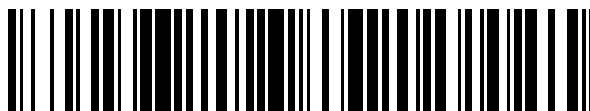


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 690 332**

51 Int. Cl.:

**C08K 9/04** (2006.01)

**C08K 3/34** (2006.01)

**C09D 5/02** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **24.10.2012 PCT/EP2012/071076**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.05.2013 WO13060738**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **24.10.2012 E 12787392 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.07.2018 EP 2771396**

54 Título: **Proceso para preparar una composición de polímeros que comprende hidrotalcitas intercaladas con moléculas activas, la composición obtenida y artículos conformados que la comprenden**

30 Prioridad:

**24.10.2011 IT MI20111921**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

**20.11.2018**

73 Titular/es:

**NICE FILLER S.R.L. (100.0%)  
Dipt. Ingegneria Industriale Università di Salerno  
Via Ponte don Melillo  
84084 Fisciano (SA), IT**

72 Inventor/es:

**VITTORIA, VITTORIA;  
TAMMARO, LOREDANA;  
BUGATTI, VALERIA y  
BIANCHI, RICCARDO**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 690 332 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Proceso para preparar una composición de polímeros que comprende hidrotalcitas intercaladas con moléculas activas, la composición obtenida y artículos conformados que la comprenden

5 La presente invención se refiere a un proceso para preparar una composición de polímeros que comprende hidrotalcitas intercaladas con moléculas activas, a la composición de polímeros obtenida y a artículos conformados que la comprenden. Más en concreto, la composición de polímeros según la invención está formada generalmente por un polímero termoplástico o termoendurecible al cual se le han añadido hidrotalcitas intercaladas con moléculas activas. Por tanto, la composición puede procesarse con las tecnologías empleadas para materiales plásticos y pueden obtenerse artículos conformados, tales como películas, recipientes rígidos o semirrígidos y similares, a partir de dicha composición

10 Las composiciones de polímeros que comprenden aditivos concretos (definidos en la presente como "moléculas activas") capaces de interactuar positivamente con sustancias presentes en el entorno pueden emplearse en diversos campos de aplicaciones, por ejemplo, en el campo del envasado de productos alimentarios, y también se denominan "envases activos funcionales".

15 Además de la función de contener un producto (por ejemplo, un producto alimentario), un envase activo funcional desempeña otras funciones, tales como la función de mejorar la conservación del producto, aumentando así el periodo durante el cual permanece fresco. Por tanto, un envase activo es capaz de interactuar positivamente con un producto biológicamente activo, en general un producto alimentario, con el que está en contacto o al cual está expuesto, para obtener actuaciones que no pueden obtenerse con envases convencionales. La interacción positiva ejercida por el envase activo se obtiene, por ejemplo, retirando sustancias no deseadas de los alimentos o sustancias que aceleran la degradación o inmovilizando o liberando sustancias con propiedades antimicrobianas y/o antioxidantes.

20 A menudo se añaden sustancias con propiedades antioxidantes o antimicrobianas a los alimentos, a los envases para alimentos o a los materiales empleados para envasar alimentos. Unas sustancias antioxidantes de amplio uso son, por ejemplo, el ácido ascórbico y las sales relacionadas, tocoferoles, galatos de butilhidroxianisol (BHA), butilhidroxitolueno (BHT), ácidos láctico, cítrico y tartárico y las sales relacionadas. Unas sustancias antimicrobianas de amplio uso son, por ejemplo, los ácidos sórbico, benzoico, acético y propiónico y las sales relacionadas, p-hidroxibenzoato de etilo, propilo y metilo y las sales relacionadas, dióxido de azufre, bifenilo, o-fenilfenol, nitritos y nitratos de sodio y potasio.

30 Una hidrotalcita sintética es un sólido en capas formado sustancialmente por capas cargadas positivamente cuya carga es equilibrada por aniones intercambiables localizados en la región entre capas. El anión puede ser una molécula activa que se almacena y se conserva y que, en algunos casos, puede ser liberada posteriormente hacia el entorno para interactuar allí positivamente.

35 El documento WO 2010/016034 describe un material polimérico para producir envases activos que comprenden moléculas activas intercaladas en una hidrotalcita sintética. La intercalación de las moléculas activas se realiza en una etapa separada después de la síntesis de la hidrotalcita. El ejemplo 1 describe la preparación de una hidrotalcita en la que el anión es carbonato ( $\text{CO}_3^-$ ) y el ejemplo 2 describe la posterior intercalación de aniones benzoato, un agente antimicrobiano, mediante intercambio con el anión carbonato. El compuesto de intercalación después se dispersa en una matriz polimérica de la cual la molécula activa intercalada se libera más o menos lentamente de tal forma que interactúa con el entorno y/o los productos con los que está en contacto el material para producir la acción antimicrobiana deseada.

40 El documento WO 2009/080629 describe la preparación de materiales nanocompuestos que comprenden arcillas que contienen iones de moléculas orgánicas. El proceso de preparación de estos materiales nanocompuestos se realiza a través de una reacción en una etapa que se lleva a cabo a una temperatura mayor que 170 °C y a alta presión. Estos materiales nanocompuestos se emplean para aplicaciones ópticas.

45 El documento US 2010/0323103 A1 describe un material de revestimiento resistente a la gravilla que comprende un polímero formador de película y partículas inorgánicas cargadas eléctricamente que consisten preferiblemente en hidróxidos mixtos (hidróxidos de doble capa, "Layered Double Hydroxydes" (LDH), o hidrotalcita). Estos LDH incluyen contraiones orgánicos de una sola carga que se intercalan en los intersticios y pueden prepararse con el método de coprecipitación. Los contraiones orgánicos de una sola carga pueden ser cationes de una sola carga o aniones de una sola carga. El polímero formador de película es un polímero dispersable en agua, y el material de revestimiento se prepara mezclando una suspensión acuosa de la hidrotalcita con una dispersión en agua del polímero dispersable en agua con agitación. La mezcla resultante se trata con ultrasonido y se envejece con agitación. El material de revestimiento se aplica en forma de una dispersión acuosa sobre paneles de acero pretratados para aumentar la resistencia a la gravilla de los paneles de acero. No se describe un material para el envasado de alimentos.

5 El documento US 2008/0293957 A1 describe un proceso para preparar hidróxidos de doble capa orgánicamente modificados que comprenden un anión orgánico como anión para equilibrar la carga. El anión orgánico se añade antes o durante la formación del LDH. El proceso comprende un tratamiento solvotérmico de una suspensión de un precursor del LDH. No se describe la reacción de una disolución de sales de los metales M(II) y M(III) ni se describe la formación del LDH mediante precipitación a partir de dicha disolución a un pH mayor que 7. Además, no se describe un material para el envasado de alimentos.

10 El documento US 2003/0114699 A1 describe nuevas hidrotalcitas para su uso como catalizadores, intercambiadores de iones, absorbentes de iones, captadores de iones y en el campo médico como antiácidos. También se describen materiales nanocompuestos que comprenden hidrotalcita y polímeros, en particular materiales nanocompuestos que comprenden hidrotalcitas modificadas que se dispersan con más facilidad en polímeros no polares sin que sea necesario usar un compatibilizador. La hidrotalcita modificada se prepara con un proceso bastante complejo que comprende varias etapas de reacción, en particular una primera etapa de reacción en que una fuente de cationes trivalentes, generalmente un óxido, se hace reaccionar con un anión orgánico para obtener un intermedio de reacción, y una segunda etapa de reacción en que este intermedio se hace reaccionar con una fuente de cationes divalentes, generalmente un óxido. Varios datos experimentales demuestran que en los materiales nanocompuestos que comprenden hidrotalcita y polímeros, la hidrotalcita está completamente "exfoliada", es decir, está totalmente separada en su capa mineral, en oposición a "intercalada", que sería una hidrotalcita en que otras moléculas están insertadas entre las capas de hidróxidos. No se describe un material para el envasado de alimentos.

20 El documento US 2008/0311410 A1 describe un LDH que comprende dos o más aniones orgánicos para equilibrar la carga y materiales nanocompuestos que comprenden dicho LDH modificado y una matriz polimérica. Se indica que el LDH puede prepararse según métodos conocidos, que incluyen la síntesis en presencia de los iones orgánicos. Los ejemplos describen la síntesis de un LDH modificado empleando una suspensión en agua de óxido/hidróxidos metálicos tratados con una suspensión ácida (Kortacid®PH05) y con colofonia estabilizada como anión para equilibrar la carga. No se describe un material para el envasado de alimentos.

25 El documento US 2011/0040006 A1 describe composiciones con una resistencia mejorada a la captación de suciedad que comprenden partículas de LDH intercaladas o exfoliadas con aniones orgánicos. La propiedad más importante de la sustancia intercalante es la funcionalidad ácida y cierta solubilidad en agua. En cierta realización, el intercalante es un oligómero o un polímero. Las composiciones pueden emplearse en revestimientos, pero no se describe un material para el envasado de alimentos.

30 El documento JP 2006-52114 describe un LDH intercalado con ion carboxilato fabricado mediante coprecipitación. Después el LDH se mezcla con una disolución de poli(alcohol vinílico) para obtener una disolución de resina transparente. La resina obtenida muestra unas propiedades mecánicas y piroretardancia mejoradas. No se describe un material para el envasado de alimentos.

35 El documento JP 2005-23819 describe un LDH intercalado con aminoácidos e ion carboxilato fabricado mediante coprecipitación. Después el LDH se mezcla, en forma de una disolución coloidal, con una disolución de poli(alcohol vinílico) para obtener una disolución de resina transparente. La resina obtenida, empleada como agente de composición, muestra unas propiedades mecánicas y piroretardancia mejoradas. No se describe un material para el envasado de alimentos.

40 Carlino, S., "The intercalation of carboxylic acids into layered double hydroxides: a critical evaluation and review of the different methods", Solid State Ionics, 98 (1997), 73-74, describe varios métodos para la preparación de LDH intercalado con ácidos dicarboxílicos, que incluyen el método de intercambio directo, el método de coprecipitación, el método de rehidratación, el método de reacción en estado fundido y el método de intercambio de glicerol. El artículo también analiza los patrones de difracción de rayos X de polvos ("Powder X-Ray Diffraction", PXRD) para un LDH intercalado con anión sebacato (Mg-Al-[sebacato]) preparado con el método de rehidratación, el método de coprecipitación y el método de reacción en estado fundido. El espacio entre capas del LDH preparado con el método de coprecipitación es de 12,8 Å, y el espacio entre capas del LDH preparado con el método de rehidratación es de 11,5 Å. El artículo no proporciona información acerca del tamaño de las cristalitas. Sin embargo, las reflexiones que se corresponden con el espaciado basal ( $d_{003}$ ) a unos grados  $2\theta$  por debajo de  $12^\circ 2\theta$ , no muestran diferencias significativas entre los dos métodos. Además, los picos son muy agudos, lo cual indica, en ambos casos, unas interstratificaciones ordenadas.

El interés en los envases funcionalmente activos capaces de contener productos alimentarios, que mantienen su frescura y sus propiedades nutricionales y organolépticas ha estimulado la investigación de materiales con una actuación cada vez mayor, es decir, capaces de aumentar al máximo la caducidad de los alimentos..

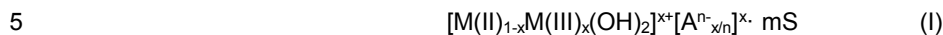
55 Por tanto, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para preparar una composición de polímeros adecuada para la producción de envases de alimentos capaces de aumentar la caducidad del producto con respecto a las composiciones de la técnica anterior.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de polímeros adecuada para la producción de envases de alimentos, que comprende aditivos que son capaces de aumentar la caducidad del producto.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar artículos conformados, tales como envases o sus partes, que son capaces de aumentar la caducidad del producto alimentario contenido en su interior o en contacto con ellos.

Por tanto, un aspecto de la invención es un proceso para fabricar una composición de polímeros que comprende:

a) Preparar una hidrotalcita intercalada con moléculas activas que tiene la fórmula (I)



en la que:

M(II) = Mg, Zn, Cu, Mn, Co, Fe, Ni;

M(III) = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga;

x = 0,2-0,4;

10  $A^{n-}$  es el anión intercalado de la molécula activa con una carga n-;

m = número de moléculas de disolvente cointercalado (S);

S = disolvente cointercalado;

15 y dicha hidrotalcita intercalada con moléculas activas se prepara haciendo reaccionar en una sola etapa una disolución de sales de los metales M(II) y M(III) con una disolución que contiene el anión  $A^{n-}$  de la molécula activa A, a una temperatura de entre 10 y 60 °C y a una presión de entre 90 y 110 KPa, y aumentando el pH de la disolución hasta  $\geq 7$  para provocar la precipitación de la hidrotalcita intercalada formada de esta manera, y a dicha una sola etapa de reacción le siguen las etapas de recoger la hidrotalcita intercalada precipitada, lavarla con agua y secarla hasta que contenga menos del 5% en peso de líquido;

20 b) Dispersar dicha hidrotalcita que contiene menos del 5% en peso de líquido y que está intercalada con moléculas activas en una matriz polimérica que contiene menos del 5% en peso de agua;

que se caracteriza porque:

- dicha hidrotalcita intercalada con moléculas activas tiene un patrón de difracción de rayos X de polvos ("Powder X-Ray Diffraction", PXRD) en el que los picos de reflexión a unos grados  $2\theta$  por debajo de  $12^\circ 2\theta$  tienen una anchura medida a la mitad de la altura del pico de  $\geq 2^\circ 2\theta$ ; y

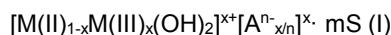
25 - dicha composición de polímeros se prepara dispersando dicha hidrotalcita que contiene menos del 5% en peso de líquido en dicha matriz polimérica que contiene menos del 5% en peso de agua; y

- dicha molécula activa se selecciona del grupo que consiste en antimicrobianos, antioxidantes, antimicóticos; y

- dicha molécula activa está presente en una cantidad de entre 1-50% en peso con respecto a la hidrotalcita.

El anterior proceso se realiza preferiblemente a una temperatura de entre 15 y 30 °C.

30 Otro aspecto de la invención es una composición de polímeros que comprende un polímero en el que se dispersa una hidrotalcita (I) intercalada con moléculas activas:



en la que:

M(II) = Mg, Zn, Cu, Mn, Co, Fe, Ni;

35 M(III) = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga;

x = 0,2-0,4;

$A^{n-}$  es el anión intercalado de la molécula activa con una carga n-;

m = número de moléculas de disolvente cointercalado (S);

S = disolvente cointercalado;

40 que se caracteriza porque:

- dicha hidrotalcita intercalada con moléculas activas tiene un patrón de difracción de rayos X de polvos ("Powder X-Ray Diffraction", PXRD) en el que los picos de reflexión a unos grados  $2\theta$  por debajo de  $12^\circ 2\theta$  tienen una anchura

medida a la mitad de la altura del pico de  $\geq 2^\circ 2\theta$ ;

- dicha hidrotalcita contiene menos del 5% en peso de líquido y dicha matriz polimérica contiene menos del 5% en peso de agua;

- dicha molécula activa se selecciona del grupo que consiste en antimicrobianos, antioxidantes, antimicóticos;

5 - dicha molécula activa está presente en una cantidad de entre 1-50% en peso con respecto a la hidrotalcita.

Otro aspecto de la invención se refiere a artículos conformados que comprenden la composición de polímeros que comprende un polímero termoplástico en el que está dispersada una hidrotalcita intercalada con moléculas activas, según se definió anteriormente.

10 De forma ventajosa, estos artículos conformados son envases o componentes de envases adaptados para aumentar la caducidad del producto alimentario contenido en su interior o en contacto con ellos.

Otro aspecto de la invención es una composición de revestimiento que comprende la anterior hidrotalcita de fórmula (I) dispersada en un polímero adhesivo para ser revestida sobre un artículo, en particular un artículo para el envasado de alimentos o un componente de un artículo para el envasado de alimentos. Esta composición de revestimiento preferiblemente comprende un diluyente o un disolvente para el polímero adhesivo.

15 Otro aspecto de la invención es una composición de revestimiento que comprende uno o más precursores del polímero que forma la composición definida anteriormente y una hidrotalcita de fórmula (I) intercalada con moléculas activas, en la que dichos uno o más precursores y dicha hidrotalcita de fórmula (I) están disueltos o dispersados en un medio líquido.

20 Esta composición de revestimiento se emplea, de modo ventajoso, para revestir películas, láminas o partes o componentes de envases para contener productos alimentarios, aumentando con ello la caducidad del producto alimentario contenido en su interior o en contacto con ellos.

En la presente descripción, la expresión "hidrotalcita sustancialmente seca" significa una hidrotalcita que contiene menos del 5% en peso de líquido, incluyendo el agua adsorbida.

25 En la presente descripción, la expresión "matriz polimérica sustancialmente exenta de agua" significa una matriz polimérica que contiene menos del 5% en peso de agua.

En la presente descripción, la expresión "composición de polímeros sustancialmente exenta de agua" significa una composición que no contiene agua además del agua probablemente contenida en la matriz polimérica por adsorción desde el entorno.

30 Tal como se indicó previamente, las hidrotalcitas son sólidos en capas cuyas capas, formadas sustancialmente por hidróxido de capa doble ("Layered Double Hydroxides", LDH), tienen cargas positivas equilibradas por aniones que están localizados en la región entre capas y que son intercambiables.

La hidrotalcita intercalada según la invención tiene la fórmula general (I) indicada anteriormente, en la que preferiblemente  $M(II) = Mg$  o  $Zn$ ,  $M(III) = Al$ ,  $S = H_2O$ .

35 En la presente descripción, la expresión "hidrotalcita intercalada con moléculas funcionalmente activas" o la denominación "LDH-A", en la que A es el anión de la molécula activa, son intercambiables. Por ejemplo, "LDH-sal" indica una hidrotalcita intercalada con el anión del ácido salicílico.

40 Ahora se ha descubierto que las hidrotalcitas intercaladas con moléculas funcionalmente activas preparadas en una sola etapa de reacción mediante coprecipitación a partir de las sales de los metales  $M(II)$  y  $M(III)$  en presencia de la molécula activa  $A^{n-}$  y posteriormente dispersadas en una matriz polimérica sustancialmente exenta de agua permiten obtener envases en los que la acción de la molécula funcionalmente activa se mejora, en particular se extiende en el tiempo.

45 Un análisis de difractograma de rayos X de los polvos de LDH-A preparados mediante el método de coprecipitación, también denominado "método de una etapa" o "método de una sola etapa", muestra diferencias significativas con respecto al difractograma de rayos X de los polvos de LDH-A preparados mediante el método de dos etapas. Este último LDH-A muestra unos picos cristalinos muy agudos e intensos, generalmente con unos picos de reflexión a unos grados  $2\theta$  por debajo de  $12^\circ 2\theta$  muy intensos y que presentan una anchura medida a la mitad de la altura del pico de aproximadamente  $0,3^\circ 2\theta$ . Estos picos de reflexión indican una estructura cristalina ordenada, mientras que el LDH-A obtenido de la coprecipitación muestra unos picos más anchos y menos intensos. Los picos considerados son los que tienen unos ángulos de difracción más bajos (menos de  $12^\circ$  de  $2\theta$ ) que se corresponden con la distancia entre las capas interlaminares en las que están colocados los aniones. La posición del pico de difracción depende del anión, cuyo tamaño determina la distancia entre las capas. Unos picos más anchos y menos intensos son una señal de un interstrato defectuoso y de cristalitas más pequeñas. Tal como se sabe, la anchura a la mitad de la altura de un pico de reflexión está inversamente relacionada con el tamaño y el orden del interstrato y las

cristalitas. La hidrotalcita intercalada con moléculas activas de fórmula (I) tiene un patrón de difracción de rayos X de polvos (PXR) en el que los picos de reflexión a unos grados  $2\theta$  por debajo de  $12^\circ 2\theta$  tienen una anchura medida a la mitad de la altura del pico de  $\geq 2^\circ 2\theta$ .

5 Los espectros de difracción de rayos X ("X-ray diffraction spectra", XRPD) de los polvos indicados en la presente descripción se obtuvieron con un difractómetro Bruker equipado con un barrido continuo y un contador proporcional. Las mediciones se tomaron a temperatura ambiente con un difractómetro de polvos automático con un goniómetro de enfoque vertical y un sistema de detección con contador de centelleo. La radiación monocromática empleada fue la  $K\alpha$  de Cu, filtrada con una capa de Ni ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ), obtenida suministrando al tubo una potencia de 40 kV y 40 mA. El espectro de difracción, que indica la intensidad de dispersión como una función del ángulo de difracción  $2\theta$ , se obtiene con una velocidad de barrido de  $2^\circ/\text{min}$  en un intervalo de  $2\theta$  que varía de  $2^\circ$  a  $40^\circ$ , una etapa de barrido de  $0,05^\circ$  y un tiempo de recuento de 3 s. Aunque no se pretenda limitación alguna por la teoría, se ha descubierto que los LDH de fórmula (I), que tienen cristalitas más pequeñas y defectuosas, pueden dispersarse mejor en la matriz polimérica, lo cual permite aumentar el desprendimiento de los aniones de las moléculas activas desde las capas interlaminares y potenciar la liberación de la molécula activa en el entorno, aunque mucho más lentamente que cuando las moléculas activas se incorporan directamente al polímero. Cuando la composición de polímeros se emplea como un envase o como un componente de un envase para productos alimentarios, las moléculas activas liberadas de este modo interactúan con el producto alimentario, aumentado con ello el ciclo de vida del producto alimentario.

20 Generalmente, la composición de polímeros según la invención comprende del 50-99% en peso de la matriz polimérica, preferiblemente del 60-90% en peso del polímero, y del 50-1% en peso de la hidrotalcita intercalada, preferiblemente alrededor del 40-10% en peso de la hidrotalcita intercalada. Preferiblemente, la matriz polimérica es un polímero termoplástico.

Preferiblemente, la cantidad de molécula activa con respecto al componente de hidrotalcita se calcula mediante la siguiente expresión:

$$25 \quad \text{Carga (g/g)} = \alpha \cdot \text{PM}/(\text{PF} + \alpha \cdot \text{PM})$$

en la que:

$\alpha$  es el grado de intercalación, definido como el número de moles de molécula activa intercalados y/o absorbidos por 1 mol de hidrotalcita,

PM es el peso molecular (g/mol) de la molécula activa A,

30 PF es el peso fórmula (g/mol) de la hidrotalcita que no comprende la molécula activa A.

La molécula activa A está presente en una cantidad de entre 1-50% en peso, más preferiblemente 20-50%, aún más preferiblemente alrededor del 40-50% con respecto a la hidrotalcita. Este porcentaje está relacionado con el peso molecular de la molécula activa.

35 Los polímeros termoplásticos que pueden emplearse de modo ventajoso según la invención son polímeros sintéticos biodegradables o biocompatibles naturales o sintéticos. Algunos ejemplos de clases de polímeros que pueden utilizarse son los siguientes: poliolefinas, polietilenglicoles, policaprolactona y poliésteres, polilactidas, polianhídridos, polivinilpirrolidonas, poliuretanos, polisiloxanos, poliacrilatos y polimetacrilatos, poliamidas, poliimidas, polianilinas, poliacrilonitrilos, siliconas, poliéter cetonas, poliéter éter cetonas, polímeros naturales, tales como polisacáridos en general, amidas, celulosas, quitinas, quitosanos, pectinas, gelatinas, proteínas, polipéptidos, tomados de modo individual o en una de sus mezclas, que pueden estar funcionalizados y parcial o totalmente reticulados, con la posible adición de aditivos, tales como estabilizantes, plastificantes, todos los cuales son conocidos por los expertos en la técnica. Los polímeros termoendurecibles que pueden emplearse como matriz polimérica en la composición de la invención son los derivados de reacciones de reticulación de precursores de epoxi u olefina o precursores de otra naturaleza.

45 Se advirtió que la incorporación del compuesto de intercalación según la invención en la matriz polimérica mejora sus propiedades mecánicas (por ejemplo, el módulo elástico y la energía de ruptura), sus propiedades térmicas (por ejemplo, aumento de la temperatura de transición vítrea y la temperatura de degradación térmica del polímero) y la permeabilidad a gases, líquidos y vapores, permitiendo así la producción y el procesamiento de artículos y productos que tienen un mayor módulo mecánico, una buena resistencia y un mejor efecto de barrera.

50 La composición de polímeros según la invención es capaz de fijar (a través de la hidrotalcita intercalada) y después liberar moléculas activas, tales como antimicóticos, antioxidantes y antimicrobianos, y puede modularse dentro de un amplio intervalo, tanto con respecto a las cantidades de moléculas ancladas como con respecto a las moléculas liberadas, dentro de momentos variables.

55 Además, la fijación de la molécula activa a través de enlaces iónicos permite la liberación de las moléculas activas solo a través de reacciones de intercambio iónico, cuya cinética depende de la concentración de enlaces iónicos, del

tipo de contracción en disolución, de la fuerza iónica de la disolución, del pH y de la temperatura. Por tanto, las moléculas activas son liberadas solo en presencia de entornos interactivos concretos. Por consiguiente, la liberación puede modularse en una amplia gama de situaciones y puede adaptarse a requisitos específicos.

- 5 Se ha descubierto, de modo sorprendente, que cuando el compuesto de intercalación preparado con el proceso de una sola etapa según la invención, y en el que el patrón de PXRD contiene unos picos de reflexión a unos grados  $2\Theta$  por debajo de  $12^\circ$  que tienen una anchura medida a la mitad de la altura del pico de al menos  $1,5^\circ 2\Theta$ , se dispersa en la matriz polimérica, la cinética de liberación de la molécula activa es mucho más lenta, comparada con la de la molécula incorporada directamente a la matriz polimérica, concretamente sin el uso de la hidrotalcita, y también es diferente de la de la molécula intercalada en la hidrotalcita mediante intercambio con un proceso de dos etapas. En realidad, la cinética de la liberación está en un lugar intermedio entre la de la molécula libre y la molécula fijada en la hidrotalcita con el proceso de dos etapas. De modo sorprendente, la liberación intermedia es muy eficaz para proteger a los alimentos y aumentar su caducidad. En la composición de polímeros según la invención, la liberación de la molécula activa incluye una primera etapa rápida, que permite la protección inmediata del entorno, y una segunda etapa más lenta que permite mantener la protección a lo largo del tiempo.
- 10 El compuesto de intercalación preparado con el proceso de una sola etapa y que tiene un patrón de PXRD según la invención está preferiblemente dispersado al nivel de micrómetros o nanómetros en la matriz polimérica, es decir, el tamaño de las partículas del compuesto de intercalación preferiblemente es menor que  $100 \mu\text{m}$ , más preferiblemente menor que  $50 \mu\text{m}$ , hasta nanómetros.

- 20 El proceso para preparar la hidrotalcita intercalada con moléculas activas es un proceso en una sola etapa que proporciona la reacción de precipitación directa de los hidróxidos dobles de los metales M(II) y M(III) en presencia del ingrediente activo en forma aniónica en disolución. La hidrotalcita intercalada con moléculas activas LDH-A se prepara en una sola etapa mediante una reacción en disolución acuosa de las sales de los metales M(II) y M(III) con una disolución que contiene el anión  $A^{n-}$  de la molécula activa A. La reacción en disolución acuosa se realiza hasta que se alcanza un  $\text{pH} > 7$  mediante la adición de una disolución de un hidróxido alcalino. El precipitado obtenido después se separa mediante filtración, se lava y se seca. La reacción preferiblemente se realiza a una temperatura entre  $20$  y  $60^\circ\text{C}$  y a una presión entre  $90$  y  $110 \text{KPa}$  bajo un flujo de un gas inerte.

- 25 Según una realización, se añade una disolución acuosa de las sales  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  y  $\text{Al}(\text{NO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$  rápidamente a una disolución de aniones de la molécula activa a temperatura ambiente con agitación y bajo un flujo de nitrógeno. El pH lentamente alcanza el valor de  $7,5$  con la adición, a temperatura ambiente y bajo un flujo de nitrógeno, de una disolución de una base fuerte, por ejemplo  $\text{NaOH}$   $1,5 \text{M}$ , empleando un titulador automático que funciona a un flujo de  $100 \mu\text{l}$  cada  $20$  segundos. Al final del tiempo de reacción, el producto se filtra al vacío, se lava repetidamente con agua descarbonatada y se deja en una estufa de vacío a  $50^\circ\text{C}$ . Se deja durante  $5 \text{h}$  más a  $125^\circ\text{C}$ . Se obtienen  $5 \text{g}$  de un compuesto blanco. El sólido se caracteriza por rayos X, IR, TGA y análisis elemental (véase, FRUNZA *et al.*, J. Therm. An.,  $20$ , C2, 21).

- 30 El compuesto de intercalación puede caracterizarse por medio de mediciones termogravimétricas, que proporcionan la cantidad de compuesto inorgánico residual después de una degradación térmica a  $1000^\circ\text{C}$  y a través de un análisis difractométrico de los polvos con rayos X (PXRD), que proporciona pruebas de la intercalación de la molécula activa.

- 35 Después de la preparación, el compuesto de intercalación se incorpora en la matriz polimérica elegida. Dicha matriz polimérica puede ser biodegradable o no biodegradable, según el uso, y también puede ser un copolímero o una mezcla de polímeros y/o copolímeros, y puede ser un polímero termoplástico o termoendurecible.

Los parámetros que deben considerarse para preparar la composición de polímeros con liberación controlada de moléculas activas según la invención son:

- a) tipo de matriz polimérica;
- 45 b) concentración del compuesto de intercalación en la matriz polimérica;
- c) tipo de proceso de incorporación, que incluye:
- desde el disolvente, mediante moldeado;
  - por fusión, mediante fusión con presión o extrusión;
  - por molienda de bolas (mezclado en un molino con bolas duras);
- 50 • por sonicación.

Véase, Michael Alexandre, Philippe Dubois, Materials Science and Engineering,  $28$  (2000), 1-63; y Sorrentino, Andrea, Gorrasi, Giuliana, Tortora, Mariarosaria, Vittoria, Costantino, Umberto, *et. al.*, Polymer, volumen  $20$ , C2, 21, 1601-1608).

Tras haber obtenido la composición de polímeros según la invención, esta puede someterse a un posterior procesamiento para obtener los productos finales.

Algunas de las técnicas y productos finales se indican a continuación como ejemplo, aunque pueden utilizarse otros, tal como conocen los expertos en la técnica:

- 5 - pueden obtenerse películas y membranas, compactas o porosas, mediante fusión con presión o mediante moldeo a partir de un disolvente;
- pueden obtenerse productos específicos, de forma predefinida, mediante moldeo por inyección en la forma específica;
- productos de múltiples capas.

10 Los parámetros de los cuales depende la cinética de liberación de las moléculas activas pueden modularse y controlarse dentro de un amplio intervalo. Basándose en la presente descripción y según su conocimiento general, los expertos en la técnica podrán seleccionar los parámetros más adecuados. En general, los aspectos que se deben evaluar son:

- tipo de molécula activa;
- 15 • tipo de material inorgánico (tipo de cationes metálicos di- y trivalentes y su proporción) sobre el cual se ancla la molécula activa mediante enlaces fuertes (iónicos) o débiles;
- tipo de matriz polimérica, que incluye homopolímeros, copolímeros o mezclas;
- concentración de la molécula activa anclada al compuesto inorgánico;
- concentración del complejo (molécula activa-hidrotalcita) en la matriz polimérica;
- 20 • tipo de procesamiento del producto (compacto o poroso).

Por tanto, es evidente que a través de la selección apropiada y el control de los anteriores parámetros, es posible producir productos adecuados para aplicaciones en el campo del envasado activo de alimentos.

La composición puede utilizarse sobre todo para fabricar envases para productos alimentarios sólidos, semisólidos o líquidos.

25 Según otro aspecto de la invención, la hidrotalcita intercalada con moléculas activas se incorpora en una composición de revestimiento de polímeros, que después se aplica al artículo deseado o producto final para formar una capa de composición de polímeros sobre un artículo que no es un "envase activo funcional". Esta composición de revestimiento se emplea, de modo ventajoso, para revestir películas, láminas o partes de envases para contener productos alimentarios, aumentando así la caducidad del producto alimentario contenido en su interior o en contacto con ellos.

30 En una realización, la composición de revestimiento comprende la composición de polímeros definida anteriormente disuelta o dispersada en un medio líquido.

35 Por tanto, un aspecto de la invención está representado por una composición de revestimiento para revestir artículos previstos para ponerse en contacto con los productos alimentarios, en la que la matriz polimérica es un adhesivo polimérico, o un polímero adhesivo, en el que está dispersado, por medio de un diluyente o medio de dispersión, cierto porcentaje de hidrotalcita que contiene moléculas activas.

La aplicación de esta composición de revestimiento sobre un sustrato o un artículo y la posterior eliminación del agente/medio de dispersión determina la formación de una capa superficial que contiene hidrotalcita con moléculas activas sobre el sustrato o artículo.

40 Los adhesivos poliméricos adecuados para su uso en la composición de revestimiento se seleccionan del grupo que consiste en resinas epoxídicas, resinas de vinilo (que incluyen PVC), resinas acrílicas, resinas cetónicas, resinas de hidrocarburos hidrogenados y resinas de urea-aldehído.

Los adhesivos poliméricos preferidos son las resinas acrílicas y las resina epoxídicas.

45 Las resinas acrílicas incluyen derivados (principalmente ésteres) de ácidos acrílicos, metacrílicos y cianoacrílicos. Los adhesivos acrílicos más habituales se fabrican a partir de ésteres monoméricos y a partir de disoluciones de poliacrilatos en los propios monómeros, en disolventes orgánicos inertes o en mezclas de los monómeros y los disolventes.

Un diluyente adecuado para resinas acrílicas es la metil etil cetona y el acetato de etilo.



- Las resinas epoxídicas, también conocidas como poliepóxidos, son una clase de prepolímeros y polímeros reactivos que contienen grupos epóxido. Las resinas epoxídicas pueden hacerse reaccionar (reticular) con sí mismas a través de una homopolimerización catalítica, o con una amplia gama de correagentes, que incluyen poliaminas funcionales, ácidos (y anhídridos de ácido), fenoles, alcoholes y tioles. Estos correagentes a menudo se denominan endurecedores o curativos, y la reacción de reticulación a menudo se denomina curado. La reacción de los poliepóxidos con sí mismos o con endurecedores polifuncionales forma un polímero termoendurecible, a menudo con elevadas propiedades mecánicas.
- Algunos adhesivos poliméricos se emplean en forma de emulsiones acuosas.
- En una realización, la composición de revestimiento comprende uno o más precursores del polímero que forma la composición definida anteriormente, que también puede ser un adhesivo polimérico. En esta realización, la hidrotalcita de fórmula (I) intercalada con moléculas activas y uno o más precursores del polímero se disuelven o se dispersan en un medio líquido, y la matriz polimérica final se forma mediante la reacción de este o estos precursores. Esta reacción generalmente se produce o se completa después de la aplicación de la composición como revestimiento sobre un sustrato o artículo.
- Los ejemplos de precursores del polímero son prepolímeros o monómeros que reaccionan para formar los polímeros finales, o polímeros que se reticularan para formar la matriz polimérica final.
- Preferiblemente, el sustrato o artículo es una película polimérica. En este caso, las películas poliméricas se revisten con un adhesivo acrílico para productos alimentarios, o con otros tipos de adhesivos poliméricos adecuados para ponerse en contacto con productos alimentarios, en los que se ha dispersado un LDH-A, por ejemplo empleando acetato de etilo como disolvente. Pueden usarse diferentes porcentajes de LDH-A. Los porcentajes preferidos de LDH-A con respecto al adhesivo son entre 5 y 25% en peso, más preferiblemente entre 8 y 20% en peso, aún más preferiblemente entre 10 y 15% en peso. La cantidad de adhesivo aplicado a la película polimérica es preferiblemente entre 5,0 y 3,0 g/m<sup>2</sup>.
- La elección de la molécula activa depende de la aplicación y puede variar desde antimicrobianos a antioxidantes a antimicóticos.
- Conservantes antimicrobianos, E200-E299:
- E200, ácido sórbico (conservante)
  - E201, sorbato de sodio (conservante)
  - E202, sorbato de potasio (conservante)
  - E203, sorbato de calcio (conservante)
  - E214, para-hidroxibenzoato de etilo (conservante)
  - E215, para-hidroxibenzoato de etilo sodio ("etilparabeno") (conservante)
  - E216, para-hidroxibenzoato de propilo (conservante)
  - E217, para-hidroxibenzoato de propilo sodio ("propilparabeno") (conservante)
  - E218, para-hidroxibenzoato de metilo (conservante)
  - E219, para-hidroxibenzoato de metilo sodio ("metilparabeno") (conservante)
  - E231, orto-fenilfenol (conservante)
  - E232, orto-fenilfenol sodio (conservante)
  - E233, tiabendazol (conservante)
  - E234, nisina (conservante)
  - E235, natamicina, pimaricina (conservante)
  - E236, ácido fórmico (conservante)
  - E237, formiato de sodio (conservante)
  - E238, formiato de calcio (conservante)
  - E239, hexametilentetramina, hexamina (conservante)

- E242, dicarbonato de dimetilo (conservante)
  - E249, nitrito de potasio (conservante)
  - E260, ácido acético (conservante)
  - E261, acetato de potasio (conservante)
  - 5 • E262, acetato de sodio y diacetato de sodio (conservante)
  - E263, acetato de calcio (conservante)
  - E264, acetato de amonio (conservante)
  - E270, ácido láctico (conservante) (ácido) (antioxidante)
  - E280, ácido propiónico (conservante)
  - 10 • E281, propionato de sodio (conservante)
  - E282, propionato de calcio (conservante)
  - E283, propionato de potasio (conservante)
  - E284, ácido bórico (conservante)
  - E285, bórax, tetraborato de sodio (conservante)
  - 15 • Salicilato de sodio (conservante)
  - Liozima EC 3.2.1.17
- Antioxidantes, E300-E399:
- E300, ácido ascórbico (vitamina C) (antioxidante)
  - E301, ascorbato de sodio (antioxidante)
  - 20 • E302, ascorbato de calcio (antioxidante)
  - E303, ascorbato de potasio (antioxidante)
  - E304, ésteres de ácidos grasos del ácido ascórbico: (i) palmitato de ascorbilo, (ii) estearato de ascorbilo (antioxidante)
  - E306, extractos naturales ricos en tocoferol (antioxidante)
  - 25 • E307, α-tocoferol (sintético) (antioxidante)
  - E308, γ-tocoferol (sintético) (antioxidante)
  - E309, δ-tocoferol (sintético) (antioxidante)
  - E310, galato de propilo (antioxidante)
  - E311, galato de octilo (antioxidante)
  - 30 • E312, galato de dodecilo (antioxidante)
  - E315, ácido eritórbico (antioxidante)
  - E316, eritorbato de sodio (antioxidante)
  - E320, hidroxianisol butilado (BHA) (antioxidante)
  - E321, hidroxitolueno butilado (BHT) (antioxidante)
  - 35 • E325, lactato de sodio (antioxidante)
  - E326, lactato de potasio (antioxidante)
  - E327, lactato de calcio (antioxidante)

## ES 2 690 332 T3

- E329, lactato de magnesio (antioxidante)
- E330, ácido cítrico (antioxidante)
- E331, citratos de sodio: (i) citrato de monosodio, (ii) citrato de disodio, (iii) citrato de trisodio (antioxidante)
- E332, citratos de potasio: (i) citrato de monopotasio, (ii) citrato de tripotasio (antioxidante)
- 5 • E334, ácido tartárico (L(+/-)) (ácido) (antioxidante)
- E335, tartratos de sodio: (i) tartrato de monosodio, (ii) tartrato de disodio (antioxidante)
- E336, tartratos de potasio: (i) tartrato de monopotasio (crema de tartrato), (ii) tartrato de dipotasio (antioxidante)
- E337, tartrato de sodio y potasio (antioxidante)
- E338, ácido fosfórico (antioxidante)
- 10 • E339, fosfatos de sodio: (i) fosfato de monosodio, (ii) fosfato de disodio, (iii) fosfato de trisodio (antioxidante)
- E340, fosfatos de potasio: (i) fosfato de monopotasio, (ii) fosfato de dipotasio, (iii) fosfato de tripotasio (antioxidante)
- Ácido lipoico
- Aminoácidos sulfurados (cistina, metionina, cisteína, taurina, ácido cisteico).
- Beta-caroteno o provitamina A (carotenoide)
- 15 • Bioflavonoides
- Coenzima Q10
- E.D.T.A. (ácido etilendiaminotetraacético)
- Glutación
- Licopeno (carotenoide)
- 20 • Luteína (carotenoide)
- Melatonina
- Metionina
- MSM
- NAC o N- acetil-cisteína
- 25 • Picnogenol
- Potasio
- Cobre
- Resveratrol
- Selenio
- 30 • Vitamina A
- Vitamina C
- Vitamina E
- Zeaxantina
- Cinc
- 35 • Clorofila
- Antocianina

- Licopeno

Antimicóticos:

- Metronidazol (benzoato)

- Doxiciclina

5 • Aciclovir

- Famciclovir

- Metisoprinol

- Valaciclovir (clorhidrato)

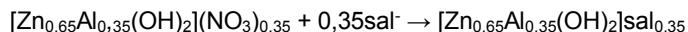
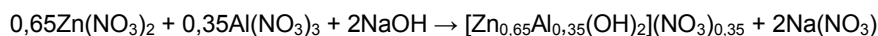
10 La presente invención también se refiere a artículos o productos que forman envases de polímeros, tanto rígidos como flexibles, que comprenden moléculas que hacen que sean activos en el sentido expuesto anteriormente. En la presente descripción, los términos "artículo" y "producto" se emplean de una manera fundamentalmente intercambiable e indican artículos semiterminados y productos terminados que pueden ser empleados directamente por un usuario.

### Ejemplos

15 **Ejemplo 1: Preparación de la hidrotalcita intercalada con moléculas activas (que contiene hidróxido doble de cinc o magnesio y aluminio intercalado entre el anión de una molécula activa)**

Comenzando a partir de nitratos de cinc (o magnesio) y de aluminio, la disolución de las dos sales ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) se añadió rápidamente a la disolución del anión de la molécula activa (por ejemplo, anión salicilato) con agitación y bajo un flujo de nitrógeno.

20 La síntesis del salicilato de hidrotalcita se realizó a través de las siguientes reacciones:



25 La síntesis se realizó en agua descarbonatada y bajo un flujo de nitrógeno para evitar la formación de carbonatos. Se añadió una disolución de NaOH a la disolución acuosa del salicilato de sodio (salNa), de nitrato de cinc hexahidrato ( $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$ ) y del nitrato de aluminio nonahidrato ( $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$ ) hasta la precipitación del salicilato de hidrotalcita ( $[Zn_{0,65}Al_{0,35}(OH)_2]sal_{0,35}$ ) a pH 7,5. El pH gradualmente alcanzó el valor de 7,5 con la adición de NaOH 1,5 M (aproximadamente 8 horas). Al final de la reacción la mezcla se filtró, se lavó repetidamente y se secó. El contenido en agua era de menos del 4%.

El producto se caracterizó desde un punto de vista estructural, térmico y elemental.

30 Las cantidades indicadas en la siguiente tabla se emplearon para la síntesis de 100 g de hidrotalcita intercalada con anión salicilato. La cantidad de NaOH empleada estaba en exceso con respecto a la cantidad estequiométrica:

	Equivalentes	P.M.	Cantidad en gramos	Moles	Volumen de agua descarbonatada (ml)
salNa	1,6	160,10	68,14	0,425	200
$(Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O)$	2	297,49	158,6	0,533	300
$(Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O)$	1	375,13	100	0,266	
NaOH 1,5 M	7,5	40	80	2	1,33

### Ejemplo 2 (comparación)

35 Se preparó una hidrotalcita intercalada con anión salicilato empleando el proceso en varias etapas descrito en el documento WO 2010/016034.

Se añadió urea sólida a  $0,5 \text{ mol/dm}^3$  de una disolución de cloruro metálico que tiene una fracción molar  $M(III)/[M(III) + M(II)]$  de 0,33, hasta que la proporción molar de urea/[ $M(II) + M(III)$ ] alcanzó el valor de 3,3. La disolución transparente se calentó con agitación a una temperatura de entre 60 y 100 °C. Todos los materiales recogidos

mostraron unos difractogramas de rayos X típicos de compuestos que pertenecen a la familia de las hidrotalcitas, cuya fórmula general puede expresarse de la siguiente manera:



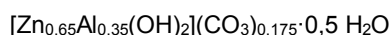
en la que:

5 M(II) puede ser Mg, Zn, Co, Ni, Mn, etc.; M(III) puede ser Al, Cr, Fe, V, Co, etc.;

$A^{n-}$  es el anión que compensa la carga y puede ser  $Cl^-$ ,  $NO_3^-$ ,  $CO_3^{2-}$ ,  $SO_4^{2-}$ , aniones orgánicos, etc.;

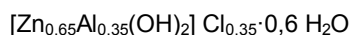
m es el número de moléculas de disolvente cointercalado (S) por peso fórmula del compuesto.

El número de moles x del catión M(III) por peso fórmula del compuesto en general varía entre 0,2 y 0,33, y su valor determina la densidad de carga de la capa. En el caso del presente ejemplo, se obtuvo un compuesto con la fórmula:



determinado mediante análisis elemental (muestra A).

La muestra A se tituló con HCl 1 M en una disolución de NaCl 1 M. La suspensión se tituló en un pH-estado y se mantuvo en agitación durante 24 horas. Después se centrifugó y el sólido húmedo se lavó tres veces con agua desionizada y descarboxatada y se secó en la estufa. El sólido cristalino se analizó mediante rayos X para verificar que se había producido el intercambio entre el carbonato y el cloruro. El análisis elemental demostró que se había obtenido el compuesto (muestra B):



Para obtener la forma nitrada, la muestra B se suspendió en una disolución 0,5 M de  $NaNO_3$  durante 24 horas. El sólido recuperado se lavó tres veces con agua descarboxatada desionizada y se secó sobre una disolución saturada de NaCl (humedad relativa, H.R., 75%). El compuesto obtenido tiene la fórmula  $[Zn_{0,65}Al_{0,35}(OH)_2](NO_3)_{0,35} \cdot 0,6 H_2O$  (muestra C).

Se obtuvo la intercalación del anión salicilato en la hidrotalcita tratando la forma de nitrato de la hidrotalcita con una disolución acuosa del anión 0,5 M (proporción molar anión orgánico/ $NO_3^-$  = 3) durante 24 horas a temperatura ambiente. El sólido recuperado se lavó tres veces con agua descarboxatada desionizada y se secó hasta H.R. Se obtuvo el compuesto de fórmula  $[Zn_{0,69}Al_{0,31}(OH)_2](C_7H_5O_3)_{0,31} \cdot 1 H_2O$  (LDH) (P.M.<sub>total</sub> = 141,8, del cual el salicilato es 36% (en p/p) (muestra D).

Los espectros de difracción de rayos X (XRPD) de los polvos se obtuvieron con un difractómetro Bruker (equipado con un barrido continuo y un contador proporcional) con radiación filtrada con Ni, Cu  $K\alpha$  ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ). Las mediciones se tomaron a temperatura ambiente con un difractómetro de polvos automático con un goniómetro de enfoque vertical y un sistema de detección con contador de centelleo. La radiación monocromática empleada fue la  $K\alpha$  de Cu, filtrada con una capa de Ni ( $\lambda = 1,54050 \text{ \AA}$ ), obtenida suministrando al tubo una potencia de 40 kV y 40 mA. El espectro de difracción, que indica la intensidad de dispersión como una función del ángulo de difracción  $2\theta$ , se obtiene con una velocidad de barrido de  $2^\circ\theta/\text{min}$  en un intervalo de  $2\theta$  que varía de  $2^\circ$  a  $40^\circ$ .

La figura 1 es un difractograma de rayos X que se refiere a la hidrotalcita intercalada obtenida con el método de la técnica anterior (línea continua, muestra 1) y a la hidrotalcita intercalada con el método de una sola etapa de la invención (línea discontinua, muestra 2). La muestra 1 presenta unos picos cristalinos muy intensos y agudos, mientras que en la muestra obtenida mediante coprecipitación (muestra 2), los picos son muy anchos. La anchura medida a la mitad de la altura del pico a aproximadamente  $5^\circ 2\theta$  fue de  $0,3^\circ$  para la muestra 1 y de  $1,7^\circ$  para la muestra 2. Esto es una señal de cristales más pequeños y muy defectuosos que pueden dispersarse mejor en la matriz polimérica.

### Ejemplo 3

Las hidrotalcitas intercaladas preparadas en los ejemplos 1 y 2 se mezclaron al 3% (en p/p) con policaprolactona (PCL) disolviendo el polímero en acetona y dispersando la cantidad adecuada de LDH-A en la misma disolución con agitación mecánica. Después la mezcla se secó al vacío y el material compuesto se obtuvo en forma de una película mediante prensado en estado fundido. La figura 2 demuestra que la muestra 1 (línea a) mantiene el pico de la distancia basal, mientras que la muestra 2 (línea b) no presenta pico. La anchura medida a la mitad de la altura del pico a aproximadamente  $5^\circ 2\theta$  fue de  $0,59^\circ$  para la muestra 1 (línea a) y de  $2,9^\circ$  para la muestra 2 (línea b). Puede apreciarse que, en la muestra 2, la hidrotalcita se dispersó y se incorporó mejor en la matriz polimérica que en la muestra 1.

**Ejemplo 4**

Se repitió el ejemplo 3 mezclando al 5% (en p/p) las hidrotalcitas intercaladas preparadas en los ejemplos 1 y 2 con policaprolactona (PCL). La figura 3 demuestra que, en el caso de la mezcla con 5% de la carga, la muestra 2 tiene un pico basal mucho más ancho, señal de una mejor dispersión de los cristales con respecto a la muestra 1. La anchura medida a la mitad de la altura del pico a aproximadamente  $5^\circ 2\theta$  fue de  $0,45^\circ$  para la muestra 1 (línea a) y de  $2,9^\circ$  para la muestra 2 (línea b).

**Ejemplo 5**

Se midió la difusión y la absorción de vapor de agua a diferentes presiones en películas de PCL con 5% de la muestra 1 y 5% de la muestra 2.

Las propiedades portadoras (absorción y difusión) se evaluaron empleando un método microgravimétrico, con una balanza de pesado con muelle de cuarzo con una extensión de 1,62 cm/mg. El penetrante fue el vapor de agua y los experimentos se realizaron a  $30^\circ\text{C}$ .

Se evaluaron los coeficientes de absorción y de difusión a diferentes actividades de vapor ( $a = P/P_0$ ), siendo P la presión a la que se expone la muestra, y  $P_0$  la presión de vapor a esa temperatura. El intervalo de la actividad empleado varía de 0,2 a 0,6.

Mediante la medición del aumento del peso a lo largo del tiempo en las muestras expuestas al vapor a una presión parcial  $p$  concreta, se obtiene el valor en equilibrio del vapor absorbido,  $C_{eq}$  (g/100 g), y el coeficiente de difusión D ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ) para actividad de vapor.

La siguiente tabla muestra la difusión y la absorción de vapor de agua para la muestra PCL+5%LDH-sal (muestra 1) y PCL+5%LDH-sal (muestra 2).

Muestra	Actividad	$C_{eq}$ (g/100 g)	D ( $\text{cm}^2/\text{s}$ )
LDH-sal Muestra 1	0,2	0,86	$7,49 \cdot 10^{-8}$
	0,4	0,97	$8,17 \cdot 10^{-8}$
	0,6	1,16	$8,49 \cdot 10^{-8}$
LDH-sal Muestra 2	0,2	0,26	$2,9 \cdot 10^{-9}$
	0,4	0,30	$3,24 \cdot 10^{-9}$
	0,6	0,41	$4,17 \cdot 10^{-9}$

Puede advertirse que la muestra de PCL con 5% de la muestra 2 absorbió menos agua en todas las actividades (presiones de vapor) y también presentó un coeficiente de difusión mucho menor. Estos resultados demuestran que la muestra 2 tiene mejores propiedades de barrera.

**Ejemplo 6**

Las películas de PCL con 5% de la muestra 1 (línea continua) y la muestra 2 (línea discontinua) se sumergieron en disolución salina y se midió la cantidad de molécula activa (anión salicilato) liberada por la película después de diversos tiempos. La figura 4 demuestra que los tiempos y las cantidades liberadas varían en gran medida en los dos casos examinados. En particular, después de 2160 horas, la liberación de salicilato de PCL+5%LDH-sal muestra 2 fue total, mientras que la de PCL+5%LDH-sal muestra 1 era todavía de 71%.

**Ejemplo 7: Comparación entre una composición de polímeros con hidrotalcita intercalada añadida en masa y una composición de polímeros con hidrotalcita intercalada aplicada al polímero como revestimiento**

La película polimérica con hidrotalcita intercalada (carga) en masa se comportó de una manera similar a la película polimérica a la cual se le añadió la carga como revestimiento: sin embargo, el porcentaje de carga, considerada con respecto a la película polimérica, fue al menos diez veces menor que la de la película en masa.

Como ejemplo, la figura 5 muestra una imagen de experimentos realizados con manzanas contenidas en viales cerrados con una película de PET (vial n.º 1), PET+LDH-sal (muestra n.º 2) mezclado en masa (vial n.º 2) y PET+LDH-sal (muestra 2) obtenida aplicando un revestimiento de carga a la película de PET (vial n.º 3) después de 6 meses de conservación. Puede advertirse, a partir de la diferencia en color y aspecto, que los trozos de manzana contenidos en los viales cerrados con las películas de PET-carga en masa y como revestimiento no presentaron señales de oxidación ni mohos, que eran evidentes en el trozo de manzana, más oscuro y mohoso, contenido en el

vial n.º 1.

Además, el cierre con la carga de la muestra 1 (en masa) es menos eficaz que el cierre con la carga de la muestra 2 (revestimiento).

**Ejemplo 8**

5 Se midieron los tiempos de degradación microbiológica de una muestra de leche conservada en dos bolsas de PET con revestimiento de carga de la muestra 1 y de la muestra 2. La bolsa con la carga de la muestra 2 mostró una mayor caducidad que la bolsa con la carga de la muestra 1, lo cual demuestra que la muestra 2 es más eficaz también en el revestimiento.

10 Se prepararon bolsas que medían 300 cm<sup>2</sup> de PET+12%LDH-sal (muestra 1) y de PET+12%LDH-sal (muestra 2) y cada una se llenó con 15 ml de leche fresca entera. Para determinar la actividad de envasado de las películas, se determinó la carga bacteriana de la leche empleando reductasa con azul de metileno. Los ensayos se realizaron en el tiempo cero (t<sub>0</sub>), en la fecha de caducidad de la leche (t<sub>1</sub>), después de un día (t<sub>2</sub>) y después de tres días (t<sub>3</sub>) tras la fecha de caducidad.

Los valores indicados son los resultados promedio de los ensayos realizados en dos especímenes de ensayo.

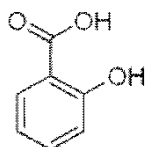
Muestra	t <sub>0</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	Buena hasta
PET+12%LDH-sal, muestra 1	excelente	bueno	mala	mala	t <sub>1</sub>
PET+12%LDH-sal, muestra 2	excelente	excelente	bueno	bueno	t <sub>3</sub>

15 Los mejores resultados en términos de control de la carga bacteriana se obtuvieron con los envases obtenidos con película de PET+12%LDH-sal de la muestra 2.

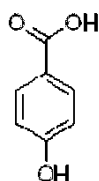
**Ejemplos 9-15**

Se sintetizaron diferentes hidrotalcitas, (ZnAlLDH)-molécula activa, como se indica a continuación.

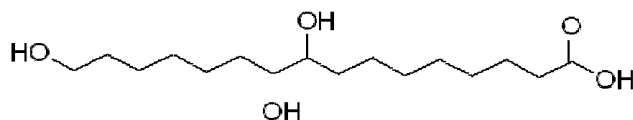
20 9. ácido salicílico



10. ácido pOH-benzoico

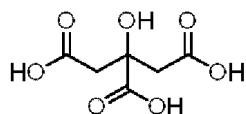


11. ácido aleurítico

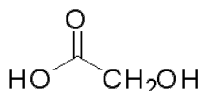


25

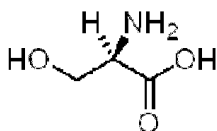
## 12. ácido cítrico



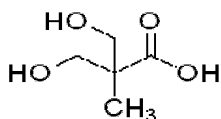
## 13. ácido glicólico



## 14. serina



## 5 15. ácido 2.2-bis-hidroximetilpropiónico



El método de preparación del LDH-anión fue el de coprecipitación.

Una disolución acuosa de  $Zn(NO_3)_2 \cdot 6H_2O$  y  $Al(NO_3)_3 \cdot 9H_2O$  se añade rápidamente a una disolución de la sal de sodio del anión a temperatura ambiente con agitación y bajo un flujo de nitrógeno. El pH lentamente alcanza el valor de 7,5 con la adición, a temperatura ambiente y bajo un flujo de nitrógeno, de una disolución de NaOH 1,5 M, empleando un titulador automático que funciona a un flujo de 100  $\mu$ l cada 20 segundos. Al final del tiempo de reacción, el producto se filtra al vacío, se lava repetidamente con agua descarbonatada y se deja en una estufa de vacío a 50 °C. El producto se deja durante 5 h más a 125 °C. Se obtienen 5 g de un compuesto blanco. El sólido se caracteriza por rayos X, IR, TGA y análisis elemental.

15 *Caracterización de las hidrotalcitas modificadas con LDH-molécula activa**Análisis elemental para determinar la fórmula*

Se realizó un análisis elemental para identificar el porcentaje de elementos en la hidrotalcita y para así obtener la fórmula química: Zn y Al se identificaron empleando la técnica de la absorción atómica después de haber disuelto las muestras en ácido nítrico concentrado; C, N y H se identificaron empleando un analizador elemental.

20 *Rayos X*

Los espectros de difracción de rayos X (XRPD) de los polvos se obtuvieron con un difractómetro Bruker (equipado con un dispositivo de barrido continuo y un contador proporcional). Las mediciones se tomaron a temperatura ambiente con un difractómetro de polvos automático con un goniómetro de enfoque vertical y un sistema de detección con contador de centelleo. La radiación monocromática empleada fue la  $K\alpha$  de Cu, filtrada con una capa de Ni ( $\lambda = 1,54050$  Å), obtenida suministrando al tubo una potencia de 40 kV y 40 mA. El espectro de difracción, que indica la intensidad de dispersión como una función del ángulo de difracción  $2\theta$ , se obtiene con una velocidad de barrido de  $2^\circ\theta/\text{min}$  en un intervalo de  $2\theta$  que varía de  $2^\circ$  a  $40^\circ$ , una etapa de barrido de  $0,05^\circ$  y un tiempo de recuento de 3 s.

*FTIR*

Se realizaron mediciones de espectroscopía de infrarrojo (FT-IR) utilizando un espectrofotómetro modelo Vertex 70 Perkin Elmer. Se obtuvieron espectros con una resolución de  $2\text{ cm}^{-1}$  que recogen 32 barridos para cada muestra. La



región del espectro investigada está entre 400 cm<sup>-1</sup> y 4000 cm<sup>-1</sup> y se registra la absorbancia.

Este espectrofotómetro permite obtener la absorbancia directamente como una función del número de onda. La absorbancia se define mediante la siguiente ecuación:

$$A = \log_{10} (I_0/I) = a\delta C$$

- 5 en la que I<sub>0</sub> y I son, respectivamente, la intensidad de la luz incidente y transmitida, a es el coeficiente de absorción, δ es el espesor, y C es la concentración de unidades de absorbancia.

#### Termogravimetría

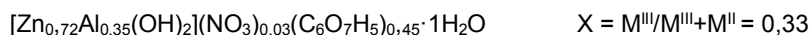
- 10 Se realizaron análisis termogravimétricos de las muestras en el aire con un instrumento Mettler TC 10 en interfase con un ordenador con un programa de adquisición de datos Mettler, y los barridos se realizaron desde 30 a 1000 °C con una velocidad de barrido de 5 °C/min.

Las temperaturas de descomposición (Td) se evaluaron como un valor de punto intermedio de la etapa de degradación.

#### Ejemplo 16

- 15 La figura 6 muestra un ejemplo que representa todas las hidrotalcitas sintetizadas como el difractograma de rayos X de la hidrotalcita intercalada como el anión del ácido cítrico según el ejemplo 12. Los otros LDH sintetizados se comportaron de una manera análoga.

Fórmula obtenida del análisis elemental:



#### Ejemplo 17: Incorporación de LDH-molécula activa en polietileno (PE)

- 20 Se empleó un polietileno de baja densidad y 3% del LDH-molécula activa.

- 25 La técnica de incorporación utilizada fue la molienda de bolas de alta energía ("High Energy Ball Milling", HEBM) (mezclado en un molino con bolas duras a temperatura ambiente y sin disolvente); esta técnica implica repetidos acontecimientos de transferencia de energía mecánica desde un sistema de molienda formado por bolas metálicas o cerámicas al material que se está moliendo. Durante la molienda, las partículas del polvo se rompen, se forman superficies lisas, los átomos se dispersan y se unen.

Se prepararon las siguientes muestras con las hidrotalcitas sintetizadas empleando el método de coprecipitación. Se compararon las propiedades estructurales y térmicas y se estudiaron las propiedades mecánicas y de barrera.

- PE+3% LDH-pOH-benzoato

- PE+3% LDH-haleurato

- 30 - PE+3% LDH-salicilato

- PE+3% LDH-glicolato

- PE+3% LDH-serina

- PE+3% LDH-2.2-bis-hidroximetilpropionato

- PE+3% LDH-citrato

- 35 **Ejemplo 18**

- 40 Se evaluaron las propiedades mecánicas de las hidrotalcitas preparadas en el ejemplo 17 a partir de las curvas de esfuerzo-deformación empleando un instrumento dinamométrico Instron 4301. Para obtener las curvas de esfuerzo-deformación, la velocidad de estiramiento empleada fue de 10 mm/s a temperatura ambiente. Los módulos elásticos se obtuvieron a partir del área lineal de las curvas de esfuerzo-deformación, dando la muestra una deformación de 0,1%.

La tabla muestra los datos relacionados con el análisis de las curvas de esfuerzo-deformación y se determinó el módulo de tracción, el esfuerzo y el alargamiento en la rotura, y el esfuerzo y el alargamiento en el doblado. Los parámetros mecánicos se correlacionan con el contenido en fase inorgánica y con la morfología.

Muestra	E (MPa)	$\sigma_y$ (MPa)	$\epsilon_y$ (mm/mm) (%)	$\sigma_b$ (MPa)	$\epsilon_b$ (mm/mm) (%)
PE	128	4,09	3,21	9,13	381
PE+3% LDH-pOHBz	219	4,81	3,20	6,54	311
PE+3% LDH-haleurato	146	3,48	3,19	5,01	184
PE+3% LDH-salicilato	203	3,54	3,18	4,10	130
PE+3% LDH-glicolato	148	4,76	3,22	5,45	113
PE+3% LDH-serina	193	4,02	3,38	6,08	246
PE+3% LDH-ácido 2.2-bis-propiónico	189	3,58	3,23	4,45	156
PE+3% LDH-citrato	145	3,47	3,16	5,03	182

Las propiedades mecánicas muestran un aumento en el módulo mecánico del 15-30% en todos los compuestos, que por tanto muestran una mejora en su resistencia mecánica.

- 5 La difusión de oxígeno se muestra en la gráfica de la figura 7. Puede advertirse una disminución de la difusión en todas las muestras, con diferente intensidad.

#### Ejemplo 19: Incorporación de LDH-molécula activa en poli(tereftalato de etileno) (PET)

Se incorporaron diferentes LDH-molécula activa en PET al 3% (en p/p) mediante HEBM. Las muestras obtenidas fueron:

- 10 - PET+3% LDH-salicilato  
 - PET+3% LDH-aleurato  
 - PET+3% LDH-pOH-benzoato  
 - PET+3% LDH-glicolato  
 - PET+3% LDH-serina
- 15 - PET+3% LDH-2,2-bis-hidroximetilpropionato  
 - PET+3% LDH-citrato

#### Ejemplo 20

La permeabilidad del oxígeno fue menor en todos los casos, tal como se muestra en la figura 8.

#### Ejemplo 21

- 20 Como ejemplo de las propiedades mejoradas de barrera del oxígeno de las películas de PET+LDH-sal, la figura 9 muestra una imagen de los experimentos realizados con manzanas en viales de vidrio cerrados con una película de PET (n.º 1) y PET+LDH-sal (n.º 2, 3 y 4) después de 6 meses. Tal como puede advertirse a partir de la diferencia en color y aspecto, los trozos de manzana contenidos en los viales cerrados con las películas de PET+LDH-sal no presentaron señales de oxidación ni mohos, que eran evidentes en el trozo de manzana, más oscuro y mohoso,
- 25 contenido en el vial n.º 1.

#### Ejemplo 22: Revestimiento sobre PET con un dispersante acrílico que contiene LDH-molécula activa

- 30 Se prepararon diversas películas de PET con la técnica de revestimiento con diferentes porcentajes de LDH-sal mezclado con un adhesivo acrílico termoendurecible empleando en el campo alimentario para polímeros de revestimiento, tales como poliésteres y poliolefinas. Se empleó una mezcla de LDH-molécula activa y LDH-carbonato con una composición de 3% de LDH-carbonato, 6% de LDH-sal, 3% de salicilato de sodio. El adhesivo polimérico era un copolímero de metacrilato de etilo-metacrilato de metilo con un contenido en sólidos del 38% en peso dispersado en un diluyente de metil etil cetona. En el difractograma de rayos X de la figura 10 puede advertirse el pico característico del salicilato de hidrotalcita alrededor de  $2\theta = 5,84^\circ$ , que demuestra la incorporación del híbrido en el adhesivo acrílico y después sobre la superficie del PET.

**Ejemplo 23: Aplicación del sistema PET+(adhesivo/LDH-molécula activa) para aumentar la caducidad del queso mozzarella**

5 Se ensayó el sistema de película de revestimiento de PET+LDH-molécula activa en alimentos frescos, tales como queso mozzarella, para evaluar el aumento en la caducidad del alimento. Los alimentos frescos húmedos, tales como los productos lácteos, son muy sensibles a bacterias, tales como coliformes y *Pseudomonas*, y a hongos, que son los principales responsables de su degradación.

Se prepararon bolsas con PET+adhesivo (control) y PET+adhesivo del ejemplo 22, que contienen el sistema activo (6% de LDH-sal + 3% de LDH-carbonato + 3% de salicilato de sodio), se introducen trozos pequeños de mozzarella y se conservan a 8 °C con líquido conservante.

10 El procedimiento seguido se indica a continuación:

1. Se extrae el agua conservante y se homogeneiza la mozzarella en diferentes momentos: el momento inicial  $t_0$ , después 8 h, 24 h, 48 h, 72 h, 6 días, 10 días, 15 días, 20 días hasta 30 días.

2. Se mide el pH del agua de conservación y de la mozzarella.

3. Se analizan las propiedades organolépticas (color, olor, sabor).

15 4. Se analiza para detectar microorganismos, levaduras y mohos con un medio de cultivo selectivo para cada tipo de microorganismo (PCA, MRS, M17, VRB, *Pseudomonas*, YEPD).

5. Se mide el recuento bacteriano total, los coliformes, *Pseudomonas*, estreptococos, bacterias lácticas, lactobacilos, levaduras y hongos totales.

*Variación del pH*

20 Como puede observarse en la figura 11, existe una diferencia entre el pH de la mozzarella contenida en la bolsa con PET+adhesivo y el contenido en la bolsa con PET+adhesivo que contiene el sistema activo (6% de LDH-sal + 3% de LDH-carbonato + 3% de salicilato de sodio). El pH de la mozzarella contenida en el envase con el antimicrobiano y el carbonato es más básico en las primeras 48 h y después, entre las 48 h y las 72 h, se produce una disminución hacia un pH más ácido, que puede correlacionarse con el crecimiento de microorganismos que tienden a acidificar el entorno de la mozzarella.

25

*Crecimiento de hongos y levaduras*

30 Con respecto al crecimiento de hongos y levaduras, tal como como observarse en la figura 12, este fue inhibido en gran medida por el antimicrobiano presente en el revestimiento de la bolsa después de 15 días (figura 12a). El crecimiento bacteriano total en la mozzarella dentro del envase que contenía el salicilato también fue mucho menor, comparado con el contenido en el PET (figura 12b).

30

**Ejemplo 24: Aplicación del sistema PET+(adhesivo/LDH-molécula activa) para aumentar la caducidad de la leche fresca**

35 En este ejemplo se comparó una composición que contiene LDH-sal según la invención (método de una sola etapa de coprecipitación) y una composición que contiene LDH-sal obtenida utilizando el método descrito en el documento WO 2010/016034.

Se empleó el método de "reductasa con azul de metileno" para la comparación.

*Reductasa con azul de metileno*

40 Este método es representativo de las condiciones de higiene de una muestra de leche. Se basa en la capacidad de los microorganismos para disminuir el potencial redox del medio en el que están contenidos como consecuencia de su actividad metabólica (consumo de oxígeno y producción de sustancias reductoras). La adición de un indicador de redox (tal como azul de metileno o resazurina) indica, con un cambio de color, el estado de oxidación o reducción del medio. El azul de metileno es de color azul en un entorno oxidado e incoloro en un entorno reducido: cuanto más corto es el tiempo de reducción del indicador (azul → incoloro), mayor es la carga bacteriana presente y peor es la calidad de la leche.

45 *Preparación del reactivo*

Se disolvieron 8,8 mg de azul de metileno en polvo en 800 ml de agua destilada.

*Técnica de puesta en marcha*

Se insertaron 10,0 ml de cada muestra de leche en dos tubos de ensayo.

- Se añadió 1,0 ml de disolución de azul de metileno a cada tubo de ensayo.
- Los tubos de ensayo se colocaron en un baño termostático a 37 °C.
- Se anotó el tiempo de inicio y se comprobó a intervalos regulares, anotando las observaciones.

Las lecturas se tomaron después de 20 minutos de incubación y después cada hora.

- 5 La calidad de la leche basándose en el tiempo de reducción se indica en la siguiente tabla.

Tiempo de reducción	Dictamen
> 6 horas	Excelente
4-6 horas	Buena
2-4 horas	Mala
< 2 horas	Muy mala

Se compararon dos películas:

PET+12%LDH-sal obtenida con el método de la invención según el ejemplo 1.

PET+12%LDH-sal obtenida con el método según el ejemplo 2 para la comparación.

- 10 Para comparar las dos películas se prepararon 8 bolsas que medían 300 cm<sup>2</sup> de PET+12%LDH-sal de la muestra 1, y cada una se rellenó con 15 ml de leche fresca entera. Para determinar la actividad de envasado de las películas, se evaluó el pH de la leche empleando un pH-metro y se evaluó la carga bacteriana de la leche empleado reductasa con azul de metileno. Los resultados obtenidos se compararon con los ensayos realizados previamente con películas de PET+12%LDH-sal de la muestra 2.

- 15 *Medición del pH*

Los valores indicados en la siguiente tabla se obtuvieron de los resultados promedio de los ensayos realizados en dos especímenes de ensayo.

Muestra	t <sub>0</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>
PET+12%LDH-sal, muestra 1	6,64	6,635	6,62	6,265	5,65
PET+12%LDH-sal, muestra 2	6,72	6,70	6,67	6,55	6,31

*Carga bacteriana*

- 20 Los valores indicados en la siguiente tabla se obtuvieron de los resultados promedio de los ensayos realizados en dos especímenes de ensayo.

Tiempo de reducción (dictamen)					
Muestra	t <sub>0</sub>	t <sub>1</sub>	t <sub>2</sub>	t <sub>3</sub>	t <sub>4</sub>
PET+12%LDH-sal, muestra 1	excelente	bueno	bueno	malo	malo
PET+12%LDH-sal, muestra 2	excelente	excelente	bueno	bueno	bueno

- 25 Estos datos demuestran que las películas de PET+12%LDH-sal de la muestra 1 produjeron peores resultados con respecto al control de pH y con respecto a la carga bacteriana de la leche y, por tanto, tienen una peor actividad de envasado con respecto a las películas de PET+12%LDH-sal de la muestra 2.

**Ejemplo 25: Ensayos de migración global sobre películas en masa en un entorno acuoso y alcohólico**

Se realizaron ensayos de migración global según la norma EC n.º 1935/2004, según la cual el material con el que se fabrica el envase no debe transferirse al alimento en una cantidad de sus componentes por encima de cierto límite.

5 Los estándares de carácter general con respecto a la idoneidad de un objeto previsto para ponerse en contacto con alimentos se presentan en la norma EC n.º 1935/2004 del Parlamento Europeo, con fecha del 27 de octubre de 2004. Debe enfatizarse un punto en concreto en este decreto, concretamente "los nuevos tipos de materiales y artículos diseñados para mantener o mejorar activamente la condición del alimento (materiales y artículos activos para el contacto con alimentos) no son inertes por su diseño, a diferencia de los materiales y artículos tradicionales previstos para ponerse en contacto con alimentos".

10 Para comprobar que no se rebasan los límites de migración se realizaron ensayos en laboratorio con los envases o con especímenes de ensayo del material empleado para ellos usando simulaciones de disolventes. En la siguiente tabla se listan cuatro disoluciones que simulan la capacidad de extracción de los alimentos. Estas simulaciones se seleccionan basándose en el uso previsto para el material. En el caso general de materiales y objetos previstos para ponerse en contacto con productos alimentarios de cualquier tipo, los ensayos se realizan empleando las simulaciones B, C y D, consideradas las más rigurosas, y usando en cada ensayo una nueva muestra o espécimen de ensayo.

Nombre	Composición	Uso
Simulación A	Agua destilada o agua de calidad equivalente	Para productos alimentarios acuosos con pH > 4,5
Simulación B	Ácido acético al 3% (en p/v) en agua	Para productos alimentarios acuosos con pH 4,5
Simulación C	Etanol al 10% (en v/v) en agua (o igual al contenido efectivo)	Para productos que contiene alcohol
Simulación D	Aceite de oliva rectificado (u otra simulación grasa)	Para productos alimentarios basados en sustancias grasas
Ninguno		Para productos secados

15 Límite: simulación D: 20 mg/kg o 3 mg/dm<sup>2</sup>, para el resto: 12 mg/kg o 2 mg/dm<sup>2</sup>

Las condiciones de ensayo fueron: 10 días a T = 40 °C, y 2 horas a T = 70 °C, para un uso real t >24 h.

Los materiales se sumergieron completamente en los líquidos.

• Simulación B y C

20 La proporción de superficie/volumen (cm<sup>2</sup>/ml) debe estar entre 0,5 y 2, según establece el estándar. Al final del tiempo de contacto, el líquido de simulación del ensayo de contacto se evapora hasta un volumen pequeño y después se traslada a una cápsula en la que se termina la evaporación del disolvente en un baño de agua. Las últimas trazas del disolvente se eliminan en una estufa a 105 °C hasta obtener un peso constante. El residuo se enfría y se coloca en un secador durante aproximadamente 30 min y se pesa. También se realiza un ensayo de blanco evaporando la misma cantidad de disolvente y restando el peso de este residuo del obtenido con la muestra.

25 Se consigue el cálculo de la migración global como sigue:

$$M = \frac{m}{s}$$

en la que:

m = peso del residuo en mg;

s = área de la muestra en dm<sup>2</sup>.

• Condiciones de ensayo (tiempo/temperatura)

30 Las muestras de polietileno (LDPE) se prepararon dispersando en el polímero, a través de HEBM, el LDH-sal preparado con el método de la invención. Se realizaron ensayos de migración eligiendo los tiempos y las temperaturas establecidos en el estándar, tomando en cuenta las peores condiciones previsibles de uso del envase. Por tanto, si el material está previsto para ponerse en contacto con un producto alimentario según una combinación de dos o más de los tiempos y temperaturas establecidos, el ensayo se realizó sometiendo la muestra en sucesión a

35 todas las peores condiciones previsibles: 10 días a 40 °C y 2 horas a 70 °C. Los ensayos se realizaron con especímenes de ensayo circulares con un diámetro de 5 cm sumergidos en 30 ml de disolución de líquidos de

simulación (ácido acético y etanol) de modo que la proporción de superficie/volumen (cm<sup>2</sup>/ml) era de entre 0,5 y 2. Los resultados son los resultados promedio empleados con 5 especímenes de ensayo de la misma muestra. Las muestras sobre las cuales se realizó el ensayo fueron:

- LDPE

5 - LDPE con 1% en p/p de LDH-sal;

- LDPE con 3% en p/p de LDH-sal;

**Ácido acético al 3% (en p/v)**

	Residuo [mg/dm <sup>2</sup> ]
LDPE	0,36
1%	1,93
3%	1,86

→

Límite legal
< 2 mg/dm <sup>2</sup>

**Etanol al 10% (en v/v)**

	Residuo [mg/dm <sup>2</sup> ]
LDPE	1,67
1%	1,89
3%	1,58

→

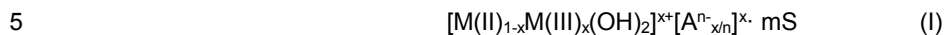
Límite legal
< 2 mg/dm <sup>2</sup>

10 Los ensayos de migración global son un instrumento importante para verificar la idoneidad de cualquier material polimérico y no polimérico previsto para ponerse en contacto con alimentos. El método asegura que, cuando el envase tiene un valor de residuo por debajo de los límites establecidos por el estándar, el consumidor ingiere solo el alimento y ninguna materia extraña, aunque esta no sea tóxica. Los ensayos realizados demostraron que los materiales se ajustaban a los límites establecidos por la ley.

## REIVINDICACIONES

1.- Un proceso para fabricar una composición de polímeros que comprende:

a) Preparar una hidrotalcita intercalada con moléculas activas que tiene la fórmula (I):



en la que:

M(II) = Mg, Zn, Cu, Mn, Co, Fe, Ni;

M(III) = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga;

x = 0,2-0,4;

10  $A^{n-}$  es el anión intercalado de la molécula activa con una carga n-;

m = número de moléculas de disolvente cointercalado (S);

S = disolvente cointercalado;

15 y dicha hidrotalcita intercalada con moléculas activas se prepara haciendo reaccionar en una sola etapa una disolución de sales de los metales M(II) y M(III) con una disolución que contiene el anión  $A^{n-}$  de la molécula activa A, a una temperatura de entre 10 y 60 °C y a una presión de entre 90 y 110 KPa, y ajustando el pH de la disolución a  $\geq 7$  para provocar la precipitación de la hidrotalcita intercalada preparada de esta manera, y a dicha una sola etapa de reacción le siguen las etapas de recoger la hidrotalcita intercalada precipitada, lavarla con agua y secarla hasta que contenga menos del 5% en peso de líquido;

20 b) Dispersar dicha hidrotalcita que contiene menos del 5% en peso de líquido y que está intercalada con moléculas activas en una matriz polimérica que contiene menos del 5% en peso de agua;

que se caracteriza porque:

- dicha hidrotalcita intercalada con moléculas activas tiene un patrón de difracción de rayos X de polvos ("Powder X-Ray Diffraction", PXRD) en el que los picos de reflexión a unos grados  $2\theta$  por debajo de  $12^\circ 2\theta$  tienen una anchura medida a la mitad de la altura del pico de  $\geq 2^\circ 2\theta$ ; y

25 - dicha composición de polímeros se prepara dispersando dicha hidrotalcita que contiene menos del 5% en peso de líquido en dicha matriz polimérica que contiene menos del 5% en peso de agua; y

- dicha molécula activa se selecciona del grupo que consiste en antimicrobianos, antioxidantes, antimicóticos; y

- dicha molécula activa está presente en una cantidad de entre 1-50% en peso con respecto a la hidrotalcita.

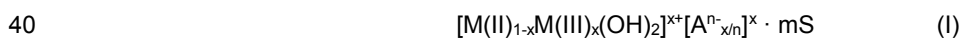
30 2.- Un proceso según la reivindicación 1, que se caracteriza porque la preparación de dicha hidrotalcita en una sola etapa de reacción comprende ajustar el pH de la disolución a  $\geq 7$  mediante la adición de una disolución de un hidróxido alcalino.

3.- Un proceso según la reivindicación 2, que se caracteriza porque dicha reacción se realiza a una temperatura de entre 15 y 30 °C y bajo un flujo de un gas inerte.

35 4.- Un proceso según una o más de las reivindicaciones anteriores, que se caracteriza porque en dicha hidrotalcita de fórmula general (I), M(II) = Mg o Zn, M(III) = Al, S = H<sub>2</sub>O.

5.- Un proceso según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, que se caracteriza porque dicha matriz polimérica es un polímero termoplástico.

6.- Una composición de polímeros que comprende una matriz polimérica en la que está dispersada una hidrotalcita (I) intercalada con moléculas activas:



en la que:

M(II) = Mg, Zn, Cu, Mn, Co, Fe, Ni;

M(III) = Al, Mn, Fe, Co, Ni, Cr, Ga;

x = 0,2-0,4;

$A^{n-}$  es el anión intercalado de la molécula activa con una carga  $n^-$ ;

$m$  = número de moléculas de disolvente cointercalado (S);

S = disolvente cointercalado;

que se caracteriza porque:

- 5 - dicha hidrotalcita intercalada con moléculas activas tiene un patrón de difracción de rayos X de polvos ("Powder X-Ray Diffraction", PXRD) en el que los picos de reflexión a unos grados  $2\Theta$  por debajo de  $12^\circ 2\Theta$  tienen una anchura medida a la mitad de la altura del pico de  $\geq 2^\circ 2\Theta$ ;
- dicha hidrotalcita contiene menos del 5% en peso de líquido y dicha matriz polimérica contiene menos del 5% en peso de agua;
- 10 - dicha molécula activa se selecciona del grupo que consiste en antimicrobianos, antioxidantes, antimicóticos;
- dicha molécula activa está presente en una cantidad de entre 1-50% en peso con respecto a la hidrotalcita.
- 7.- Una composición de polímeros según la reivindicación 6, que se caracteriza porque comprende 50-99% en peso del polímero, preferiblemente 60-90% en peso del polímero, y 1-50% en peso de la hidrotalcita intercalada, preferiblemente 40-10% en peso de la hidrotalcita intercalada.
- 15 8.- Una composición de polímeros según la reivindicación 6 o 7, que se caracteriza porque la cantidad de molécula activa con respecto al componente de hidrotalcita se calcula mediante la siguiente expresión:

$$\text{Carga (g/g)} = \alpha \cdot \text{PM} / (\text{PF} + \alpha \cdot \text{PM})$$

en la que:

- 20 -  $\alpha$  es el grado de intercalación, definido como el número de moles de molécula activa intercalados y/o absorbidos por 1 mol de hidrotalcita,
- PM es el peso molecular (g/mol) de la molécula activa A,
- PF es el peso molecular (g/mol) de la hidrotalcita sin la molécula activa A.
- 9.- Composiciones de polímeros según cualquiera de las reivindicaciones 6-8, que se caracterizan porque dicho polímero es un polímero termoplástico.
- 25 10.- Artículos conformados en forma de envases para la conservación de productos alimentarios que comprenden la composición de polímeros según una cualquiera de las reivindicaciones 6-9.
- 11.- Una composición de revestimiento que se caracteriza porque comprende una hidrotalcita de fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 o 6, dispersada en un polímero adhesivo.
- 30 12.- Una composición de revestimiento según la reivindicación 11 que se caracteriza porque comprende un diluyente o un disolvente para dicho polímero adhesivo.
- 13.- Una composición de revestimiento que se caracteriza porque comprende una hidrotalcita de fórmula (I) según se define en la reivindicación 1 o 6, y uno o más precursores de un polímero adhesivo, en la que dichos uno o más precursores de dicho polímero adhesivo y dicha hidrotalcita de fórmula (I) están disueltos o dispersados en un medio líquido.
- 35 14.- Una composición de revestimiento según la reivindicación 11, que se caracteriza porque dicho polímero adhesivo se selecciona del grupo que consiste en resinas epoxídicas, resinas de vinilo, resinas acrílicas, resinas cetónicas, resinas de hidrocarburos hidrogenados y resinas de urea-aldehído.



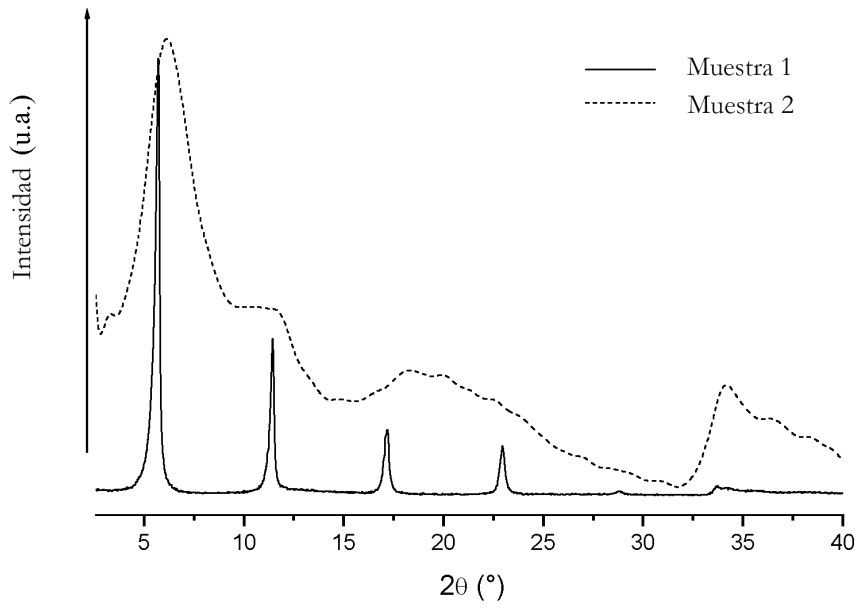


FIG. 1

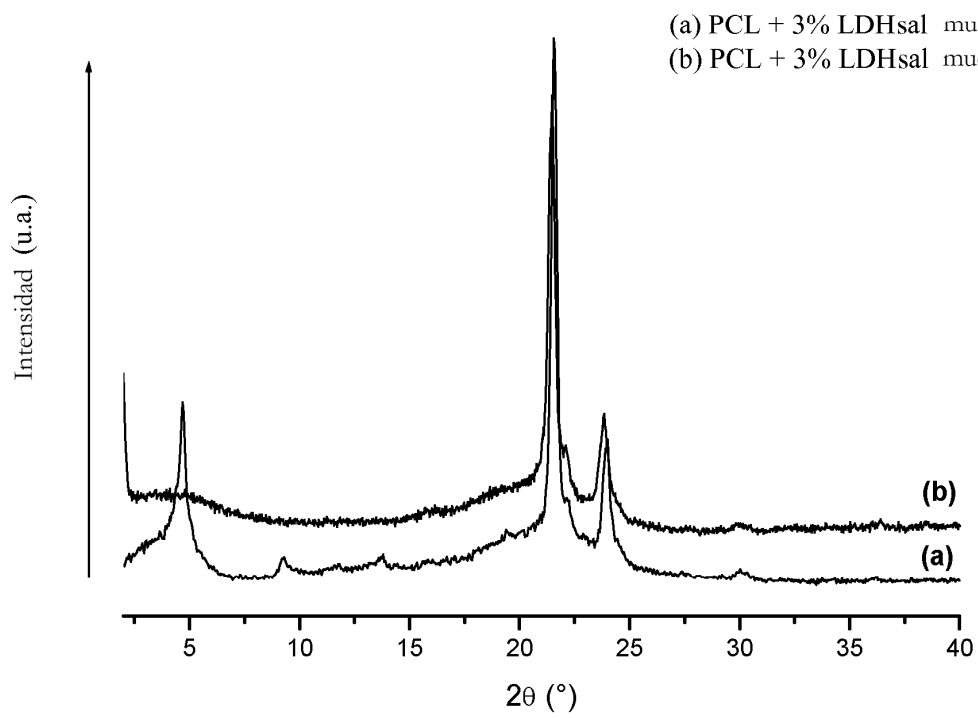


FIG. 2

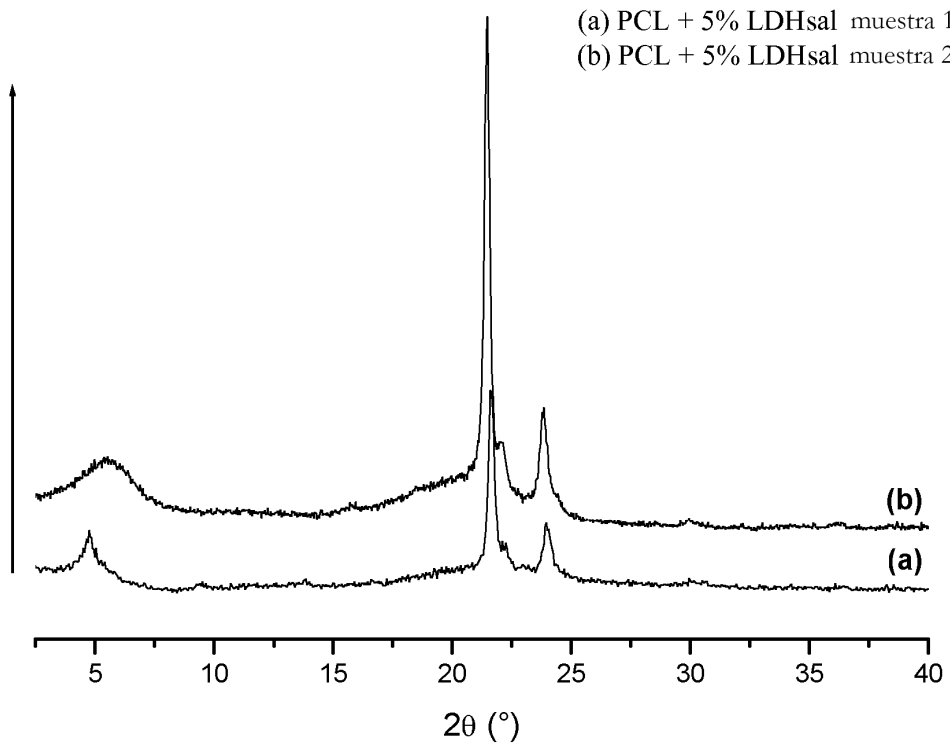


FIG. 3

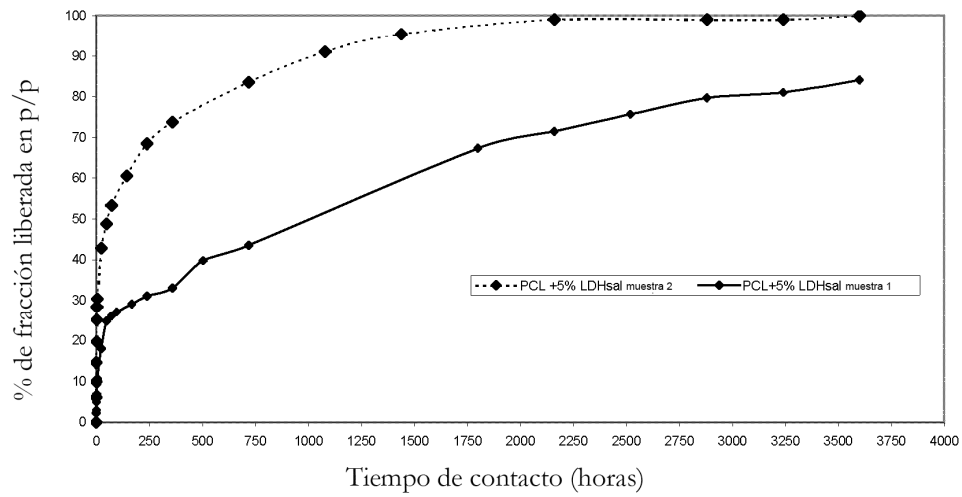
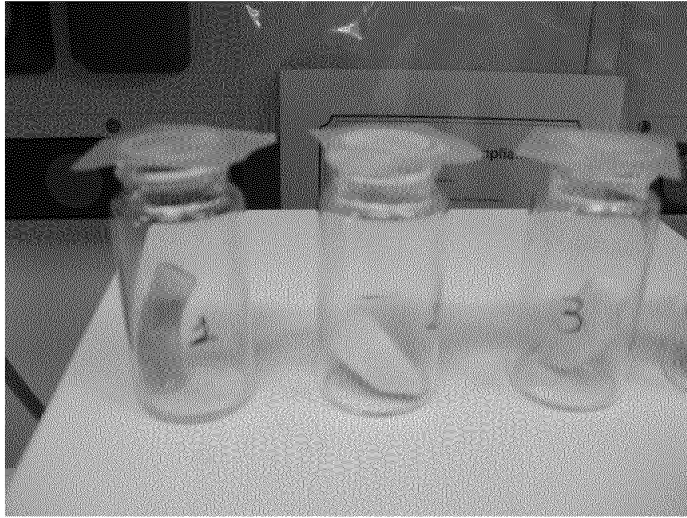
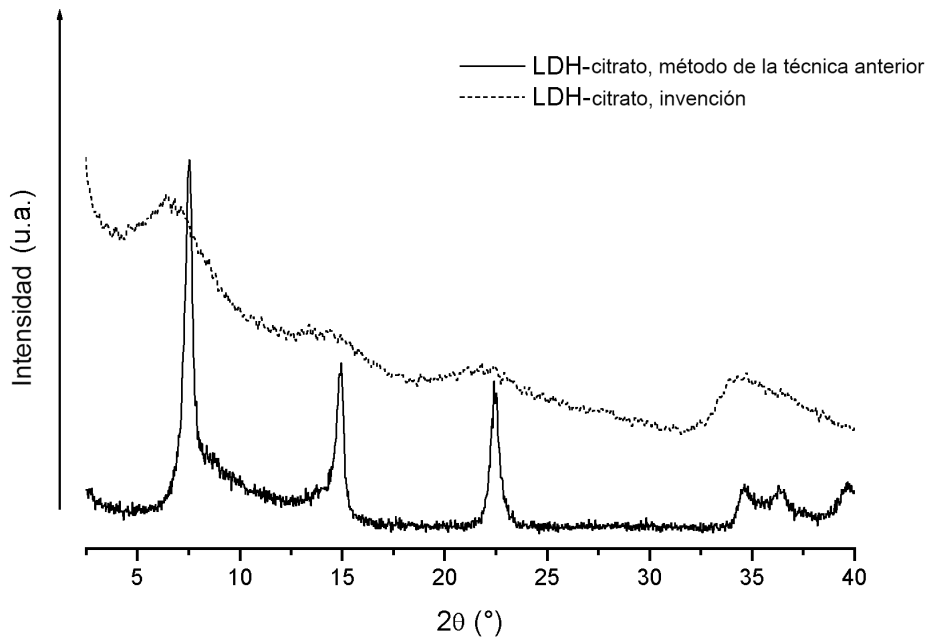


FIG. 4



**FIG. 5**



**FIG. 6**

Difusión de oxígeno de PE+LDH-A

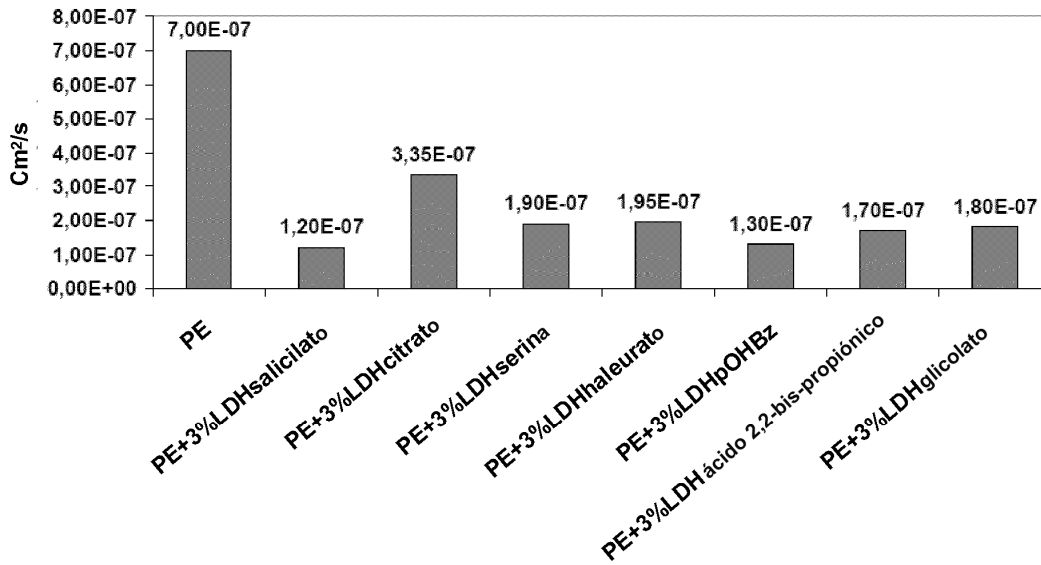


FIG. 7

Difusión de oxígeno de PET+LDH-A

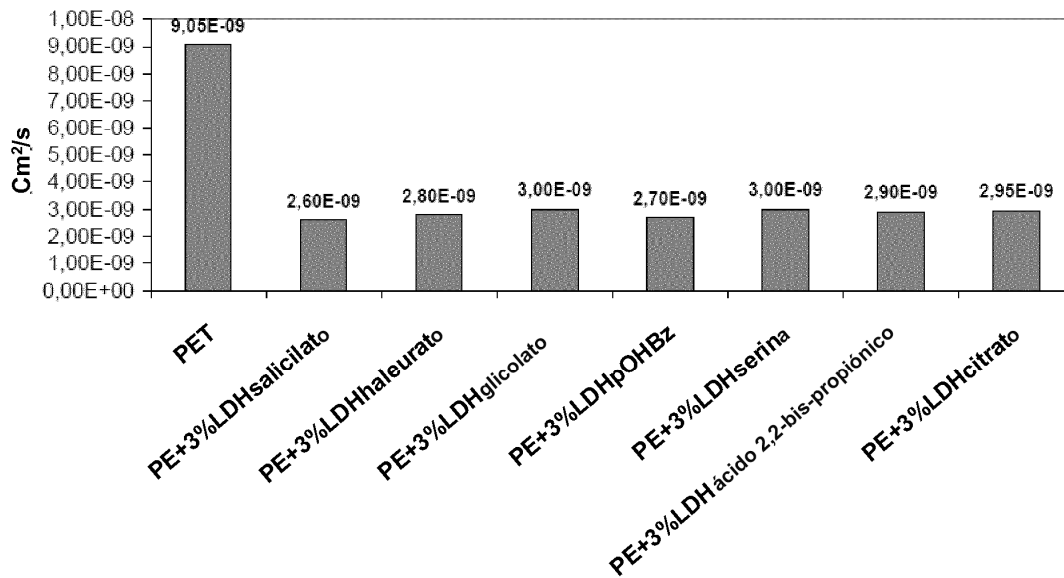




FIG. 9

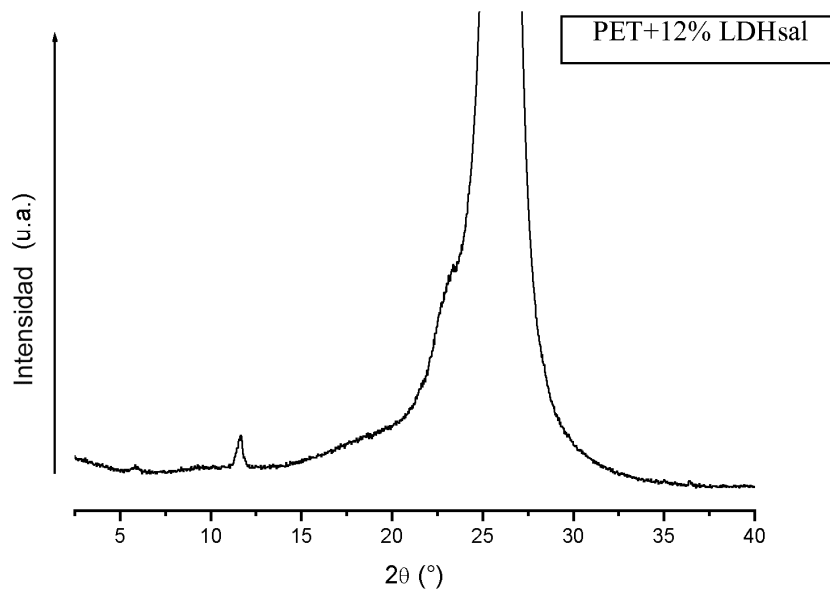


FIG. 10

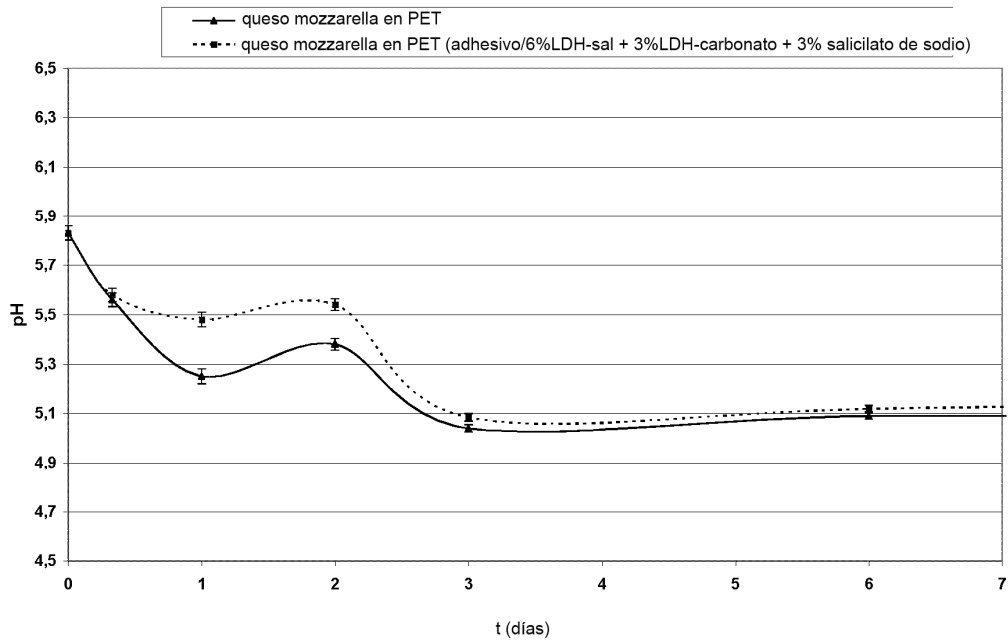
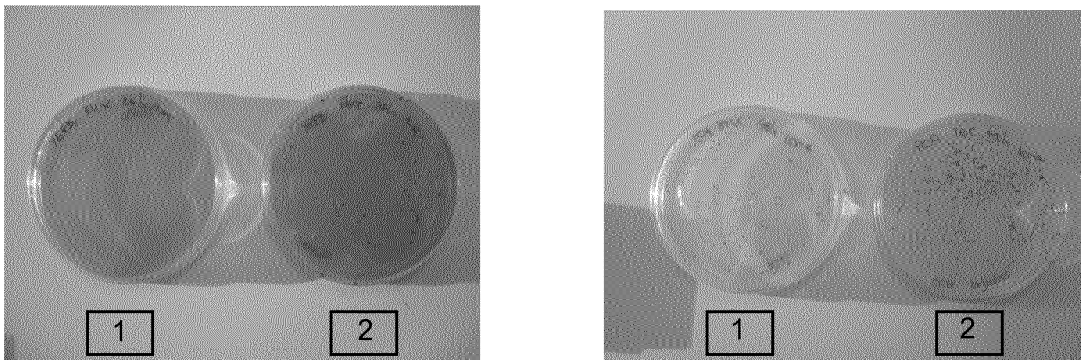


FIG. 11



- 1. Sistema activo que contiene PET+adhesivo (6%LDH-sal + 3%LDH-carbonato + 3% salicilato de sodio)
- 2. PET+adhesivo

**a) Hongos y levaduras**

**b) Crecimiento bacteriano total**

FIG. 12