

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 434 825**

21 Número de solicitud: 201230904

51 Int. Cl.:

C01B 33/38 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

C08K 7/00 (2006.01)

B65D 65/38 (2006.01)

A23L 3/3436 (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

11.06.2012

43 Fecha de publicación de la solicitud:

17.12.2013

71 Solicitantes:

**NANOBIOMATTERS RESEARCH &
DEVELOPMENT, S.L. (100.0%)
Parque Tecnológico C/ Louis Pasteur, 11 Nave 6
46980 Paterna (Valencia) ES**

72 Inventor/es:

**BUSOLO PONS, María y
LAGARÓN CABELLO, José María**

74 Agente/Representante:

PONS ARIÑO, Ángel

54 Título: **Materiales activos basados en cerio con capacidad catalítica y procedimiento para su obtención**

57 Resumen:

Materiales activos basados en cerio con capacidad catalítica y procedimiento para su obtención.

La presente invención se refiere a nanoarcillas que comprenden partículas de óxidos de cerio o cerio metálico, e hidrógeno o un agente donador de hidrógeno que puede estar intercalado o no en la estructura de la arcilla. Se refiere también a nanocompuestos basados en la incorporación de las mencionadas nanoarcillas en una matriz plástica por cualquier método de fabricación o procesado de plásticos. Adicionalmente, la presente invención se refiere al uso de estos materiales nanocompuestos en aplicaciones de envasado de productos sensibles al oxígeno y a la oxidación.

ES 2 434 825 A1

DESCRIPCIÓN

Materiales activos basados en cerio con capacidad catalítica y procedimiento para su obtención

5 La presente invención se refiere a materiales nanocompuestos que contienen nanoarcillas como soporte de partículas de óxidos de cerio o cerio metálico. Estos compuestos intercalados o soportados en las nanoarcillas actúan como catalizador de la reacción de producción de agua a partir de oxígeno e hidrógeno, el cual puede estar directamente en forma de gas o generado por un agente donador de hidrógeno. Las láminas de arcillas naturales y/o sintéticas en las que están intercalados los compuestos inorgánicos a los que se les atribuyen propiedades catalíticas, opcionalmente
10 pueden contener otros compuestos orgánicos, metálicos, inorgánicos o combinación de los mismos que pueden ejercer un papel de agentes de compatibilización, de dispersión, de aumento de la funcionalidad, o de combinación de éstas.

Además se describe la formulación de materiales nanocompuestos basados en la incorporación de las citadas nanoarcillas en una matriz plástica por cualquier método de fabricación o procesado de plásticos, como métodos de deposición 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 (e.g. extrusión, inyección, soplado) y/o métodos de polimerización in-situ.
15

20 La presente invención refiere el uso de los materiales nanocompuestos activos basados en nanoarcillas modificadas con óxido de cerio o cerio metálico, y que contienen una fuente de hidrógeno que bien puede formar parte del nanocompuesto o del sistema de envasado, y que actúan como materiales activos secuestrantes de oxígeno en aplicaciones de envasado de productos sensibles al oxígeno y a la oxidación.

25 ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

Uno de los principales problemas de la conservación de alimentos es la oxidación, que causa pérdidas en las propiedades nutricionales (originadas por degradación de vitaminas y lípidos, insolubilización de proteínas) y organolépticas (rancidez, pardeamiento, pérdida de aromas, decoloración, cambios de textura y forma). Las reacciones de oxidación provienen de la acción directa del oxígeno molecular y de sus radicales libres, pueden contribuir al desarrollo de microorganismos aerobios, que deterioran más rápidamente el alimento y pueden significar un riesgo para la salud del consumidor. El deterioro general del alimento se traduce en rechazo del producto por parte del consumidor, y por ende, en pérdidas para el productor. Una de las formas de evitar las acciones directas e indirectas del oxígeno en la calidad de los productos envasados es reducir o eliminar el contenido de oxígeno en el interior del envase usando un absorbedor.
30

Una opción novedosa para evitar la acción del oxígeno en los alimentos envasados es la incorporación de agentes secuestrantes de oxígeno en los materiales plásticos para obtener compuestos activos que posteriormente se emplean en la fabricación de artículos para el envasado. Esta opción no implica la distorsión del material de envasado por adición de un elemento extraño al alimento (como es el caso de los *sachets*) y no tiene limitaciones respecto al tipo de alimento (sólido o líquido). Por otra parte, las exigencias del mercado estimulan el desarrollo de materiales de envases que no solamente protejan los productos y mantengan la frescura y calidad, sino que permitan diseños modernos y permitan al consumidor valorar el producto a simple vista. Para cumplir con estas exigencias se precisan materiales activos con mínimo o ningún impacto en el aspecto respecto a los materiales puros (color, transparencia). Los polímeros de mayor uso en envases alimentarios por sus propiedades barrera a diferentes permeantes, resistencia, versatilidad y transparencia son los poliésteres (p.e. polietiléntereftalato, PET), polietileno de alta y baja densidad (HDPE y LDPE, respectivamente), polipropileno (PP), copolímeros del etileno (p.e. acetato de vinilo, EVA; etilénvinil alcohol, EVOH), poliamidas, poliestirenos y PVC, entre otros. Otros sistemas basados en PET incluyen la mezcla con poliamidas aromáticas, compatibilizantes y catalizador de cobalto (por ejemplo el descrito en US2010209641). Otros sistemas secuestrantes de oxígeno incluyen un polímero de base (principalmente PET), un compuesto orgánico no polimerizable susceptible a la oxidación, y una sal de metal de transición, más específicamente cobalto, entre 10-100 ppm (por ejemplo descrito en la patente US7,691,290). Otros sistemas activos son aquellos compuestos de PET para la manufactura de botellas, cuya funcionalidad se basa en la reacción entre el hidrógeno y el oxígeno para producir agua, y que consisten en la incorporación de un catalizador redox (típicamente una sal de paladio) en el cuerpo de la botella y un generador de hidrógeno (típicamente un hidruro inorgánico como el borohidruro de sodio, NaBH₄) incorporado en el tapón (US2010/0028499).
35

Por su parte, el NaBH₄ se ha utilizado como blanqueador de arcillas (patentes US3,290,161 y US3,937,632), pero hasta el momento no se ha protegido o descrito la incorporación de hidruros inorgánicos u otras fuentes de hidrógeno en arcillas por métodos químicos o físicos.
40

El óxido de cerio deficiente en oxígeno, sólo o combinado con otros óxidos inorgánicos, también ha encontrado aplicación en la eliminación de oxígeno. Las patentes, US2009/0126573 y US2011/0086757 explican la reacción con el oxígeno del óxido de cerio poroso de área superficial variable y su incorporación en diferentes matrices poliméricas para fabricar envases activos alimentarios de diferentes monocapas o multicapas.
45

La modificación de arcillas con moléculas orgánicas con capacidad para absorber oxígeno y con modificantes orgánicos como compatibilizantes, y su uso en la elaboración de materiales activos para envases alimentarios de diferentes configuraciones está detallado en la patente US6,610,772. Adicionalmente, esta patente recoge el uso de metales de transición como catalizadores de la reacción secuestrante de oxígeno.

El óxido de cerio, CeO_2 o ceria, es un material que ha mostrado ser versátil por la infinidad de aplicaciones que puede tener en catálisis, como conductor en celdas de combustible, como material de pulido ultra preciso, y más recientemente, en biomedicina. La ceria es un compuesto no estequiométrico en el que el átomo de cerio puede coexistir en los estados de oxidación (III) y (IV). Esta dualidad se traduce en la existencia de sitios vacantes de oxígeno en la estructura cristalina que son los responsables de la capacidad redox de la nanoceria, y que es particularmente útil en catálisis. En las aplicaciones catalíticas, la actividad del catalizador depende del tamaño de partícula, por lo que las nanopartículas de ceria muestran alta actividad respecto a partículas más gruesas. Existen diferentes procedimientos para síntesis de nanoceria, como la precipitación en solución, métodos sol-gel, procesos combinados hidrotérmicos-microondas, síntesis electroquímica, sono-química, coprecipitación gas-líquido y fusión alcalina.

La solicitud de patente PCT/ES2012/070391 describe la modificación de arcillas con cerio metálico, utilizando diferentes agentes reductores, y su comportamiento como agente secuestrante de oxígeno. Estas arcillas una vez incorporadas en matrices poliméricas dan lugar a nanocompuestos activos con propiedades secuestrantes de oxígeno. En este caso, la actividad del material radica en la oxidación del cerio metálico soportado en la nanoarcilla. Sin embargo, hasta el momento, y según se tienen entendido, no se ha reportado ni patentado el uso de arcillas modificadas con óxido de cerio o cerio metálico como catalizador de procesos redox, específicamente de la combinación del oxígeno con el hidrógeno para producir agua. Tampoco se ha reportado o protegido la mezcla física de hidruros metálicos u otros agentes químicos generadores de hidrógeno con arcillas o sólidos porosos como método de preparación de un sistema generador de hidrógeno. Por ende, tampoco se ha reportado o patentado la incorporación de nanoarcillas que contienen óxido de cerio o cerio metálico y la mezcla física de nanoarcillas con agentes generadores de hidrógeno en matrices poliméricas para la producción de materiales plásticos con capacidad secuestrante de oxígeno.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención se refiere a la fabricación de materiales activos secuestrantes de oxígeno usando nanocompuestos poliméricos que contienen nanoarcillas modificadas con óxido de cerio o cerio metálico, y una fuente de hidrógeno. El hidrógeno requerido para esta reacción puede provenir bien de precursores orgánicos o inorgánicos mezclados físicamente con nanoarcillas e incorporados en el nanocompuesto, o de reacciones de hidrólisis de compuestos orgánicos o inorgánicos catalizadas por enzimas o bacterias, o de hidrólisis de aleaciones, o de la modificación previa de la atmósfera del sistema, entre otras fuentes. El oxígeno requerido para esta reacción está provisto de manera natural por el sistema; bien porque está en la atmósfera de contacto con el material o porque ingresa desde el exterior, en el caso de un envase, o bien porque forma parte de la atmósfera del producto envasado (espacio cabeza).

La presente invención describe la incorporación de óxido de cerio o cerio metálico en nanoarcillas (filosilicatos laminares). El óxido de cerio o el cerio metálico contenido en la arcilla actúa como catalizador del proceso de producción de agua a partir de oxígeno e hidrógeno. El comportamiento catalítico del óxido de cerio o del cerio metálico puede potenciarse si se soporta en sustratos con áreas superficiales elevadas, como lo pueden ser las arcillas. Dado que las reacciones de catálisis se producen en la superficie de la ceria o del metal, una mayor superficie disponible conseguida a partir de la disminución del tamaño de partícula mediante una dispersión homogénea y efectiva en el soporte aumentaría la eficacia catalítica. Las nanoarcillas modificadas exhiben estabilidad térmica y compatibilidad necesarias para ser incorporadas en matrices poliméricas bajo diferentes condiciones de procesado y así producir los correspondientes materiales nanocompuestos. Estos materiales nanocompuestos aplicados a envases alimentarios presentan una mayor capacidad absorbidora de oxígeno, y por tanto una mayor protección del alimento a conservar, sin contener componentes nocivos para la salud, como otros materiales similares descritos que contienen derivados de paladio.

Esta patente también explica la función captadora de oxígeno de los materiales nanocompuestos poliméricos que contienen nanoarcillas con óxido de cerio o cerio metálico en presencia de hidrógeno y de oxígeno, cuando éste se encuentra de manera natural en el ambiente químico, es decir, no se suministra forzosamente.

En la presente invención la propiedad activa de los materiales nanocompuestos obtenidos la confiere la incorporación del óxido de cerio o cerio metálico en las nanoarcillas, que opcionalmente pueden también contener otras sustancias orgánicas, inorgánicas, metálicas, o combinación de ellas, que actúen como expansores, compatibilizantes entre la arcilla y la matriz polimérica, como potenciadores de funcionalidad, como estabilizadores de los metales o combinaciones de estas funciones.

Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a una composición que comprende:

a) una nanoarcilla con o sin modificación orgánica o inorgánica que comprende al menos un compuesto de cerio

intercalado, donde dicho compuesto de cerio se selecciona de entre cerio metálico, óxidos de cerio (III) u óxidos de cerio (IV), e

b) hidrógeno gas o un agente donador de hidrógeno,

5 caracterizada porque el hidrógeno gas o el agente donador de hidrógeno puede estar intercalado en la estructura laminar de la nanoarcilla, o no intercalado.

En la presente invención se entiende por nanoarcillas a aquellas estructuras laminares de arcilla que se disgregan para dispersarse cuando se incorporan en matrices plásticas.

10 La nanoarcilla descrita se selecciona del grupo formado por silicatos laminares y/o hidróxidos dobles laminares. De manera más preferida, las nanoarcillas se seleccionan del grupo formado por: arcillas de tipo montmorillonita, caolinita, bentonita, esmectita, hectorita, sepiolita, gibsita, dicktita, nacritita, saponita, haloisita, vermiculita, mica, y/o mezclas de los mismos o con otros filosilicatos, principalmente, con o sin modificación superficial orgánica y/o inorgánica. Aún más preferiblemente, las nanoarcillas se selecciona entre montmorillonita o caolinita.

15 En la composición de la presente invención los óxidos de cerio y el cerio metálico son los modificantes que primordialmente confieren las propiedades activas a las nanoarcillas. Las nanoarcillas descritas pueden opcionalmente contener otros modificantes orgánicos que cambian la naturaleza química de la superficie de las arcillas. Cuando se aplica la modificación superficial, permite además de introducir o acentuar la actividad activa por incorporación de compatibilizantes con propiedades activas, aumentar la compatibilidad entre la nanoarcilla y una matriz polimérica, para conseguir mejor dispersión y distribución de la arcilla. Se logra así, conseguir una morfología con óptima dispersión y exposición superficial de las sustancias activas (óxido de cerio o cerio metálico).

20 En la presente invención, se entiende como agente donador de hidrógeno una molécula que contiene hidrógeno en su composición y que es capaz de cederlo a otras moléculas mediante diversos tipos de reacciones tales como, pero sin limitarse a, reacciones redox, electroquímicas, de hidrólisis, enzimáticas, etc.

25 En una realización preferida, el agente donador de hidrógeno se selecciona del grupo que comprende metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, borohidruros de metales alcalinos, hidruros orgánicos de aluminio y estaño, entre otros. En una realización más preferida, el agente donador de hidrógeno es borohidruro sódico.

30 En una realización preferida, los compuestos de cerio estarán contenidos en las nanoarcillas en una proporción en peso del 0,01 al 50%, ambos valores inclusive. De manera más preferida, en una proporción en peso del 1% hasta 40% ambos valores inclusive, y de manera aún más preferida del 5 al 30%.

35 Según la formulación preferida, los agentes donadores de hidrógeno estarán contenidos bien fuera o bien soportados en las nanoarcillas en una proporción en peso del 0,01 al 50%, ambos valores inclusive.

40 En una realización preferida, la nanoarcilla comprende agentes compatibilizadores o intercalantes seleccionados entre sustancias metálicas, inorgánicas, orgánicas o híbridas en la estructura laminar. En este mismo sentido, los compuestos a intercalar o soportar 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 valeratos, materiales biomédicos tales como las hidroxiapatitas, sales de fosfonio y fosfatos de sales orgánicas. También se pueden intercalar sales de amonio cuaternario tales como los cloruros de mono- y di-alquil amonio y más preferentemente cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio si bien preferiblemente se utilizaran 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, esteres 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-(dodeciloxi) metilamonio; y quitosano y sus derivados.

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 tensoactivos u otro tipo de nanoaditivos, 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, lípidos tales como cera de abeja, cera de carnauba, cera de candelilla, gomalaca y ácidos grasos y monoglicéridos y/o mezclas de todos los anteriores.

En una realización preferida, los agentes compatibilizantes o intercalantes estarán contenidos en las nanoarcillas en una proporción en peso del 0,01 al 50%, ambos valores inclusive. De manera preferida, en una proporción en peso del 1% hasta 40% ambos valores inclusive, y de manera aún más preferida del 5 al 30%.

Un segundo aspecto de la invención se refiere a un procedimiento de obtención de la composición descrita anteriormente que comprende las siguientes etapas:

a) Disminución del tamaño de arcillas naturales 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.

b) 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, preferiblemente se consigue una disminución del tamaño de partícula por debajo de 25 micras y más preferiblemente por debajo de 7 micras en el denominado D90 (no más del 10% del material está por encima de ese valor).

Tras la etapa b) se pueden llevar a cabo las siguientes etapas opcionales:

b') eliminación de la materia orgánica mediante técnicas de decantación, recogida de sobrenadante o por reacción química con substancias oxidantes tales como peróxidos e hipoclorito de sodio.

b'') eliminación más fina 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.

c) Obtención de finos laminares bien en suspensión líquida o en polvo bien mediante posterior secado 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.

Opcionalmente, se puede realizar una etapa de adición c') a las estructuras laminares en al menos un paso, de precursores del tipo expansor (tabla 1).

Expansor	d _{expansor} (nm)	Expansor	d _{expansor} (nm)
Caolinita sin modificar	0,72	Montmorillonita sin modificar	0,98
Dimetil sulfóxido (DMSO)	1,11	Polióxido de etileno	1,12
Nitrato de plata	0,74	Nitrato de plata	0,99
Acetato de plata	0,74	Acetato de plata	0,99
Cloruro de níquel	0,75	Cloruro de níquel	0,99
Cloruro de cobalto	0,76	Cloruro de cobalto	0,99
Nitrato de cobre	0,76	Nitrato de cobre	1,00
N-metil formamida (NMF)	1,02	Acetobutirato de celulosa	1,13
Hidracina hidratada	1,03	Butirato de calcio	0,92
Agua	0,78	Acetoisobutirato de sacarosa	1,08
Alcoholes	1,10	Butirato de manganeso	0,95
Hidracina anhidra	0,96	Carboximetil almidón	>3
Acetamida	1,09	Almidón	1,21
DMSO+Metanol(MeOH)	1,12	Hidroxiethylalmidón	1,15
Acido hexanoico	1,23	Hidroxiopropilalmidón	1,14
Acrilamidas	1,44	Adonitol	1,04
Glucosa	1,25	Sorbitol	1,19
Archilamida	1,14	Dibencilidensorbitol	1,16
Acido salicílico	1,07	Etilen glicol	0,95
Acetato de manganeso	1,41	Polipropilenglicol	1,01
Caprolactama	1,18	Propilenglicol	1,01
Acetato de vinilo	1,21	Acido glicólico	1,06
Acetato potásico	1,39	Trietilénglicol	1,08
Acido tánico	1,09	Tetraetilénglicol	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>Polietilen glicol M_w=1000</i>	1,11
<i>Acido acético</i>	1,10	<i>Polietilen glicol 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: Expansores y distancia entre láminas de algunos tipos de arcilla, generada tras la adición del expansor

5 Los expansores del grupo formado por DMSO, alcoholes, acetatos, o agua o mezcla de los mismos, y sales metálicas de plata, cobre, hierro, titanio, cerio, zinc, níquel o cobalto activan los finos mediante un incremento inicial del espaciado basal de las láminas y modifican las características superficiales de la arcilla y/o mezcla de los anteriores.

La penetración y/o estabilización de los precursores se acelerará sin sentido limitativo mediante

- incremento en temperatura,
- 10 - homogeneización en régimen turbulento,
- ultrasonidos,
- aplicación de fluidos supercríticos,
- agentes desfloculantes tales como acrilatos y/o fosfatos,
- generación de presión por encima de la atmosférica
- 15 - acidificación del medio acuoso mediante la adición de un ácido.
- mezcla de los anteriores.

20 De manera opcional, se puede llevar a cabo una etapa de secado de los expansores, previo lavado o no con agua o alcoholes. Dicho secado se puede realizar por evaporación en estufa, liofilización, procesos de centrifugación y/o gravimétricos en disolución o turbo-secadores o por atomización.

25 d) Adición de precursores del óxido de cerio o cerio metálico a intercalar en las nanoarcillas. Dichos precursores se seleccionan del grupo formado por alcóxidos de metales o sales orgánicas y/o inorgánicas de metales de cerio, más típicamente nitrato de cerio (III) hexahidrato y cerio (IV) nitrato de amonio.

30 e) Formación del óxido de cerio o cerio metálico mediante aplicación total o parcial, de un tratamiento físico o químico, o combinación de ambos. De esta manera se obtienen las partículas de óxido de cerio o cerio metálico soportadas sobre las nanoarcillas a partir del precursor metálico. La formulación se lleva a cabo sin sentido limitativo mediante procesos sol-gel, precipitación química o hidrólisis mediante la adición de ácidos, bases, sustancias oxidantes, reducción y posterior oxidación total o parcial, o disolventes, precipitación hidrotérmica, electrodeposición, recocido a altas temperaturas (100-1200°C), radiación UV, radiación infrarroja y/o radiación microondas. Al concluir cualquiera de estos tratamientos se habrá modificado el grado de oxidación del centro metálico, de manera total o parcial formando el óxido metálico, confiriendo al material propiedades activas o pasivas.

35 f) Adición del donador de hidrógeno por métodos químicos, físicos o combinaciones de ambos. Una de las maneras de incorporar el precursor químico de hidrógeno en la composición de la invención es a través de la mezcla física con o sin intercalación en la nanoarcilla. Las arcillas para la mezcla física pueden o no haber sido procesadas según los procedimientos ya descritos de disminución de tamaño de partícula, clasificación, eliminación de materia orgánica o adición de compatibilizantes; incluso la mezcla física con el generador de hidrógeno puede realizarse con las nanoarcillas ya modificadas con óxido de cerio o cerio metálico. Los precursores químicos de hidrógeno contemplan, pero no limitan a éstos, los metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, y borohidruros de metales alcalinos, o compuestos orgánicos como hidruros orgánicos de aluminio y estaño. Adicionalmente, los formadores de hidrógeno se podrán añadir directamente durante el procesado con la matriz plástica en un proceso previo o posterior a la incorporación de las arcillas con cerio, o podrán formar parte de otra pieza que esté en el material, por ejemplo, en otro componente o capa constitutiva del envase. Para facilitar su dispersión se puede añadir adicionalmente cualquier tipo de agentes compatibilizantes o dispersantes tales como parafinas, cera de abejas, aceites minerales, aceites vegetales, cera de carnauba, cera de candelilla, goma-laca, ceras funcionalizadas, compuestos orgánicos grasos como ácidos, alcoholes grasos y monoglicéridos y/o mezclas de todos los anteriores; y/o aplicar métodos como molturado, fusión, solución, mezclado en fundido, prensado, o combinación de ellos.

50 Otras fuentes de hidrógeno para la reacción de oxidación del oxígeno catalizada por los compuestos de cerio incorporados en la arcilla que se consideran en esta invención son, y sin sentido limitativo:

- reacciones de producción de biohidrógeno, en las que un sustrato orgánico como la glucosa o los materiales celulósicos, son oxidados por enzimas o bacterias para producir hidrógeno y dióxido de carbono.
- 55 - reacciones hidrolíticas de las aleaciones Al-M (donde M= Ca, Bi, Zn, Mg, Zn) en presencia de sales como NaCl.

- reacción de hidróxidos alcalinotérreos y aluminio
 - modificación de la atmósfera en contacto con el composite o con el envase que contenga el composite para contener hidrógeno

5 Opcionalmente, con posterioridad a las etapas c), c'), e) o f) se puede llevar a cabo una etapa opcional de intercalación en base acuosa o con solventes polares o en disoluciones acuosas ácidas, de agentes compatibilizadores o intercalantes seleccionados de la lista que ha sido descrita anteriormente.

10 También de manera opcional, en cualquiera de las etapas anteriores que impliquen vía húmeda, se adicionan agentes desfloculantes para facilitar el procesado, tales como y sin sentido limitativo polifosfatos y/o acrilatos.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere al uso de la composición descrita anteriormente para la fabricación de materiales poliméricos.

15 Un cuarto aspecto de la invención se refiere a materiales nanocompuestos que comprenden la composición basada en nanoarcillas tal cual se define anteriormente y una matriz polimérica.

En este mismo sentido las matrices plásticas o poliméricas se seleccionan del grupo formado por termoplásticos, termoestables, elastómeros y biopolímeros.

20 De manera preferida, las matrices termoplásticas, termoestables y las de elastómeros se seleccionan de la siguiente lista: poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliimididas, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, poliacrilonitrilos, PVDF (Polivinilideno de fluor), PVA (poli acetato de vinilo), PVOH (poli alcohol de vinilo), EVOH (copolímero de etileno y alcohol vinílico, PVC (policloruro de vinilo) o PVDC (cloruro de polivinilideno).

30 De manera preferida, los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por proteínas, polisacáridos, lípidos y biopoliésteres o cualquier combinación de los mismos.

35 Estos polímeros y biopolímeros podrán contener cualquier aditivo típico que se añada durante la fabricación y procesado de plásticos y bioplásticos. Adicionalmente, pueden 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, secuestrantes de oxígeno, fármacos, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, probióticos, aceites marinos, simbióticos o prebióticos.

40 Según otra realización preferida, la matriz plástica está en una proporción en peso con respecto al total del material nanocompuesto, del 5% hasta 99,995% ambos valores inclusive. De manera preferida, están en una proporción del 20% hasta 99,995% ambos valores inclusive, y de manera aún más preferida del 90% hasta el 99,995%.

45 Las nanoarcillas se introducen como cargas de tipo laminar bien en vía líquida o en vía seca en matrices poliméricas para formar los nuevos materiales activos.

Según una realización preferida, en matrices plásticas, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,005% hasta un 95% respecto del total del material nanocompuesto, preferiblemente desde un 0,005% hasta un 80% y más preferiblemente desde 0,1 hasta un 10%.

50 Un quinto aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación del material nanocompuesto polimérico descrito anteriormente con propiedades secuestrantes de oxígeno, que comprende la adición de la composición basada en nanoarcillas descrita anteriormente bien en vía líquida o vía seca durante una cualquiera de las etapas de procesado de una matriz polimérica para obtener bien un masterbatch o enriquecido o bien la composición final.

55 La actividad secuestrante de oxígeno que presente el material nanocompuesto se deriva de la capacidad del óxido de cerio o del cerio metálico contenidos en la arcilla para catalizar la reacción de combinación del oxígeno con el hidrógeno. El hidrógeno requerido para esta reacción puede provenir bien de precursores orgánicos o inorgánicos mezclados físicamente con nanoarcillas y/o intercalados en nanoarcillas e incorporados en el nanocompuesto, o de reacciones de hidrólisis de compuestos orgánicos o inorgánicos catalizadas por enzimas o bacterias que se generen en el medio, o de hidrólisis de aleaciones, o de la modificación previa de la atmósfera del sistema, entre otras fuentes. El oxígeno requerido para esta reacción está provisto de manera natural por el sistema; bien porque está en la atmósfera de contacto con el material o porque ingresa desde el exterior en el caso de un envase, o bien porque forma parte de la atmósfera del producto envasado (espacio cabeza).

65

De manera preferida el procesado de la matriz polimérica se lleva a cabo mediante cualquier método de fabricación relacionado con la industria del procesado de plásticos como la extrusión, procesos de aplicación y curado típicamente usados para fabricar y conformar termoestables y elastómeros, inyección, soplado, moldeo por compresión, moldeo por transferencia de resina, calandrado, choque térmico, mezclado interno ultrasonidos, coextrusión, co-inyección y cualquier combinación de los mismos.

De manera opcional, se puede llevar a cabo una precipitación de:

- el conjunto nanoarcillas y modificantes por evaporación, para obtener un polvo del nanoaditivo;
- de la matriz plástica o polimérica en disolución que comprende las nanoarcillas con o sin los modificantes, mediante 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 obtener un masterbatch o concentrado del nanoaditivo en una matriz plástica.

El cualquier paso de los procesos descritos con anterioridad para obtener nanoarcillas y previo al mezclado con el plástico, se puede aplicar un post-procesado de la arcilla obtenida para la reducción de su tamaño de partícula bien vía líquida mediante clasificación y/o vía sólida mediante procesos mecánicos.

A los concentrados de arcillas en matriz polimérica se les puede tratar de las siguientes maneras en un solo paso o en varios de los descritos a continuación:

- a) se trituran para dar lugar a un producto particulado por molienda.
- b) se procesa mediante cualquier metodología de procesado de plásticos para obtener granza en estado sólido.
- c) se procesa 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, coextrusión, coinyección y mezcla de estos.
- d) se utiliza como aditivo 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.

La incorporación en plásticos de estos nanoaditivos basados en arcillas funcionalizadas con óxido de cerio o cerio metálico, es ventajosa por la facilidad de dispersión de las nanoarcillas funcionalizadas y compatibilizadas en las matrices plásticas. Además, los nanoaditivos confieren a los plásticos refuerzos adicionales en las propiedades pasivas, esto es en las propiedades físicas, y con pequeñas adiciones se consiguen nuevas funcionalidades a la carta con mínimo impacto en las propiedades inherentemente buenas de la matriz plástica, como son las propiedades ópticas y la tenacidad. Se obtienen así excelentes resultados con menores aditivaciones de los nanoaditivos, y los nanocompuestos se pueden formular de una manera más eficaz, versátil y con la función aportada por el óxido de cerio o cerio metálico.

La presente invención cubre la síntesis de óxido de cerio o cerio metálico en nanoarcillas (filosilicatos laminares). Estas nanoarcillas modificadas exhiben estabilidad térmica y compatibilidad necesarias para ser incorporadas en matrices poliméricas bajo diferentes condiciones de procesado y así producir los correspondientes nanocompuestos. El óxido de cerio o el cerio metálico contenido en la arcilla actúan como catalizadores del proceso de producción de agua a partir de oxígeno e hidrógeno.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los materiales nanocompuestos activos secuestrantes de oxígeno que comprenden las nanoarcillas y las matrices poliméricas para la fabricación de artículos plásticos para los sectores farmacéutico, alimentación, automoción, electrónico, y en todo aquel sector en el que se precisen las propiedades de los materiales que aquí se presentan.

Un séptimo aspecto de la invención se refiere al uso de los nanocompuestos descritos para la elaboración de envases alimentarios (bandejas, films, botellas, bolsas), con estructuras simples (monocapa) o compuestas (multicapas), formadas de un solo polímero o combinaciones de ellos, aditivados o no.

Finalmente, cuando el material nanocompuesto está reforzado con nanoarcillas que contienen óxido de cerio o cerio metálico, se puede aplicar, tanto si se ha hecho antes como si no, un tratamiento físico o químico para estabilizar o para cambiarlo el estado de oxidación, total o parcialmente, del centro metálico intercalado en la matriz plástica bien antes, durante o después de conformarse. Estos tratamientos incluyen sin sentido limitativo: tratamientos térmicos (100-1200°C), radiación UV, radiación infrarroja, radiación microondas y/o tratamiento químico con ácidos, bases, agentes oxidantes o reductores, reducción seguida de oxidación total o parcial; o tratamientos con disolventes. Al concluir cualquiera de estos tratamientos se habrá modificado de forma total o parcial el grado de oxidación del centro metálico formando el óxido del metal y en aquellos casos se precise, adicionalmente el metal en su estado nativo, confiriendo al nanocompuesto propiedades activas y/o pasivas ventajosas.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Figura 1: muestra los difractogramas de rayos-X (WAXS) de caolinita sin modificar y de caolinita modificada con óxido de cerio (CaO-CeO₂) obtenidos según el procedimiento descrito en el Ejemplo 1.

Figura 2: muestra los difractogramas de rayos-X (WAXS) de caolinita sin modificar y de caolinita modificada con óxido

de cerio (Cao-Ce⁰) obtenidos según el procedimiento descrito en el Ejemplo 2.

Figura 3: muestra los difractogramas de rayos-X (WAXS) de montmorillonita organomodificada con C16 y de la misma arcilla modificada con cerio metálico (MMT-C16-Ce⁰) obtenidos según el procedimiento descrito en el Ejemplo 3.

Figura 4: muestra la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio cabeza de las caolinitas modificadas con cerio metálico (Cao-Ce⁰) y con óxido de cerio (Cao-CeO₂), en presencia de una mezcla física 1:1 MMT: NaBH₄ como generador de hidrógeno, de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 5.

Figura 5: muestra la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio cabeza de los nanocompuestos de PET con 0,25% carga de Cao-Ce⁰ o Cao-CeO₂ en presencia de una mezcla física 1:1 MMT: NaBH₄ como generador de hidrógeno, de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 8.

Figura 6: muestra la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio de cabeza de los nanocompuestos de PET con 0,25% carga de Cao-Ce⁰ o Cao-CeO₂ en atmósfera reductora de acuerdo al procedimiento descrito en el Ejemplo 9.

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

Ejemplo 1: Síntesis e intercalación de óxido de cerio (ceria, CeO₂) en arcillas tipo caolinita, utilizando hidróxido de amonio como agente oxidante (Cao-CeO₂).

A una suspensión de caolinita con 28,6% de contenido en sólido, tamaño de partícula 0,9 micras (d(0,5)), se le añadió una solución 0,5M de Ce(NO₃)₃*6H₂O. A la mezcla resultante se le aplicó ultraturrax a potencia media y ultrasonido a 25%, luego de lo cual se agitó durante 16 h a 40 °C. Pasado este tiempo se eliminó la fuente de calor y se añadieron 75 ml de NH₄OH 25% bajo agitación. Se filtró por succión, se lavó con pequeñas porciones de agua y acetona, y se secó en estufa de convección a 80 °C.

La arcilla obtenida, que contiene un mínimo de 22% de cerio, se caracterizó por difracción de rayos-X (Figura 1). Los difractogramas demuestran que se mantiene la estructura de la arcilla después del tratamiento de modificación, puesto que no hay desplazamiento ni desaparición del pico basal de la caolinita (12,4°, 2θ) ni de la illita (8,9°, 2θ). El material resultante contiene CeO₂ (cerianita), con reflexiones propias a 28,64°, 47,29° y 56,40° (2θ).

Ejemplo 2: Síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce⁰) en arcillas tipo caolinita, utilizando borohidruro de sodio como agente reductor (Cao-Ce⁰).

A una suspensión de caolinita con 28,6% de contenido en sólido, tamaño de partícula 0,9 micras (d(0,5)), se le añadió una solución 0,6M de Ce(NO₃)₃*6H₂O. A la mezcla resultante se le aplicó ultraturrax a potencia media y ultrasonido a 25%, luego de lo cual se agitó durante 16 h a 40 °C. Pasado este tiempo se eliminó la fuente de calor y se burbujeó la mezcla con nitrógeno durante 30min. Se preparó una solución 1,5M de NaBH₄ y se agregó lentamente, y bajo burbujeo de nitrógeno, a la dispersión de arcilla. La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas más bajo atmósfera inerte. Se filtró por succión, se lavó con pequeñas porciones de agua y acetona, y se secó en estufa de vacío a 80 °C.

La arcilla obtenida, que contiene un mínimo de 20% de cerio, se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida sin modificar (ver Figura 2).

Ejemplo 3: Síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce⁰) en montmorillonitas organomodificadas con bromuro de hexadeciltrimetilamonio, C16, utilizando borohidruro de sodio como agente reductor (MMT-C16-Ce⁰).

A una suspensión de montmorillonita con 28% de contenido en sólido se le aplicó ultraturrax a potencia media, y posteriormente se le añadió una solución al 4% de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (C16). La dispersión resultante se calentó a 60 °C y se agitó durante 20 h. Pasado este tiempo se eliminó la fuente de calor, se filtró la arcilla y se le aplicó diferentes ciclos de lavado con agua para eliminar el surfactante libre. La arcilla resultante se redispersa en agua a una proporción de 12,5% en sólidos, se le aplicó ultraturrax a potencia media durante 5 min y se le añadió una solución 0,6M de Ce(NO₃)₃*6H₂O, luego de lo cual se agitó durante 16 h a 40 °C.

Pasado este tiempo se eliminó la fuente de calor y se burbujeó la mezcla con nitrógeno durante 30min. Se preparó una solución 1,5M de NaBH₄ y se agregó lentamente, y bajo burbujeo de nitrógeno, a la dispersión de arcilla. La mezcla se dejó reaccionar durante 2 horas más bajo atmósfera inerte. Se filtró por succión, se lavó con pequeñas porciones de agua y acetona, y se secó en estufa de vacío a 80 °C.

La arcilla obtenida, que contiene un mínimo de 20% de cerio, se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida (ver Figura 3).

Ejemplo 4. Preparación de una mezcla física 1:1 montmorillonita, MMT y borohidruro de sodio, NaBH₄, como generador de hidrógeno (MMT:NaBH₄).

Se pesaron 15 g de borohidruro de sodio (NaBH₄) y 15 g de montmorillonita (MMT) y se molturaron durante 25 segundos en un molino planetario.

Ejemplo 5. Capacidad secuestrante de oxígeno en espacio cabeza de caolinitas modificadas con cerio metálico (Cao-Ce⁰) y con óxido de cerio (Cao-CeO₂), en presencia de una mezcla física 1:1 MMT: NaBH₄ como generador de hidrógeno.

En viales de 40 ml se pesaron 0,025 g de Cao-Ce⁰ y 0,025 g de MMT:NaBH₄, por triplicado, para cada punto de medida en el tiempo. Dentro de cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de humedad relativa, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo, con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Este procedimiento se repitió utilizando Cao-CeO₂ y la mezcla física MMT:NaBH₄. Como sistemas de control se evaluaron las arcillas de cerio sin la mezcla física generadora de hidrógeno. Los tapones se dejaron en posición "cerrado" durante el ensayo y los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno entre 1 y 23 días, utilizando un sensor electroquímico de oxígeno. Los resultados de capacidad secuestrante de los sistemas evaluados (Figura 4) indican que las caolinitas de cerio (control) no son capaces por sí mismas de absorber oxígeno. Sin embargo, la combinación de las caolinitas que contienen óxido de cerio o cerio metálico con la mezcla MMT:NaBH₄ como generador de hidrógeno muestran un comportamiento absorbente a partir del primer día de exposición, y es capaz de absorber entre 55 y 58 ml de oxígeno por gramo de arcilla después de 23d. Estos resultados confirman que se está consumiendo el oxígeno por reacción con el hidrógeno proporcionado al medio por la mezcla MMT:NaBH₄. Por otra parte, los resultados indican que tanto el cerio metálico como el óxido de cerio son compuestos catalíticamente activos, ya que no hay diferencias apreciables en la absorción de oxígeno entre Cao-CeO₂ y Cao-Ce⁰.

Ejemplo 6: Preparación de nanocompuestos de polietiléntereftalato (PET) con 0,25% de Cao-Ce⁰ ó 0,25% Cao-CeO₂ con 5% MMT:NaBH₄ como generador de hidrógeno.

En la cámara de un plastógrafo previamente precalentada a 260 °C se añadieron alternativamente 15,16 g de PET, 0,04 g de Cao-Ce⁰ y 0,8g de MMT:NaBH₄, a una velocidad de mezclado de 5 rpm. Una vez añadido el material, se aumentó la cizalla a 60 rpm 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 aprox. 100 micras de espesor por compresión en una prensa hidráulica de platos calientes, a 260°C y aplicando una presión de 2MPa durante 4 minutos. Las planchas se enfriaron por inmersión en agua, se secaron y se reservan en un desecador a vacío hasta su caracterización. Este procedimiento se repitió utilizando Cao-CeO₂ y MMT: NaBH₄; incorporando solamente las arcillas que contienen cerio; y para la preparación de una muestra control incorporando en el PET sólo una carga de 5% de MMT:NaBH₄.

Ejemplo 7. Preparación de nanocompuestos de polietiléntereftalato (PET) con 0,25% de Cao-Ce⁰ ó 0,25% Cao-CeO₂ con 2,5% NaBH₄ como generador de hidrógeno, utilizando un agente dispersante.

En la cámara de un plastógrafo previamente precalentada a 260 °C se fundieron 15,48 g de PET a una velocidad de mezclado de 5 rpm. Posteriormente se añadieron 0,04 g de Cao-Ce⁰ y 0,4g de NaBH₄ previamente molturado con aceite mineral. Una vez añadido el material, se aumentó la cizalla a 60 rpm y se dejó mezclar durante 3 min. Pasado este tiempo, se recogió el material mezclado en fundido y se transformó en planchas de aprox. 100 micras de espesor por compresión en una prensa hidráulica de platos calientes, a 260°C y aplicando una presión de 2MPa durante 4 minutos. Las planchas se enfriaron por inmersión en agua, se secaron y se reservan en un desecador a vacío hasta su caracterización. Este procedimiento se repitió utilizando Cao-CeO₂ y NaBH₄ molturado con aceite mineral.

Ejemplo 8. Capacidad secuestrante de oxígeno de nanocompuestos de PET con 0,25% carga de Cao-Ce⁰ o Cao-CeO₂ en presencia de una mezcla física 1:1 MMT: NaBH₄ como generador de hidrógeno.

En este ensayos se evaluaron los siguientes nanocompuestos:

PET+ 0,25% Cao-Ce⁰ + 5% MMT:NaBH₄

PET+ 0,25% Cao-CeO₂ + 5% MMT:NaBH₄

PET+ 5% MMT:NaBH₄

En viales de 40 ml se pesaron 0,5 g de cada nanocompuesto de PET, por triplicado para cada punto de medida en el tiempo. Dentro de cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de humedad relativa, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo, con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Como sistemas de control se evaluó el nanocompuesto con la mezcla física generadora de hidrógeno MMT:NaBH₄. Los tapones se dejaron en posición "cerrado" durante el ensayo y los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno entre 1 y 29 días, utilizando un sensor electroquímico de oxígeno.

La resultados obtenidos (Figura 5) muestra que los nanocompuestos basados en PET y caolinitas modificadas con óxido de cerio o cerio metálico, y que contienen a su vez un fuente de hidrógeno (MMT:NaBH₄ en este caso), son capaces de absorber entre 6,5 y 7 ml de oxígeno después de 29 días. Estos resultados evidencian que el cerio contenido en la arcillas está actuando como catalizador de la reacción de oxidación del oxígeno en presencia de hidrógeno, ya que el sistema control que sólo contiene la fuente de hidrógeno absorbe significativamente menos cantidad de oxígeno que los nanocompuestos activos que contienen cerio. Por otra parte, los resultados indican que tanto el cerio metálico como el óxido de cerio son compuestos catalíticamente activos, ya que no hay diferencias

apreciables en la absorción de oxígeno entre el nanocompuesto que contiene la arcilla de óxido de cerio y el que contienen la arcilla con cerio metálico.

Ejemplo 9. Capacidad secuestrante de oxígeno de nanocompuestos de PET con 0,25% carga de Cao-Ce⁰ o Cao-CeO₂ en presencia de medio reductor.

En este ensayo se evaluaron los siguientes nanocompuestos:

PET+ 0,25% Cao-Ce⁰

PET+ 0,25% Cao-CeO₂

10 En viales de 40 ml se pesaron 0,5 g de cada nanocompuesto de PET, por triplicado para cada punto de medida en el tiempo. En cada vial se aplicó una presión de 1 atm de gas compuesto de al menos 1% de H₂. 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 y los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno entre 1 y 29 días, utilizando un sensor electroquímico de oxígeno.

15 La resultados obtenidos (Figura 6) muestra que los nanocompuestos basados en PET y caolinitas modificadas con óxido de cerio o cerio metálico, en atmósfera reductora, son capaces de absorber hasta 1,7 ml de oxígeno después de 29 días. Estos resultados evidencian que el cerio contenido en la arcillas está actuando como catalizador de la reacción de oxidación del oxígeno en presencia de hidrógeno.

20

REIVINDICACIONES

1. Una composición que comprende:
 - a) una nanoarcilla con o sin modificación orgánica o inorgánica que comprende al menos un compuesto de cerio intercalado, donde dicho compuesto de cerio se selecciona de entre cerio metálico, óxidos de cerio (III) u óxidos de cerio (IV), e
 - b) hidrógeno gas o un agente donador de hidrógeno, caracterizada porque el hidrógeno gas o el agente donador de hidrógeno puede estar intercalado en la estructura laminar de la nanoarcilla o no intercalado.
2. Composición según la reivindicación 1 donde la nanoarcilla se selecciona del grupo formado por arcillas de tipo montmorillonita, caolinita, bentonita, esmectita, hectorita, sepiolita, gibsita, dicktita, nacritita, saponita, haloisita, vermiculita, mica o mezclas de los mismos o con otros filosilicatos.
3. Composición según la reivindicación 2 donde la nanoarcilla se selecciona de entre caolinita o montmorillonita.
4. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el agente donador de hidrógeno se selecciona del grupo formado por metales alcalinos, hidruros de metales alcalinos y alcalinotérreos, borohidruros de metales alcalinos e hidruros orgánicos de aluminio y estaño.
5. Composición según la reivindicación 4 donde el agente donador de hidrógeno es el borohidruro de sodio.
6. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el compuesto de cerio intercalado en la nanoarcilla se encuentra en una proporción en peso del 0,01 al 50%.
7. Composición según la reivindicación 6 donde el compuesto de cerio intercalado en la nanoarcilla se encuentra en una proporción en peso del 1 al 40%.
8. Composición según la reivindicación 7 donde el compuesto de cerio intercalado en la nanoarcilla se encuentra en una proporción en peso del 5 al 30%.
9. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores donde el agente donador de hidrógeno se encuentra en una proporción en peso del 0,01 al 50%.
10. Composición según cualquiera de las reivindicaciones anteriores en las que la nanoarcilla también comprende agentes compatibilizadores o intercalantes.
11. Composición según la reivindicación 10 donde los agentes compatibilizadores o intercalantes se seleccionan del grupo formado por polialcohol de vinilo, copolímero de etileno y alcohol vinílico y derivados de la misma familia, sales de amonio cuaternario, fosfatos de sales orgánicas y sales de fosfonio.
12. Composición según cualquiera de las reivindicaciones 10 u 11 en la que la proporción en peso de agentes compatibilizadores o intercalantes se encuentra entre el 0,01 al 50%.
13. Composición según la reivindicación 12 en la que la proporción en peso de agentes compatibilizadores o intercalantes se encuentra entre el 1 al 40%.
14. Composición según la reivindicación 13 en la que la proporción en peso de agentes compatibilizadores o intercalantes se encuentra entre el 5 al 30%.
15. Procedimiento de obtención de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 que comprende las siguientes etapas:
 - a) Disminución del tamaño de arcillas naturales mediante acción mecánica hasta obtener un tamaño de partícula por debajo de las 30 micras en el D90.
 - b) Clasificación de las partículas obtenidas en (a) con un tamaño comprendido entre 0,1 a 100 micras.
 - c) Obtención de finos laminares en suspensión líquida o en polvo a partir de las partículas obtenidas en (b).
 - d) Adición de precursores de dióxido de cerio o cerio metálico que se seleccionan del grupo formado por alcóxidos de metales o sales orgánicas, inorgánicas o mixtas de metales de cerio.
 - e) Formación de óxido de cerio o cerio metálico mediante tratamientos físicos, químicos o combinaciones de ambos.
 - f) Adición mediante métodos físicos, químicos o combinaciones de ambos de al menos un donador de hidrógeno.
16. Procedimiento según la reivindicación 15 que comprende al menos una etapa (b') de eliminación de materia

orgánica o una etapa (b'') de eliminación de óxidos cristalinos y partículas duras no sujetas a modificación.

- 5 17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 ó 16 que además comprende una etapa (c') de adición de expansores.
18. Procedimiento según la reivindicación 17 que comprende una etapa previa de secado de la arcilla con los expansores.
- 10 19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 15 a 18 que además comprende una etapa de intercalación en base acuosa o con solventes polares o disoluciones acuosas ácidas de agentes compatibilizadores o intercalantes, posteriormente a alguna de las etapas (c), (c'), (e) o (f).
- 15 20. Uso de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 para la fabricación de materiales de matriz polimérica.
- 20 21. Material nanocompuesto que comprende la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 y una matriz polimérica.
22. Material según la reivindicación 21 donde la matriz plástica se selecciona del grupo formado por termoplásticos, termoestables o elastómeros.
- 25 23. Material según la reivindicación 22 donde los termoplásticos, termoestables o elastómeros se seleccionan del grupo formado por poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliimidas, policetonas, poliisocianatos, polisulfonas, plásticos estirénicos, resinas fenólicas, resinas amídicas, resinas ureicas, resinas de melamina, resinas de poliéster, resinas epoxídicas, policarbonatos, polivinilpirrolidonas, resinas epoxi, poliacrilatos, cauchos y gomas, poliuretanos, siliconas, aramidas, polibutadieno, poliisoprenos, poliacrilonitrilos, polivinilideno de fluor, poli acetato de vinilo, poli alcohol de vinilo, copolímero de etileno y alcohol vinílico, policloruro de vinilo y cloruro de polivinilideno.
- 30 24. Material según la reivindicación 21 donde la matriz plástica es un biopolímero que se selecciona del grupo formado proteínas, polisacáridos, lípidos y biopoliésteres o cualquier combinación de los mismos.
- 35 25. Material según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 24 donde la matriz está en una proporción en peso respecto al total de material compuesto entre el 5 y el 99,995%.
- 40 26. Material según la reivindicación 25 donde la matriz está en una proporción en peso respecto al total de material compuesto entre el 20 y el 99,995%.
- 45 27. Material según la reivindicación 26 donde la matriz está en una proporción en peso respecto al total de material compuesto entre el 90 y el 99,995%.
- 50 28. Material según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 27 donde la nanoarcilla se encuentra en una proporción en peso respecto del total del material nanocompuesto de entre el 0,005 y el 95%.
- 55 29. Material según la reivindicación 28 donde la nanoarcilla se encuentra en una proporción en peso respecto del total del material nanocompuesto de entre el 0,005 y el 80%.
30. Material según la reivindicación 29 donde la nanoarcilla se encuentra en una proporción en peso respecto del total del material nanocompuesto de entre el 0,1 y el 10%.
31. Procedimiento de obtención del material según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 30 que comprende la adición de la composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14 a una matriz polimérica en vía líquida o en seco durante cualquiera de las etapas de procesado de dicha matriz.
32. Uso de un material según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 30 para la fabricación de artículos plásticos.
33. Uso de un material según cualquiera de las reivindicaciones 21 a 30 para la fabricación de envases alimentarios.

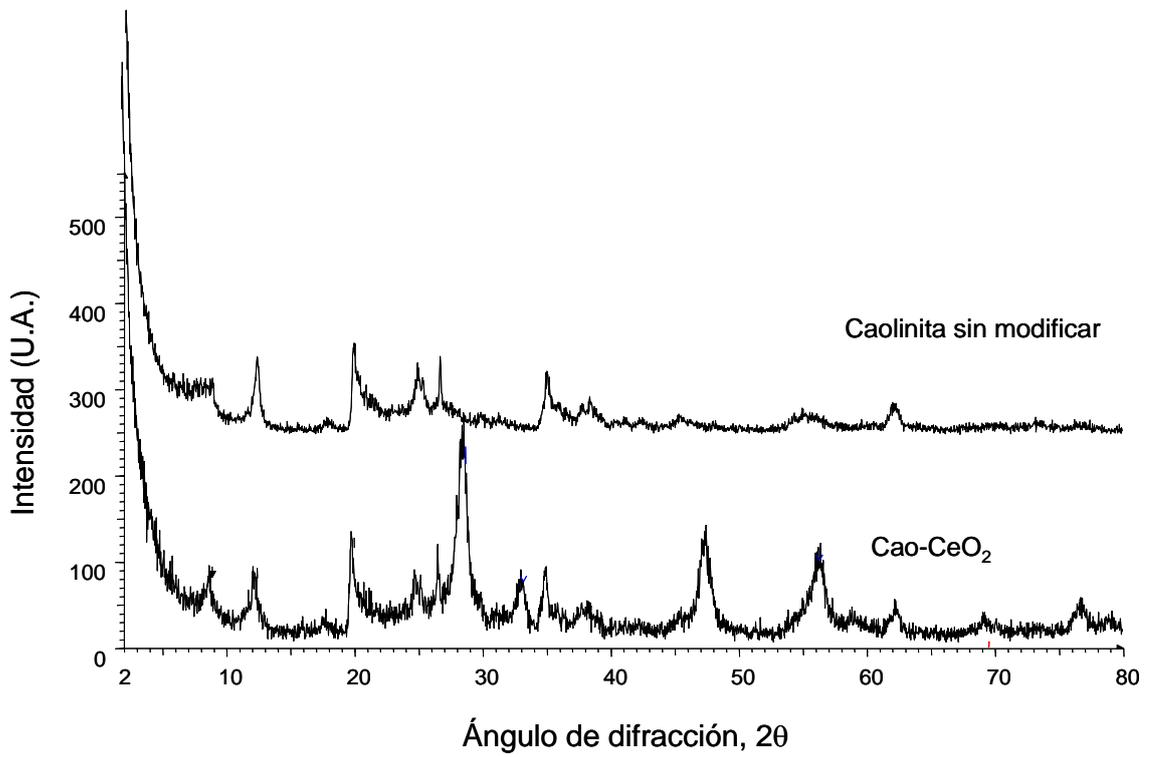


FIG. 1

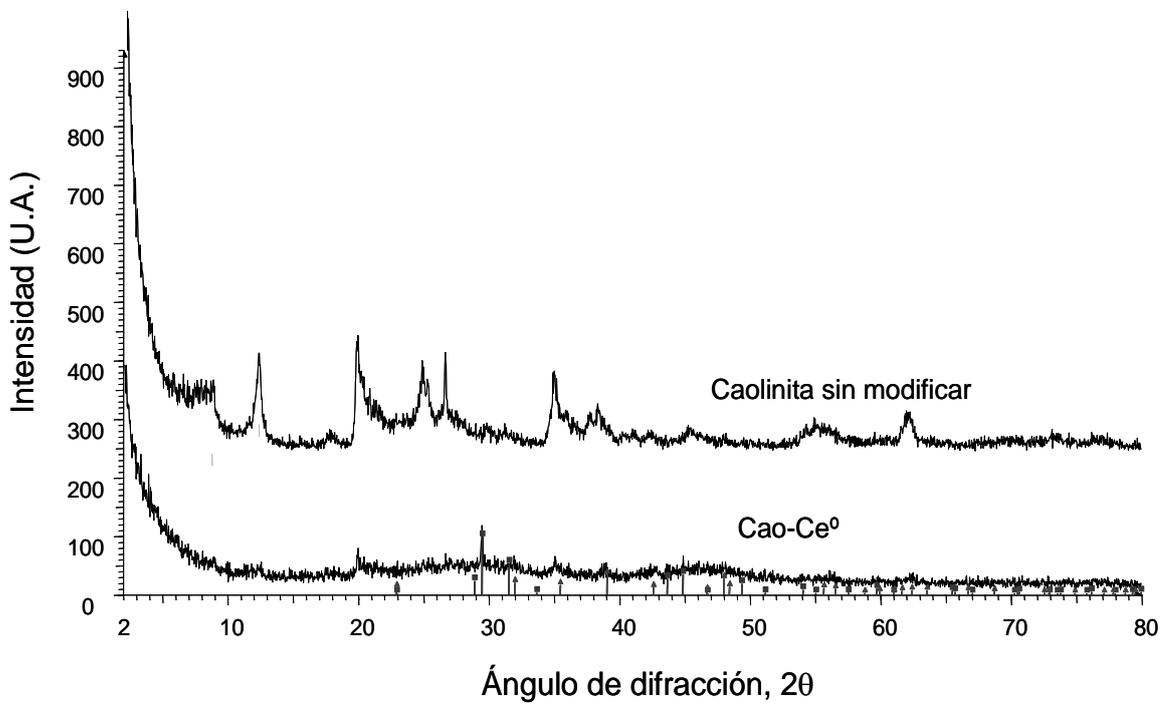


FIG. 2

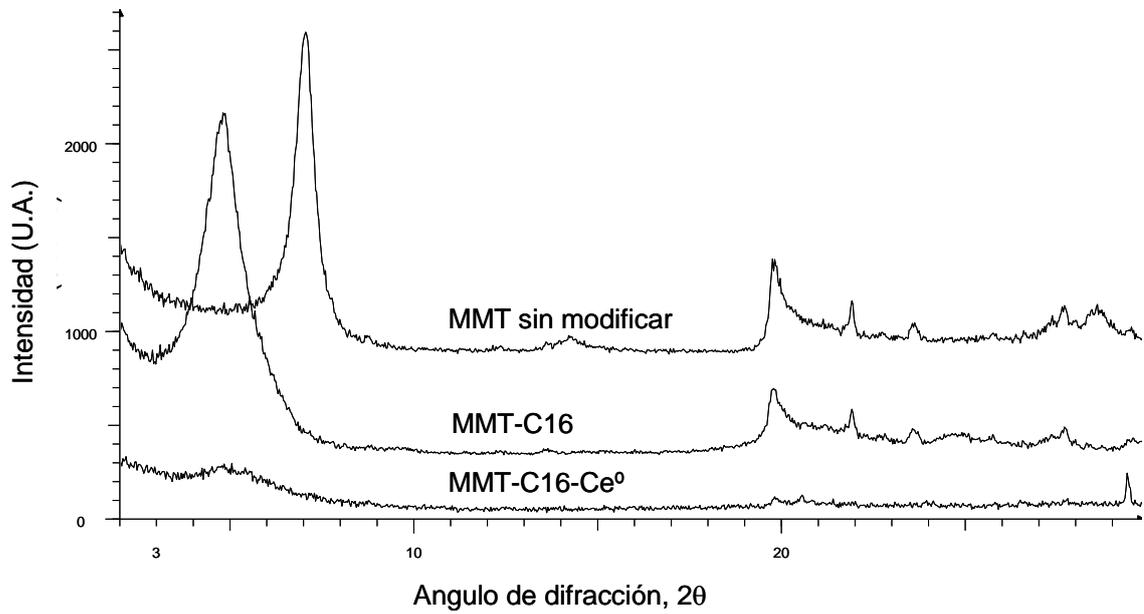


FIG. 3

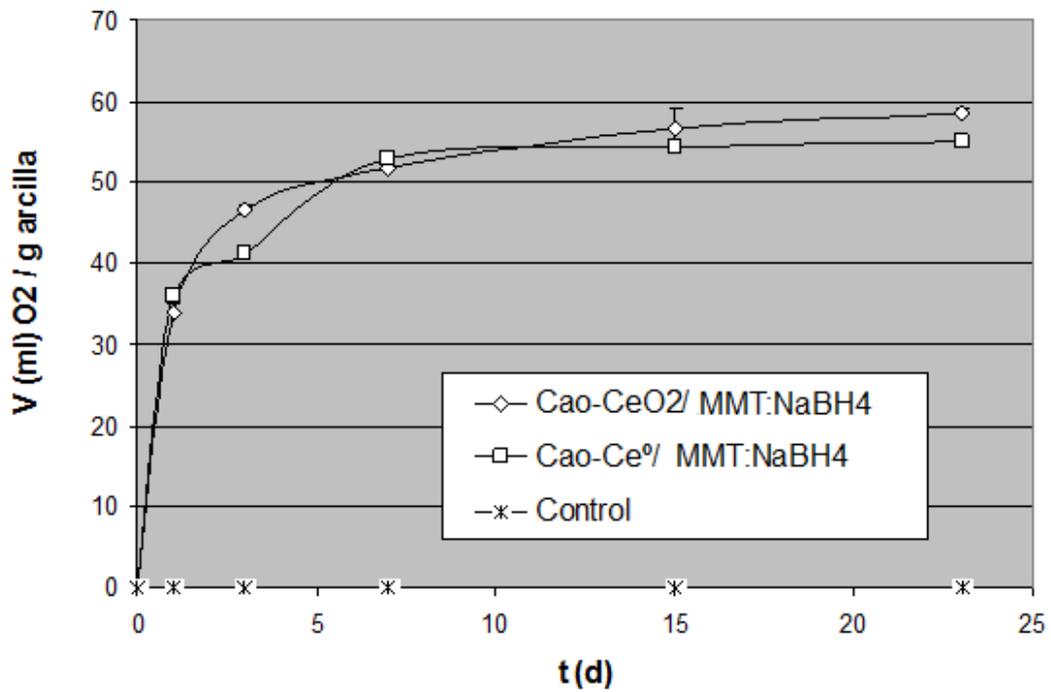


FIG. 4

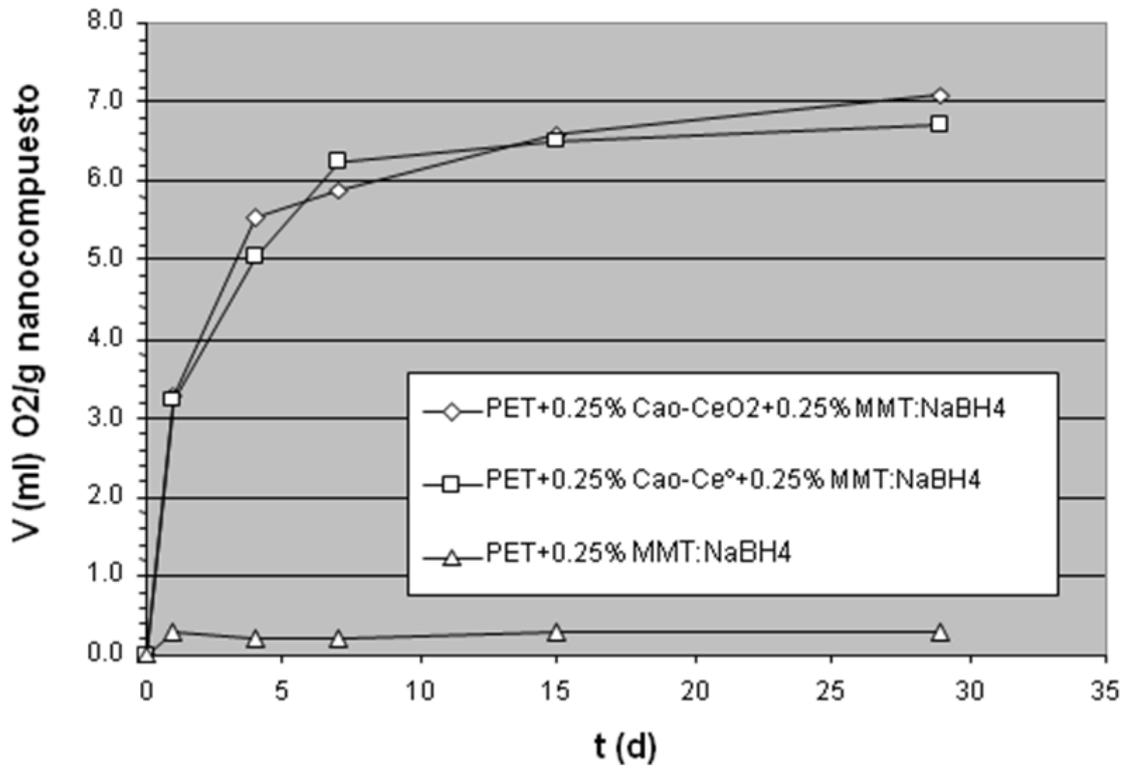


FIG. 5

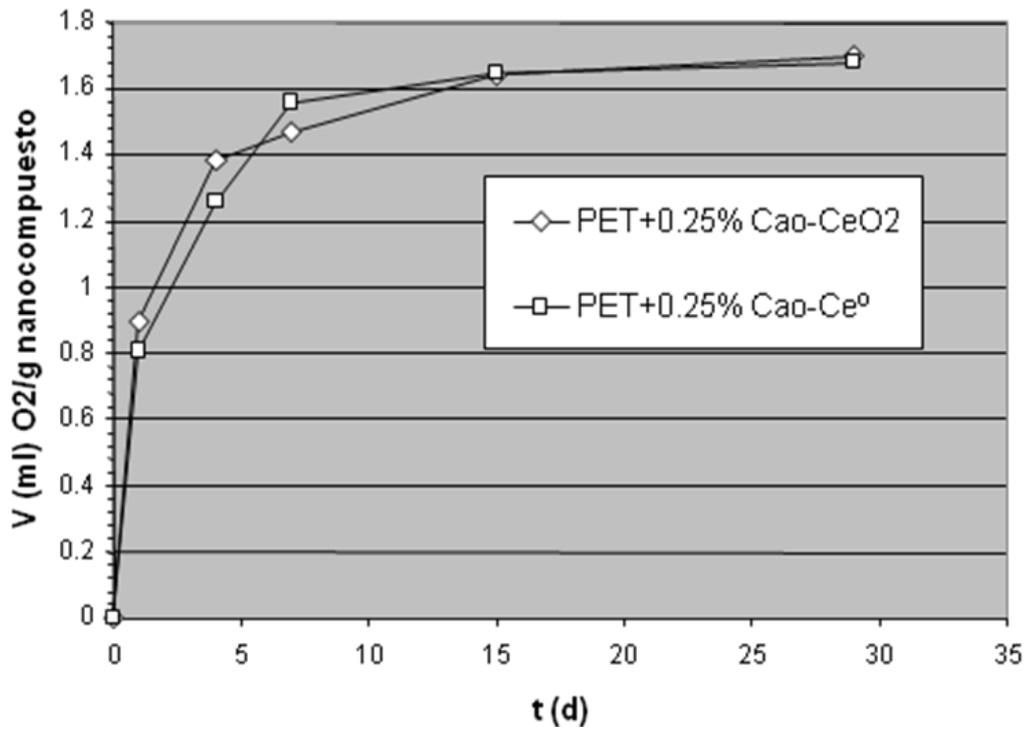


FIG. 6



- ②① N.º solicitud: 201230904
②② Fecha de presentación de la solicitud: 11.06.2012
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TÉCNICA

⑤① Int. Cl.: Ver Hoja Adicional

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	WO 201216413 A1 (NANOBIOMATTERS RESEARCH&DEVELOPMENT, S.L.) 26.05.2012, ejemplos 14,17,19,20,22; reivindicaciones 1,4,8,15,17,18,25,30,31,32,35,38,42.	1-33
A	US 2010028499 A1 (RULE et al.) 04.02.2010, ejemplos 4-5; reivindicaciones 2,6,15,16.	1-33
A	US 2012111757 A1 (CARMICHAEL) 10.05.2012, ejemplo 3, tabla 2; reivindicaciones 1-11.	1-33

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
11.10.2013

Examinador
V. Balmaseda Valencia

Página
1/4

CLASIFICACIÓN OBJETO DE LA SOLICITUD

C01B33/38 (2006.01)

C08K3/34 (2006.01)

C08K7/00 (2006.01)

B65D65/38 (2006.01)

A23L3/3436 (2006.01)

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

C01B, C08K, B65D, A23L

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

INVENES, EPODOC

Fecha de Realización de la Opinión Escrita: 11.10.2013

Declaración

Novedad (Art. 6.1 LP 11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-33	NO
Actividad inventiva (Art. 8.1 LP11/1986)	Reivindicaciones	SI
	Reivindicaciones 1-33	NO

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

Base de la Opinión.-

La presente opinión se ha realizado sobre la base de la solicitud de patente tal y como 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 201216413 A1 (NANOBIOMATTERS RESEARCH&DEVELOPMENT, S.L.)	26.05.2012

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 una composición que comprende una nanoarcilla, un compuesto de cerio y un agente donador de hidrógeno; un procedimiento de obtención de dicha composición y su uso para la fabricación de artículos plástico (envases alimentarios).

El documento D01 describe una composición basada en nanoarcillas con aplicaciones multisectoriales entre otras la de envasado de alimentos. Dicha composición comprende una nanoarcilla (montmorillonita o caolinita) con o sin modificación orgánica o inorgánica con al menos un compuesto de cerio intercalado (1,66%) y un agente donador de hidrógeno (NaBH_4), estando la nanoarcilla en una proporción de 0,01% al 10%.

Dicha composición se obtiene a partir de la disminución del tamaño de las arcillas mediante acción mecánica, la clasificación del producto resultante hasta un tamaño por debajo de las 7 micras en el denominado D90, la obtención de finos laminares en suspensión líquida o polvo a partir de las partículas anteriores, la adición de precursores de cerio, la formación del óxido de cerio y la adición del NaBH_4 . Así mismo la composición resultante puede incluirse en una matriz polimérica seleccionada del grupo de las poliolefinas, poliésteres, poliamidas, poliimidias, etc. Dicha matriz plástica está en una proporción en peso respecto del total del material nanocompuesto del 5% al 99,9% (ejemplos 14,17,19,20,22; reivindicaciones 1,4,8, 15,17,18,25,30,31,32,35,38,42).

Así por tanto, las características técnicas recogidas en las reivindicaciones 1-33 son conocidas del documento D01. En consecuencia, se considera que el objeto de dichas reivindicaciones carece de novedad y actividad inventiva conforme establecen los Artículos 6.1 y 8.1 de la L.P.