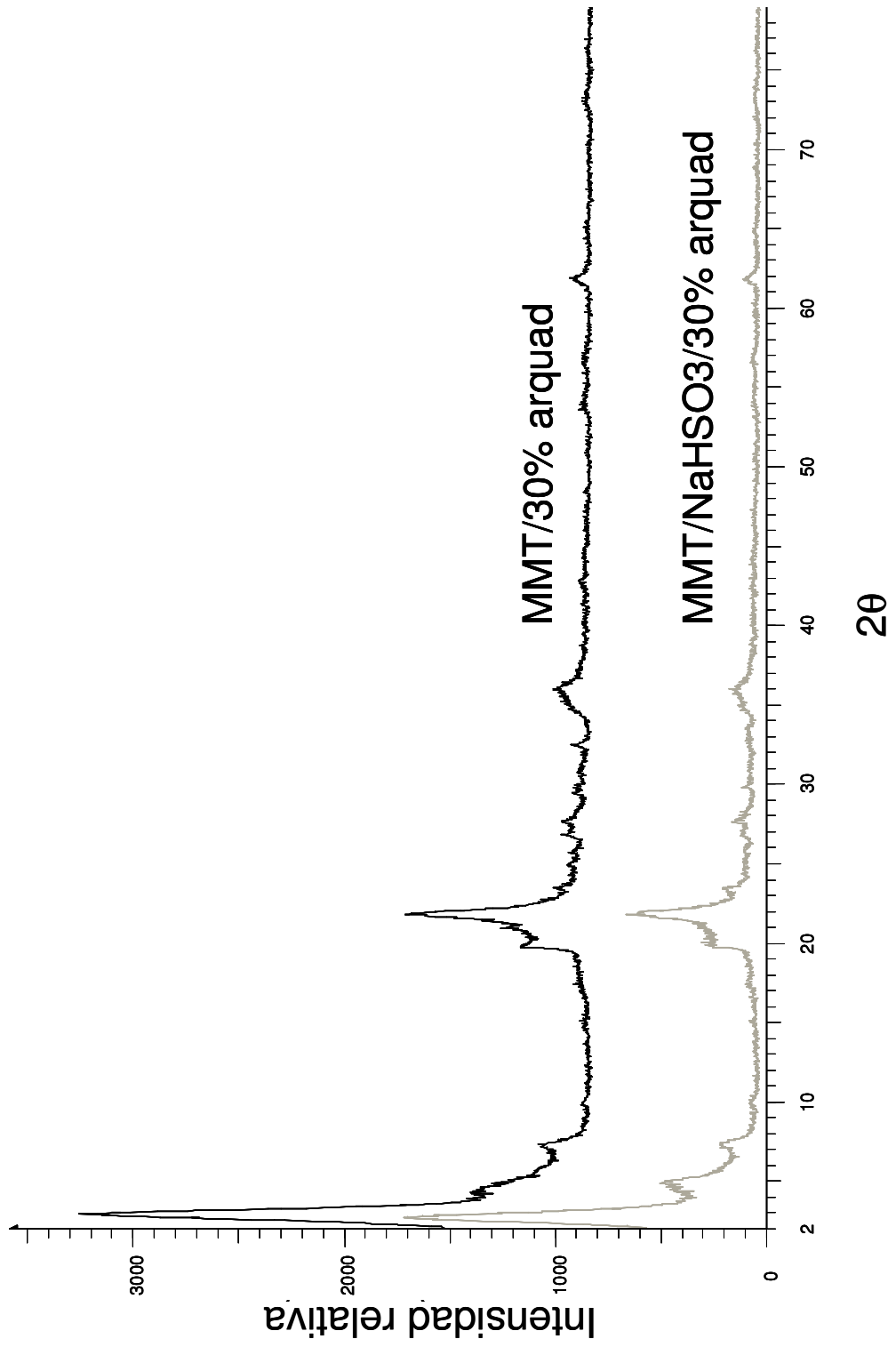


Fig. 4

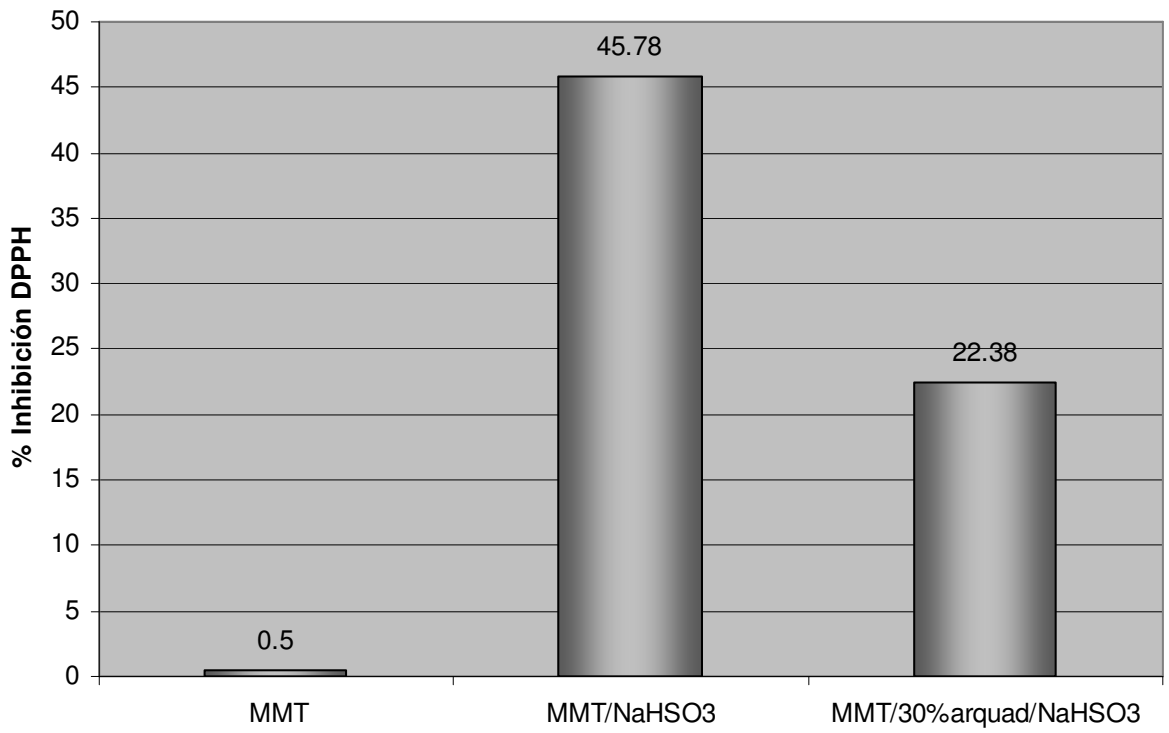


Fig. 5

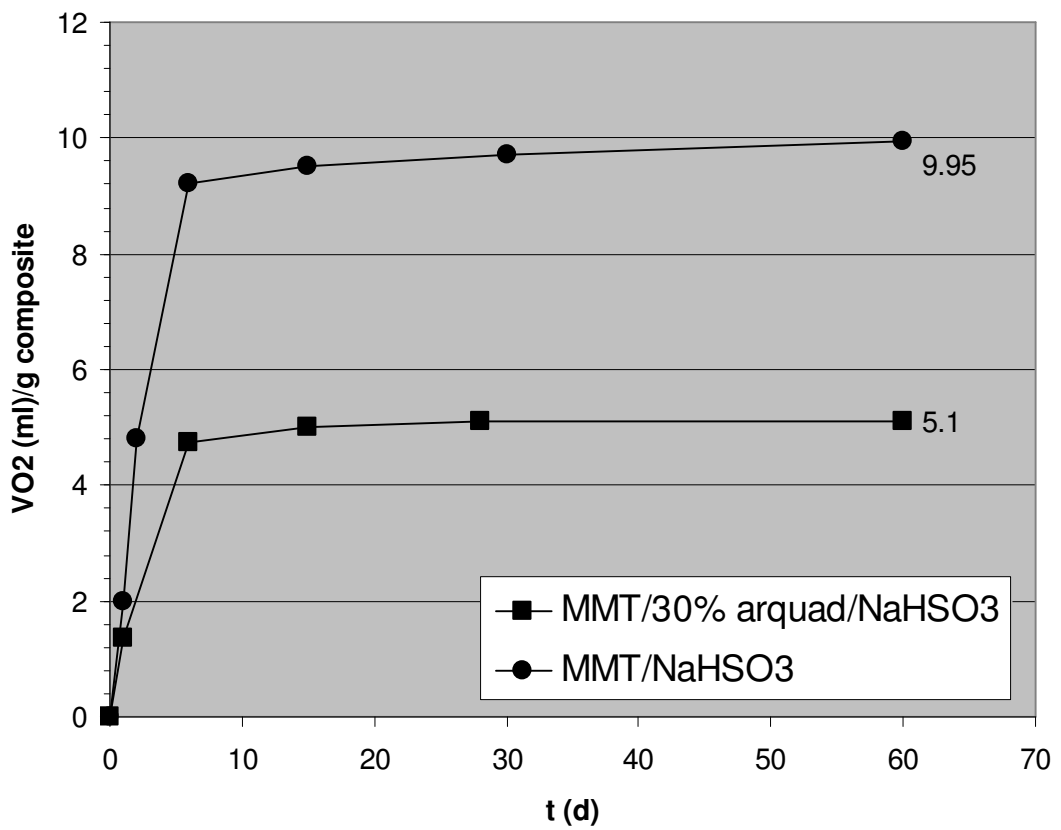


Fig. 6

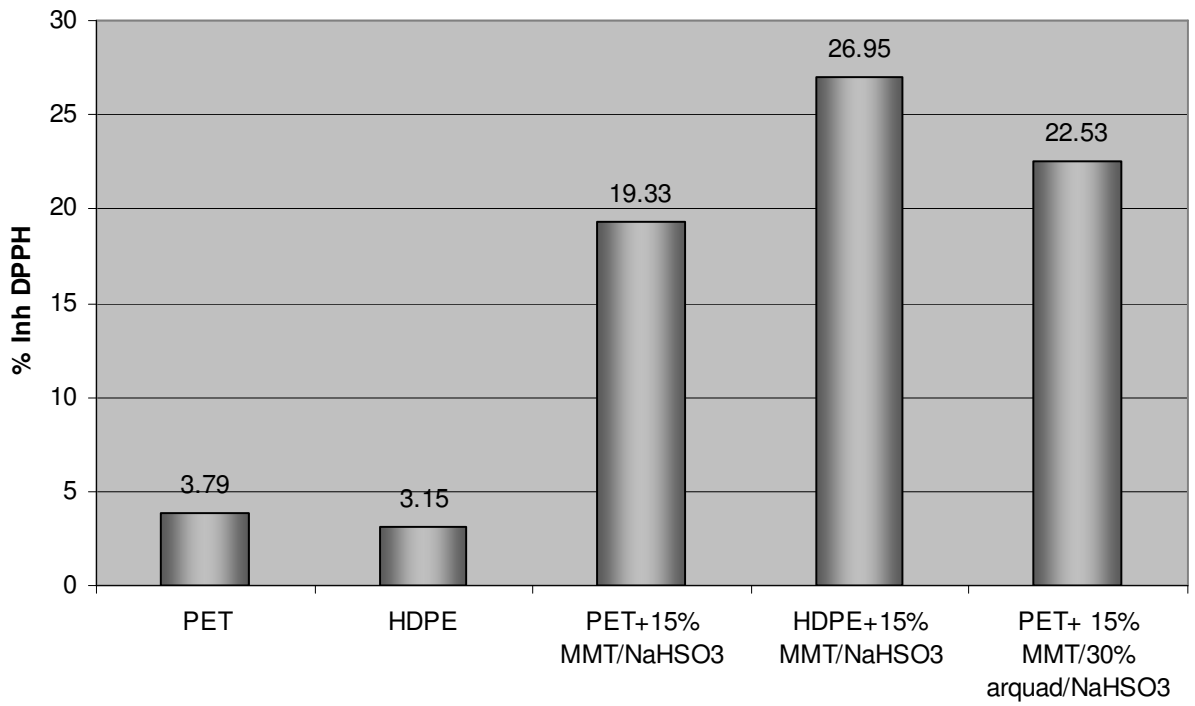


Fig. 7

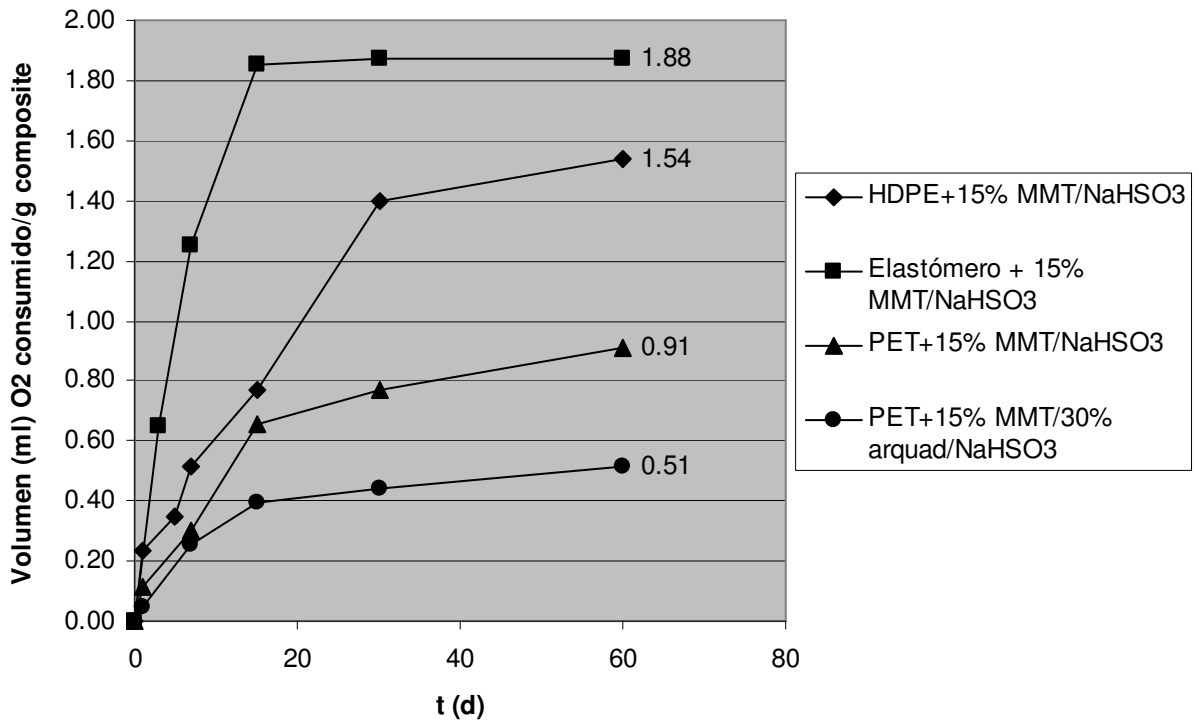


Fig. 8