

(12) SOLICITUD INTERNACIONAL PUBLICADA EN VIRTUD DEL TRATADO DE COOPERACIÓN EN MATERIA DE PATENTES (PCT)

(19) Organización Mundial de la
Propiedad Intelectual
Oficina internacional



(10) Número de Publicación Internacional
WO 2012/164131 A1

(43) Fecha de publicación internacional
6 de diciembre de 2012 (06.12.2012) **WIPO | PCT**

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C01B 33/38 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2012/070391
- (22) Fecha de presentación internacional:
28 de mayo de 2012 (28.05.2012)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P201130925 3 de junio de 2011 (03.06.2011) ES
- (71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US):
NANOBIOMATTERS RESEARCH & DEVELOPMENT, S. L. [ES/ES]; Parque Tecnológico, C/ Louis Pasteur, 11 - Nave 6, E-46980 Paterna (Valencia) (ES).
- (72) Inventores; e
- (75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **LAGARÓN CABELLO, José María** [ES/ES]; Nanobiomatters Research & Development, S. L., Parque Tecnológico, C/ Louis Pasteur, 11 - Nave 6, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). **NÚÑEZ, Eugenia** [ES/ES]; Nanobiomatters Research & Development, S. L., Parque Tecnológico, C/ Louis Pasteur, 11 - Nave 6, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). **BUSOLO PONS, María** [ES/ES]; Nanobiomatters Research & Development, S. L., Parque Tecnológico, C/ Louis Pasteur, 11 - Nave 6, E-46980 Paterna (Valencia) (ES). **SÁNCHEZ-GARCÍA, María Dolores** [ES/ES]; Nanobiomatters Research & Development, S. L., Parque Tecnológico, C/ Louis Pasteur, 11 - Nave 6, E-46980 Paterna (Valencia) (ES).
- (74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Darío, 4, E-28010 Madrid (ES).
- (81) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección nacional admisible): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KM, KN, KP, KR, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW.
- (84) Estados designados (a menos que se indique otra cosa, para toda clase de protección regional admisible): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), europea (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).
- Publicada:**
- con informe de búsqueda internacional (Art. 21(3))
 - antes de la expiración del plazo para modificar las reivindicaciones y para ser republicada si se reciben modificaciones (Regla 48.2(h))

(54) Title: NANOCOMPOSITE MATERIALS BASED ON METAL OXIDES HAVING MULTI-FUNCTIONAL PROPERTIES

(54) Título : MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASADOS EN ÓXIDOS DE METALES CON PROPIEDADES MULTIFUNCIONALES

(57) Abstract: The invention relates to nanocomposite materials comprising nanoclays as a support for metal oxide particles that confer multi-functional properties on the materials. The aforementioned properties are obtained by means of the formulation of a specific type of additives based on sheets of natural and/or synthetic clays which are interspersed with metal oxides having antimicrobial and/or oxygen sequestering and/or catalytic and/or self-cleaning and/or anti-abrasion capacities, and which can also optionally contain other organic, metal or inorganic compounds or a combination thereof, for compatibilisation and/or dispersion and/or increasing the functionality of the metal oxides and/or providing new functions, including both passive physical reinforcement functions and active functions, such as biocidal, antioxidant and chemical species absorption functions. In addition, the invention relates to the use of said materials for multi-sectoral uses.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a materiales nanocompuestos que comprenden nanoarcillas como soporte de partículas de óxidos de metales que confieren a los materiales propiedades multifuncionales. Dichas propiedades se obtienen a través de la formulación de un tipo específico de aditivos basados en láminas de arcillas naturales y/o sintéticas que están intercalados con óxidos de metales con capacidad antimicrobiana y/o secuestradora de oxígeno y/o catalítica y/o autolimpiante y/o antiabrasiva; y que opcionalmente pueden contener otros compuestos orgánicos, metálicos, inorgánicos o combinación de los mismos que pueden ejercer un papel de compatibilización y/o de dispersión y/o de aumento de la funcionalidad de los óxidos de metales y/o de aportar nuevas funcionalidades tanto pasivas de refuerzo físico como activas tales como carácter biocida, antioxidante y absorbedores de especies químicas. Además, la presente invención describe el uso de dichos materiales para aplicaciones multisectoriales.



WO 2012/164131 A1

MATERIALES NANOCOMPUESTOS BASADOS EN ÓXIDOS DE METALES CON PROPIEDADES MULTIFUNCIONALES

La presente invención se refiere a materiales nanocompuestos que comprenden nanoarcillas como soporte de partículas de óxidos de metales que confieren a los materiales propiedades multifuncionales. Dichas propiedades se obtienen a través de la formulación de un tipo específico de aditivos basados en láminas de arcillas naturales y/o sintéticas que están intercalados con óxidos de metales con capacidad antimicrobiana y/o secuestradora de oxígeno y/o catalítica y/o autolimpiante y/o antiabrasiva; y que opcionalmente pueden contener otros compuestos orgánicos, metálicos, inorgánicos o combinación de los mismos que pueden ejercer un papel de compatibilización y/o de dispersión y/o de aumento de la funcionalidad de los óxidos de metales y/o de aportar nuevas funcionalidades tanto pasivas de refuerzo físico como activas tales como carácter biocida, antioxidante y absorbedores de especies químicas.

Además se describe la formulación de materiales nanocompuestos basados en la incorporación de los citados aditivos en una matriz plástica, o cerámica, por cualquier método de fabricación o procesado de plásticos o de preparación y procesado de polvos cerámicos. Así, los aditivos se incorporan a matrices plásticas por métodos de deposición y evaporación del disolvente (e.g. recubrimientos y laminación), aplicación de la disolución monómerica 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*.

Los materiales nanocompuestos con matriz plástica se pueden preparar por diferentes procedimientos típicamente utilizados en el procesado y fabricación de plásticos, tales como técnicas de casting y/o laminado (disolución y evaporación del disolvente), de mezclado en fundido, formulación de termoestables y elastómeros y de polimerización *in-situ*, para su aplicación

ventajosa en objetos plásticos antimicrobianos, antioxidantes, autolimpiantes y secuestradores de oxígeno, en equipamientos quirúrgicos, recubrimientos, envases así como para aplicaciones en otros sectores.

En el caso de los materiales nanocompuestos con matriz cerámica, estos aditivos se incorporan durante los procesos de preparación de polvos típicamente empleados en la fabricación de productos cerámicos que implican molienda, atomización, prensado o extrusión, esmaltación en el caso de productos esmaltados y cocido.

Además, la presente invención se refiere al uso de dichos materiales para aplicaciones multisectoriales.

ESTADO DE LA TÉCNICA ANTERIOR

En el campo de los polímeros, una de las áreas que mayor interés está generando es el desarrollo de materiales compuestos, y más específicamente de nanocompuestos de base arcillas. Existen diferentes técnicas de preparación de nanocompuestos, tanto por el método de casting (*Ogata N, Jimenez G, Kawai H, Ogihara T; J Polym Sci Part B: Polym Phys 1997*), como por el método de mezclado en fundido (*Sinha Ray S, Yamada K, Okamoto M, Ueda K. Nano Lett 2002; 2:1093–6*) y por el método de polimerización in-situ (*Messersmith PB, Giannelis EP. Chem Mater 1993; 5:1064–6*). Además estos nanocompuestos y sus técnicas de procesado están descritas en, por ejemplo, la patente US 4739007; y más específicamente en lo que respecta a la presente invención en WO2007074184A1. En esta solicitud de patente PCT, se describe una nueva ruta de fabricación de nanocompuestos que pueden o no, ser biodegradables, con propiedades antimicrobianas basadas en productos naturales y/o con capacidad de fijación o liberación controlada de otras sustancias activas o bioactivas. Estos nanocompuestos basados en filosilicatos y/o hidróxidos dobles laminares sintéticos están intercalados con diferentes modificantes orgánicos, y una vez incorporados a matrices termoplásticos y/o

termoestables, son capaces de mejorarles las propiedades barrera a gases y a vapores. Los documentos antes citados son algunos ejemplos de patentes y literatura sobre nanocompuestos de polímeros y arcilla preparados a partir de arcillas modificadas. Estos documentos describen un material nanocompuesto como una placa exfoliada o intercalada, con estructura tactoide de dimensiones nanométricas, que comprende arcilla intercalada dispersa en una matriz de polímero, tal como un oligómero, un polímero, o una mezcla de los mismos.

Por ejemplo, la patente US4739007 describe la preparación de los nanocompuestos Nylon-6-arcilla a partir de montmorillonitas tratadas con sales de alquilamonio por el método de mezclado en fundido.

Los óxidos e hidróxidos metálicos vienen siendo utilizados desde la Antigüedad para la preparación de pigmentos y para la extracción de elementos metálicos. En la actualidad, también se les emplea en otros usos más concretos, derivados de sus propiedades físicas y de su comportamiento químico.

El dióxido de titanio en su forma cristalizada anatasa es conocido por presentar propiedades fotocatalíticas que contribuyen a acelerar las reacciones de degradación de la materia orgánica por efecto de la luz ultravioleta. Este compuesto se utiliza en aplicaciones anti-manchas en recubrimientos en la industria textil y también en la industria de materiales vidriados.

El óxido de zinc es conocido por sus propiedades antimicrobianas y se utiliza en la fabricación de pomadas antisépticas y productos de cosmética. Asimismo, posee propiedades excelentes en el ultravioleta, por lo que se usa como pigmento protector frente a la luz ultravioleta.

Los óxidos de aluminio y zirconio cristalinos son conocidos por su elevada dureza, siendo utilizados en la industria cerámica como elementos refractarios y en aplicaciones de pulido y materiales antiabrasión.

Los óxidos de bismuto se utilizan como desinfectantes, en el vulcanizado del caucho, en procesos de catálisis y también como aditivos antillamas y antihumo en materiales poliméricos.

Los óxidos de hierro se utilizan como pigmentos y, gracias a que presentan una gran capacidad de adsorción superficial, se emplean en procedimientos de depuración de agua y absorción de gases.

Existen numerosas publicaciones que describen los métodos de obtención de partículas de óxidos de metales, soportados o no en sustratos tales como las arcillas. Estos métodos incluyen procesos sol-gel de hidrólisis y condensación del óxido de metal a partir del alcóxido o de las sales inorgánicas del metal en disolución acuosa, de alcoholes o de disolventes orgánicos. La precipitación del óxido o el hidróxido del metal se consigue mediante procesos hidrotérmicos, calentamiento por microondas, adición de bases o ácidos o electrodeposición. En ocasiones es necesario un tratamiento térmico posterior para obtener el óxido del metal a partir del hidróxido, o para obtener el óxido de metal en fase cristalina. Opcionalmente se añaden estabilizantes orgánicos y surfactantes para controlar el tamaño de las partículas formadas y prevenir la aglomeración.

La solicitud PCT WO2001AU00821 describe la fabricación de nanopartículas de óxido de metal en un soporte de silicato laminar exfoliado.

La patente JP19970160630 describe un material basado en partículas de óxido de metal intercaladas en arcilla tras la formación de las primeras por ruta sol-gel.

Entre las diferentes propiedades que pueden presentar los óxidos de metales, la capacidad de protección frente a la acción de los microorganismos es de las más significativas, ya que es un requisito básico para muchas aplicaciones actuales de los plásticos, como el preservar la calidad de los alimentos envasados, garantizar las condiciones asépticas en aplicaciones biomédicas,

contribuir a limitar el crecimiento de microorganismos en superficies expuestas y de trabajo, entre otras aplicaciones. La patente US7306777 describe el uso de materiales germicidas basados en nanopartículas de plata aplicados en envases y embalajes. Sin embargo, hasta ahora no se ha publicado ningún diseño específico en el que se describa el proceso de fabricación de nanocompuestos de base plástica o cerámica conteniendo nanoarcillas con óxidos de metales para aplicaciones de protección ante la acción de los microorganismos y/o con propiedades antioxidantes, autolimpiantes y/o secuestradoras de oxígeno.

Los microorganismos, y en concreto las bacterias, son la principal causa de enfermedades causadas por el consumo de alimentos contaminados. Éstos pueden sobrevivir al tratamiento térmico requerido para el envasado o bien contaminar el alimento después de dicho tratamiento debido a suturas o fugas del envase. Además de su potencial peligro para la salud, la proliferación de microorganismos puede provocar alteraciones en los alimentos que a su vez den lugar a cambios en las propiedades físicas, químicas y organolépticas de los mismos. Algunos de los métodos tradicionales de preservación como los tratamientos térmicos, irradiación, envasado en atmósfera modificada o adición de sales, no pueden ser aplicados a ciertos tipos de alimentos como vegetales, frutas y carnes frescas o productos listos para consumir. Por otra parte, la aplicación directa de sustancias antibacterianas sobre los alimentos tiene efectos limitados dado que éstas se neutralizan y difunden rápidamente hacia el interior del alimento. Considerando los aspectos anteriores, los envases activos constituyen una forma viable y ventajosa para limitar y controlar el crecimiento bacteriano en los alimentos, ya que los agentes antimicrobianos migran lentamente del material a la superficie del producto. La migración puede ser tan extensa como se requiera, de manera que cubra el tiempo de transporte, almacenaje y se garantice hasta el consumo. En el caso de los nanoaditivos antimicrobianos descritos en la presente invención, una vez incorporados a los envases pueden controlar la contaminación microbiana por inactivación del metabolismo enzimático de los microorganismos. El efecto de

los microorganismos también es indeseable en otros sectores. En el campo de la medicina es indispensable eliminar los riesgos de contagios en tratamientos invasivos, de heridas abiertas, así como en tratamientos rutinarios. Como ejemplos de dichos tratamientos se pueden citar los recubrimientos con películas antimicrobianas de catéteres y estetoscopios, y la elaboración de tejidos en fibras pretratadas con nitrato de plata o con antibióticos de amplio espectro para tratamientos de heridas y quemaduras. En la industria textil en lo que respecta a vestuario de moda y laboral, por ejemplo, el uso de fibras pretratadas con agente antibacterianos limita la proliferación de microorganismos ante el sudor, humedad y temperaturas elevadas, reduciendo los malos olores corporales y riesgos de contagio. Se conoce como *fouling* la acumulación y depósito de material biológico en superficies expuestas a condiciones medioambientales diversas, como pueden ser embarcaciones, objetos o sistemas pintados expuestos a condiciones de alta humedad u otras superficies expuestas a medios activos, agresivos o medioambientalmente adversos. En el caso de embarcaciones, el consumo de combustible puede incrementar hasta en un 50% debido a la resistencia hidrodinámica que ofrece la acumulación de material biológico en el casco. Los sistemas antimicrobianos pueden actuar como *antifouling* o *autolimpiantes* si se aplican en forma de capas en la superficie de la embarcación, haciendo que el consumo de combustible sea óptimo, y que las operaciones de limpieza y mantenimiento sean menos frecuentes. En el caso de contenedores y tanques de agua, al recubrir el interior con una película de compuestos antimicrobianos se reduce significativamente el crecimiento de algas y generación de malos olores, por lo que la calidad del agua contenida se garantiza por más tiempo. El recubrir con films de compuestos antimicrobianos o fabricar con éstos las superficies de trabajo de laboratorios (clínicos, microbiológicos, de análisis de agua, de alimentos), de comercios en lo que se manipulan alimentos frescos (carnicerías, pescaderías, etc.), de pabellones de hospitales y centros de salud, por mencionar sólo algunos ejemplos, garantiza las condiciones de higiene adecuadas para el desarrollo del trabajo y elimina el riesgo de contaminación e infecciones. Los materiales plásticos con propiedades antimicrobianas también

pueden emplearse en la fabricación de manivelas, manillares, agarraderas y apoyabrazos de elementos de transporte público, en barandillas y puntos de apoyo de lugares de alta concurrencia, en la fabricación de piezas sanitarias de uso público y masivo, así como en auriculares y micrófonos de teléfonos y sistemas de audio de sitios públicos; utillaje de cocina y de transporte de alimentos, todo esto con el fin de reducir riesgos de propagación de infecciones y enfermedades. Es también de interés emergente el fabricar piezas cerámicas que inhiban la proliferación de microorganismos sobre los productos cerámicos, por ejemplo, la proliferación de hongos y mohos sobre las superficies cubiertas con baldosas cerámicas o sobre los puntos de unión de estas.

En el campo de los materiales cerámicos, existen patentes que por ejemplo describen la producción de compuestos cerámicos antibacterianos con Ag_2WO_4 (wolframato de plata) para su uso en piezas sanitarias (CN101062786). Es por tanto de gran interés en aplicaciones cerámicas, el desarrollo de cerámicos antimicrobianos que eliminan o reducen el riesgo de propagación de infecciones y contaminaciones en ambientes potencialmente infecciosos (piezas sanitarias de servicios públicos, por ejemplo), en ambientes donde el control de crecimiento microbiano es indispensable para el buen desarrollo de actividades (azulejos para suelos y paredes de quirófanos, laboratorios clínicos y toxicológicos, centros de puericultura, por ejemplo); en formulaciones para preparación y/o reparación de piezas dentales de reemplazo móviles o fijas (odontología), entre otras aplicaciones potenciales.

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

Las propiedades catalíticas de algunos óxidos de metales en síntesis o degradación de moléculas orgánicas, de oxidación e hidrogenación/deshidrogenación para la formación de agua o la saturación de

dobles enlaces en moléculas orgánicas, hace que estos materiales adquieran un alto valor añadido en la industria química y de materiales. Los óxidos reducibles tales como los óxidos de metales de transición, tanto másicos como soportados, se han estudiado extensivamente para la reacción de deshidrogenación oxidativa de alcanos, en particular, de etano y propano.

Los óxidos metálicos soportados en sustratos muestran unas propiedades catalíticas totalmente diferentes a las observadas para los óxidos metálicos másicos. El comportamiento catalítico de estos óxidos metálicos se ve realizado drásticamente cuando se soportan en sustratos con áreas superficiales elevadas. Las reacciones de catálisis se producen en la superficie de los óxidos metálicos, con lo cual una mayor superficie disponible conseguida a partir de la disminución del tamaño de las partículas de óxidos y/o mediante una dispersión homogénea y efectiva en el soporte aumenta la eficacia catalítica de estos materiales.

La patente CN20091025061 describe la fabricación de un sistema catalítico para el tratamiento de biomasa mediante luz ultravioleta, basado en óxidos metálicos y SiO₂ (arcilla).

La patente CN20061089021 describe un catalizador para el craqueo de sustancias del petróleo basado en metales en su máximo estado de oxidación soportados en alúmina o arcilla.

La patente US20030382742 describe un catalizador metalocénico basado en óxido de metal aglomerado y arcilla.

La patente JP20000090198 describe la fabricación de un catalizador para la descomposición de sustancias nocivas basado en un material inorgánico (arcilla), un material poroso tipo alúmina y un elemento catalizador laminar resultante de incorporar un óxido metálico en un material laminar.

La patente JP19970075108 describe la obtención de una lámina absorbadora fotocatalítica compuesta por un semiconductor fotoreactivo, un óxido metálico, arcilla como absorbedor y celulosa antimicrobiana.

Entre las patentes que se refieren a óxidos metálicos soportados en arcillas para diferentes aplicaciones tenemos el documento JP19950205046 que describe el proceso de recubrimiento de una arcilla con un óxido de metal para aplicaciones cosméticas de alta transparencia.

La patente JP19890146790 describe la obtención de un material cerámico con propiedades magnéticas basado en escoria de cromo y una arcilla con óxido metálico.

No se han encontrado documentos que describan la fabricación de materiales nanocompuestos basados en nanoarcillas como soporte de partículas de óxidos metálicos incorporadas sobre la superficie, pre- o post-modificados de forma que sean compatibles con matrices plásticas o cerámicas para la fabricación de materiales con propiedades pasivas (antiabrasión, bloqueo UV, barrera a gases y vapores, refuerzo mecánico y térmico, resistencia al fuego) y/o activas (capacidad antimicrobiana, antioxidante, secuestrante de oxígeno, catalítica, autolimpiante) y que además puedan ser utilizados de una forma ventajosa en aplicaciones multisectoriales incluyendo el envasado de alimentos, pinturas y en general en recubrimientos. Las ventajas de estos nanoaditivos cuando se incorporan a matrices plásticas o cerámicas para obtener materiales nanocompuestos, son la obtención de una gran dispersión, aportar funcionalidades nuevas o reforzar las existentes a la carta con mínimo impacto en el procesado y/o en las propiedades inherentemente buenas de la matriz, reducciones en costes y mayor eficacia.

DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

Por lo tanto la presente invención se refiere a nuevos materiales

nanocompuestos que comprenden nanoarcillas (filosilicatos laminares) que soportan óxidos metálicos para su incorporación en matrices plásticas y/o cerámicas, con propiedades tanto barrera a gases y vapores, retardo de llama, mecánicas y térmicas mejoradas con respecto a la matriz, con la capacidad adicional de bloquear la radiación electromagnética (UV-Vis) y de permitir la fijación y/o la liberación controlada de sustancias activas y/o bioactivas, e.j. antimicrobiana y/o antioxidante y/o sequestradora de oxígeno y/o autolimpiante y/o catalítica y que a su vez son suficientemente compatibles y estables térmicamente como para permitir procesos de fabricación y procesado de plásticos e incluso de cocción en cerámica.

En la presente invención las propiedades funcionales o activas vienen de forma genérica conferidas o reforzadas por la incorporación en arcillas de óxidos de zinc, zirconio, cerio, titanio, magnesio, manganeso, paladio, aluminio, hierro, cobre, molibdeno, cromo, vanadio, cobalto o de otros metales de los grupos del III al XII de la tabla periódica y que opcionalmente pueden contener otras sustancias orgánicas, inorgánicas o metálicas bien naturales o sintéticas con por ejemplo capacidad biocida, antioxidante y sequestradores de oxígeno en la estructura de las nanoarcillas.

La incorporación de sustancias activas basadas en óxidos metálicos en arcillas no solo es interesante para la fabricación de nanocompuestos basados en la adición de tales aditivos a plásticos, sino que, debido a que los óxidos metálicos resisten los tratamientos térmicos, también se pueden utilizar en la industria cerámica para la fabricación de productos cerámicos y porcelánicos con propiedades antimicrobianas, autolimpiantes, etc. Algunos óxidos de metales como el dióxido de titanio en su forma cristalina anatasa, presentan propiedades fotocatalíticas para la degradación de la materia orgánica y por tanto se pueden utilizar en aplicaciones donde se quiera reducir el impacto de manchas de alguna sustancia orgánica. Algunos óxidos de metales como el óxido de cinc presentan actividad antimicrobiana, pudiéndose utilizar en aplicaciones donde se requiera una inhibición del crecimiento microbiano.

Algunos óxidos de metales como el óxido de cerio (IV) presentan propiedades antioxidantes y por tanto pueden utilizarse en aplicaciones en las cuales sea necesaria la protección de un producto contra la oxidación por acción de radicales libres y/o de oxígeno. Algunos óxidos de metales como el óxido de circonio o la alúmina presentan una dureza excepcional y por tanto pueden utilizarse en aplicaciones en las cuales se requiera aportar una resistencia a la abrasión.

La incorporación de estos nanoaditivos funcionalizados basados en arcillas y óxidos de metales en plásticos, es ventajosa dada la gran dispersión alcanzada por la 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.

La disponibilidad en la industria cerámica de nanoaditivos con propiedades activas o pasivas basados en nanoarcillas permite incrementar la eficacia de estos productos, debido a la gran dispersión que exhiben las nanoarcillas funcionalizadas en estas matrices.

Se obtienen así excelentes resultados con menores aditivaciones de los nanoaditivos, y los productos cerámicos se pueden formular de una manera más eficaz, versátil y con múltiples funcionalidades ya que en el caso de las sustancias con propiedades activas, dichas sustancias están soportadas sobre las arcillas que son componentes familiares y naturales a la propia matriz cerámica y por tanto resultan además en una reducción importante en los costes.

Los ejemplos anteriormente expuestos también permiten definir el campo de aplicación de los nuevos materiales nanocompuestos con propiedades activas

basados en óxidos de metales y sustancias naturales o sintéticas, cuyos procedimientos de obtención se detallan en la presente patente.

Por lo tanto, un primer aspecto de la presente invención se refiere a nanoarcillas que comprenden óxidos metálicos intercalados en su estructura.

En la presente invención se entiende por nanoarcillas a aquellas estructuras laminares de arcilla, de tamaño micrométrico que se dispersan a tamaño nanométrico (por debajo de 100 nm) típicamente sólo en la dimensión del espesor cuando se incorporan en matrices plásticas o cerámicas.

En una realización preferida, las nanoarcillas de la presente invención se seleccionan 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 previa orgánica y/o inorgánica.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a los metales que forman los óxidos, los cuales se seleccionan de entre los grupos del III al XII de la tabla periódica, además y, sin sentido limitativo, del magnesio, el calcio, el aluminio y el cerio.

Además otro aspecto de la presente invención se refiere a las nanoarcillas que comprenden óxidos metálicos intercalados en su estructura que a su vez las nanoarcillas, comprenden aditivos (modificantes) que se incorporan a la estructura de las mismas provocando una modificación superficial:

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 plástica o polimérica o cerámica, para conseguir mejor exfoliación de la arcilla. Se logra así, conseguir una buena morfología para mejorar la dispersión y exposición superficial de las sustancias activas, que son sustancias basadas en óxidos de metales y/o combinaciones de los mismos.

De manera preferida, los aditivos que se incorporan a la estructura de la nanoarcillas, provocando una modificación superficial se seleccionan del grupo formado por:

- a) precursores expansores;
- b) agentes compatibilizadores;
- c) sustancias funcionalizantes; o
- d) cualquier combinación de las mismas:

a) Los precursores del tipo expansor se seleccionan del grupo formado por: dimetil sulfóxido (DMSO), polióxido de etileno, sales metálicas, N-metil formamida (NMF), alcoholes, acetatos, hidracina hidratada, agua, hidracina anhidra, carboximetil almidón, acetamida, almidón, DMSO+metanol (MeOH), hidroxietilalmidón, ácido hexanoico, hidroxipropilalmidón, acrilamidas, adonitol, glucosa, archilamida, ácido salicílico, caprolactama, ácido glicólico, ácido tánico, ácido maleico, anhídrido maleico, ácido láctico, ácido adípico ácido acético, acetaldehído, sorbitano, ácido butírico, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, vinilpirrolidona, hexametileno, versatato de vinilo o cualquier combinación de los mismos.

De manera preferida, los precursores de tipo expansor se seleccionan del grupo formado por DMSO, alcoholes, acetatos, o agua o mezcla de los mismos, y sales metálicas, seleccionadas del grupo formado por plata, cobre, hierro, titanio, cerio, zinc, níquel, calcio, manganeso o cobalto.

De manera más preferida, las sales metálicas se seleccionan del grupo formado por: nitrato de plata, acetato de plata, cloruro de níquel, cloruro de cobalto, nitrato de cobre, sulfato de cobre, butirato de calcio o butirato de manganeso.

De manera más preferida, los acetatos se seleccionan del grupo formado por: acetobutirato de celulosa, acetoisobutirato de sacarosa, acetato de manganeso, acetato de vinilo o acetato potásico.

De manera más preferida, los alcoholes se seleccionan del grupo formado por: sorbitol, dibencilidensorbitol, etilen glicol, polipropilenglicol, propilenglicol, isopropanol, metanol, etanol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, polietilen glicol $M_w=1000$, polietilen glicol $M_w=3400$, pipropilenglicol o pietilenglicol.

b) Los agentes compatibilizadores se seleccionan del grupo formado por sustancias metálicas, inorgánicas, orgánicas o híbridas. De manera más preferida, se seleccionan del grupo formado por:

- PVOH, EVOH y derivados de la misma familia
- biopolímeros
- materiales bioactivos de uso biomédico
- fosfatos de sales orgánicas y sales de fosfonio como las sales fosfinas
- antioxidantes naturales o sintéticos,
- sales de amonio cuaternario
- ésteres de polietilenglicol con ácidos alifáticos monocarboxílicos (C6-C22) y sus sulfatos de amonio y sodio,
- ácido perfluorooctanoico y su sal de amonio,
- quitosano y sus derivados,
- sales de metales,
- otras partículas o nanopartículas con propiedades antimicrobianas, antioxidantes o secuestradoras de oxígeno tales como micro y

nanopartículas de compuestos metálicos
- y/o cualquier combinación de todos los anteriores.

* Los biopolímeros pueden comprender plastificantes, entrecruzantes, emulsionantes y/o tensoactivos y se seleccionan del grupo formado por péptidos y proteínas, polisacáridos y polipéptidos, lípidos, ácidos nucleicos y polímeros de ácidos nucleicos y poliésteres biodegradables y los polidroxialcanoatos.

En la presente invención tanto las proteínas, como los polisacáridos, como los polipéptidos, como los polímeros de ácidos nucleicos pueden ser naturales o sintéticos siendo estos últimos sintetizados por vía química o por modificación genética de microorganismos o de plantas.

De manera preferida los polisacáridos naturales o sintéticos se seleccionan del grupo, y sin sentido limitativo, formado por celulosa y derivados, carragenatos y derivados, alginatos, quitina, glucógeno, 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.

De manera preferida las proteínas se seleccionan sin sentido limitativo de entre proteínas del maíz (zeína), elastina, los derivados del gluten, tales como gluten o sus fracciones gliadinas y gluteninas, gelatina, caseína, agar-agar, colágeno y las proteínas de soja y derivados de los mismos.

De manera preferida los poliésteres biodegradables se seleccionan del grupo formado por el ácido poliláctico, polihidroxialcanoatos, ácido poliglicólico, poliláctico-glicólico,

policaprolactona, ácido adípico y derivados.

De manera preferida los lípidos se seleccionan del grupo formado por: elastina, cera de abeja, cera de carnauba, cera de candelilla, goma-laca y ácidos grasos y monoglicéridos y/o mezclas de todos los anteriores.

Por otra parte los polidroxialcanoatos, son de polidroxibutirato y sus copolímeros con valerato.

* Los materiales biomédicos de la presente invención son del tipo hidroxiapatita.

* Los antioxidantes naturales o sintéticos se seleccionan entre polifenoles, tales como, resveratrol o flavonoides, extractos vegetales tales como, eugenol o extractos de romero y vitaminas, preferiblemente tocoferoles y tocotrienoles o ácido ascórbico/vitamina C.

* Las sales de amonio cuaternario de la presente invención son de manera preferida y sin sentido limitativo aquellas las cuales están 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 el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, el cloruro de N-metacrililoiloxietil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio y el cloruro de bis(2-hidroxietil)-2-hidroxipropil-3-(dodeciloxi) metilamonio y otras como cloruros de mono- y di-alquil amonio y más preferentemente cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio.

* En la presente invención las sales de metales que se añaden como aditivos a las nanoarcillas son sales de metales tales como las de plata, hierro, cobre, titanio, zinc, cerio, zirconio, paladio, manganeso, magnesio

o níquel.

c) Las sustancias funcionalizantes tienen carácter catalítico, activo o bioactivo al objeto de que bien se intercalen y se queden fijadas o bien se liberen de forma controlada dando lugar a compuestos con capacidad activa o bioactiva. Las sustancias funcionalizantes se seleccionan del grupo formado por:

- etanol, o etileno,
- aceites esenciales (preferiblemente timol, carvacrol, carvona, cinamaldehído, derivados de la canela, alil isocianato, linalol y mezclas),
- péptidos antimicrobianos de reducido tamaño (preferiblemente bacteriocinas) naturales u obtenidos por modificación genética (preferiblemente nisinas, enterocinas, lacticinas y lisozima),
- antioxidantes naturales o sintéticos (preferiblemente polifenoles, tales como, pero sin limitarse a, resveratrol o flavonoides, extractos vegetales tales como, pero sin limitarse a, eugenol o extractos de romero y vitaminas, preferiblemente tocoferoles y tocotrienoles o ácido ascórbico/vitamina C)
- sustancias con capacidad bioactiva, terapéutica o farmacológica tales como fármacos que requieran de liberación controlada, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos (omega 3 y 6), probióticos (bacterias lácticas), prebióticos (fibra no digerible) y simbióticos.
- bromuro de hexadeciltrimetilamonio
- sales metálicas orgánicas e inorgánicas y/o óxidos y/o partículas metálicas (preferiblemente de plata, cobre, cerio, zinc, magnesio, estaño, manganeso, paladio, hierro, titanio, zirconio, níquel o cobalto) o cualquier combinación de los anteriores.

Estos elementos pueden quedar fijos y/o posteriormente liberarse hacia el producto de forma controlada (control de la matriz) y ejercer su papel

catalítico, activo o bioactivo, y/o se pueden liberar desde la matriz y que las nanoarcillas controlen la cinética (control del nanoaditivo).

La proporción de compuestos metálicos (en la forma de porcentaje del elemento metálico) en la nanoarcilla es inferior a un 99.9%, más preferiblemente inferior a un 70% y es aun más preferiblemente inferior a un 50%.

Un segundo aspecto de la presente invención se refiere a materiales nanocompuestos que comprenden las nanoarcillas tal cual fueron definidas anteriormente y una matriz de tipo plástica o polimérica o una matriz de tipo cerámica.

A) En este mismo sentido las matrices plásticas o poliméricas se seleccionan del grupo formado por matrices:

- termoplásticas,
- termoestables
- elastómeros
- biopolímeros

De manera preferida, las matrices termoplásticas, termoestables y las de elastómeros se seleccionan de la siguiente lista: 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, PVDF (Polivinilideno de fluor), PVA (poli acetato de vinilo), PVOH (poli alcohol de vinilo), EVOH (copolimero de etileno y alcohol víilico (Etilen-Vinil-Alcoh, PVC (policloruro de vinilo) o PVDC (cloruro de polivinilideno).

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

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

B) Por otra parte, las matrices cerámicas comprenden:

i)

- agua,
- arcillas (preferiblemente caolinitas y ocasionalmente montmorillonitas),
- defloculantes,
- feldespatos,
- arenas feldespáticas

las cuales opcionalmente pueden comprender

- caolín,
- carbonatos y
- circonio.

ó

ii)

- caolín o una arcilla caolinítica (5%) o montmorillonítica (1%),
- feldespatos,
- fritas:
- sílice y

- arenas de sílice.

En la presente invención se entiende por fritas a una mezcla de sustancias químicas inorgánicas obtenida por enfriamiento rápido de un fundido, que es una combinación compleja de materiales, convirtiendo las sustancias químicas así elaboradas en compuestos vítreos insolubles que se presentan en forma de escamas o gránulos.

Este tipo de matriz cerámica con estos elementos se denomina matriz cerámica de tipo esmalte.

Según otra realización preferida, la matriz cerámica está en una proporción en peso con respecto al total del material del 5% hasta 99,99%. De manera preferida del 20% hasta 99,99%, y de manera aún más preferida del 65% hasta el 99,99%.

Las nanoarcillas están caracterizados por que se introducen como cargas de tipo laminar con tamaños en el rango de los nanómetros en al menos el espesor de la partícula, en matrices plásticas o poliméricas y/o en matrices cerámicas para formar los nuevos materiales.

Según una realización preferida, en matrices plásticas, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,01% hasta un 95% respecto del total del material nanocompuesto, preferiblemente desde un 0,01% hasta un 80% y más preferiblemente desde 0,01 hasta un 40%.

En las matrices cerámicas acabadas, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,01 hasta un 95% en peso con respecto al total del material nanocompuesto, preferiblemente entre un 0,01% y un 80% y más preferiblemente desde un 0,01 a un 35%.

En las matrices cerámicas del tipo esmalte, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,01% hasta un 50% en peso con respecto al total del

material nanocompuesto, preferiblemente desde un 0,01% hasta un 20% y más preferiblemente desde un 0,01 hasta un 15%.

Otro aspecto de la presente invención se refiere a las matrices del material nanocompuesto que además comprenden aditivos con propiedades de barrera a la radiación electromagnética y de resistencia al fuego y otras sustancias con propiedades pasivas, activas o bioactivas adicionales a las nanoarcillas, seleccionadas del grupo formado por:

- metales,
- sales de metales
- óxidos de metales con:
 - propiedades antimicrobianas como el óxido de zinc,
 - secuestradores de oxígeno como el dióxido de cerio,
 - propiedades fotocatalíticas como el dióxido de titanio,
 - propiedades antiabrasivas como el dióxido de zirconio;
- sustancias de bajo peso molecular que tienen carácter activo o bioactivo seleccionadas entre etanol, o etileno, o del tipo aceites esenciales (preferiblemente timol, carvacrol, derivados de la canela, alil isocianato, linalol o cualquier combinación de los mismos), o péptidos antimicrobianos de reducido tamaño (preferiblemente bacteriocinas) naturales u obtenidos por modificación genética (preferiblemente nisinas, enterocinas, lactocinas y lisozima),
- sales de amonio cuaternario. De manera preferida y sin sentido limitativo aquellas las cuales están 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 el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, el cloruro de N-metacrililoiloxietil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio y el cloruro de bis(2-hidroxietil)-2-hidroxipropil-3-(dodeciloxi) metilamonio y otras como cloruros de mono- y di-alquil amonio y más preferentemente cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio..
- antioxidantes naturales o sintéticos (preferiblemente polifenoles tales como,

pero sin limitarse a, resveratrol o flavonoides, extractos vegetales tales como, pero sin limitarse a, eugenol o extractos de romero y vitaminas, preferiblemente tocoferoles y tocotrienoles o ácido ascórbico/vitamina C),

- sustancias con capacidad bioactiva, terapéutica o farmacológica tales como fármacos que requieran de liberación controlada, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos (omega 3 y 6), probióticos (bacterias lácticas), prebióticos (fibra no digerible) y simbióticos; o

- cualquier combinación de todos los anteriores.

En la presente invención, los metales presentes como aditivos, ya sea en las sales, en los óxidos o metales per se, se seleccionan de entre los grupos del III al XII de la tabla periódica, además y, sin sentido limitativo, del magnesio, el calcio, el aluminio y el cerio.

De la misma manera, las sales presentes como aditivos se seleccionan sin sentido limitativo del grupo formado por nitratos, sulfatos, fosfatos, acetatos, cloruros, bromuros.

Un tercer aspecto de la presente invención se refiere a un artículo polimérico o cerámico que comprende el material descrito anteriormente.

Un cuarto aspecto de la presente invención se refiere al uso de las nanoarcillas para la fabricación de materiales nanocompuestos.

Un quinto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los materiales nanocompuestos que comprenden las nanoarcillas y las matrices poliméricas o cerámicas para la fabricación de artículos poliméricos o cerámicos.

Un sexto aspecto de la presente invención se refiere al uso de los artículos poliméricos o cerámicos en el sector farmacéutico, de alimentación, automoción, electrónico, construcción y en todo aquel sector en el que se precisen las propiedades de los materiales que aquí se presentan, como

envases, recubrimientos plásticos, pinturas, piezas y accesorios plásticos, superficies cerámicas, recubrimientos, esmaltes, encimeras, baldosas y piezas porcelánicas de baño y cocina, entre otras.

Un séptimo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento de síntesis de las nanoarcillas que comprenden óxidos metálicos intercalados 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:

i) eliminación de la materia orgánica mediante técnicas de decantación, recogida de sobrenadante o por reacción química con sustancias oxidantes tales como peróxidos.

ii) 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.

d) Adición a las estructuras laminares en al menos un paso, de precursores del tipo expansor (tabla 1). Dichos expansores son los mismos que se describieron anteriormente.

Expansor	d_{expansor} (nm)	Expansor	d_{expansor} (nm)
<i>Caolinita sin modificar</i>	0.72	<i>Montmorillonita sin modificar</i>	0.98
<i>Dimetil sulfóxido (DMSO)</i>	1.11	<i>Polióxido de etileno</i>	1.12
<i>Nitrato de plata</i>	0.74	<i>Nitrato de plata</i>	0.99
<i>Acetato de plata</i>	0.74	<i>Acetato de plata</i>	0.99
<i>Cloruro de níquel</i>	0.75	<i>Cloruro de níquel</i>	0.99
<i>Cloruro de cobalto</i>	0.76	<i>Cloruro de cobalto</i>	0.99
<i>Nitrato de cobre</i>	0.76	<i>Nitrato de cobre</i>	1.00
<i>N-metil formamida (NMF)</i>	1.02	<i>Acetobutirato de celulosa</i>	1.13
<i>Hidracina hidratada</i>	1.03	<i>Butirato de calcio</i>	0.92
<i>Agua</i>	0.78	<i>Acetoisobutirato de sacarosa</i>	1.08
<i>Alcoholes</i>	1.10	<i>Butirato de manganeso</i>	0.95
<i>Hidracina anhidra</i>	0.96	<i>Carboximetil almidón</i>	>3
<i>Acetamida</i>	1.09	<i>Almidón</i>	1.21
<i>DMSO+Metanol(MeOH)</i>	1.12	<i>Hidroxietilalmidón</i>	1.15
<i>Acido hexanoico</i>	1.23	<i>Hidroxiopropilalmidón</i>	1.14
<i>Acrilamidas</i>	1.44	<i>Adonitol</i>	1.04
<i>Glucosa</i>	1.25	<i>Sorbitol</i>	1.19
<i>Archilamida</i>	1.14	<i>Dibencilidensorbitol</i>	1.16
<i>Acido salicílico</i>	1.07	<i>Etilen glicol</i>	0.95
<i>Acetato de manganeso</i>	1.41	<i>Polipropilenglicol</i>	1.01
<i>Caprolactama</i>	1.18	<i>Propilenglicol</i>	1.01
<i>Acetato de vinilo</i>	1.21	<i>Acido glicólico</i>	1.06
<i>Acetato potásico</i>	1.39	<i>Trietilenglicol</i>	1.08
<i>Acido tánico</i>	1.09	<i>Tetraetilenglicol</i>	1.06
<i>Acido maléico</i>	1.20	<i>Glicerol</i>	1.02
<i>Anhídrido maléico</i>	1.20	<i>1,2-Propanodiol</i>	1.09

<i>Acido láctico</i>	1.08	<i>1,3-Propanodiol</i>	0.98
<i>Acido adípico</i>	1.03	<i>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:

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. los cuales 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 de los precursores se acelerará sin sentido limitativo mediante

- incremento en temperatura,
- 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
- mezcla de los anteriores.

De manera opcional, se puede llevar a cabo una etapa iii) 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.

e) Adición de precursores de los óxidos a intercalar en las nanoarcillas. Dichos precursores se seleccionan del grupo formado por alcóxidos de metales o sales

orgánicas y/o inorgánicas de metales tales como plata, cobre, hierro, cerio, cobalto, estaño, manganeso, magnesio, paladio, titanio, níquel, zirconio, zinc u otros metales, de manera más preferida los metales son cerio, paladio, titanio, estaño, magnesio, zinc y zirconio.

f) Formulación de óxidos mediante aplicación total o parcial, de un tratamiento físico o químico. De esta manera se obtienen las partículas del óxido o hidróxido a partir del precursor metálico soportadas sobre las nanoarcillas. 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.

De manera opcional tras la etapa f) de formulación de óxidos, se lleva a cabo una etapa iv) de adición de sustancias funcionalizadoras que tienen carácter activo o bioactivo o catalizador de la actividad de los óxidos metálicos al objeto de que bien se intercalen y se queden fijados o bien se liberen de forma controlada dando lugar a compuestos con capacidad activa o bioactiva o catalítica reforzante del efecto activo. Las sustancias activas serán etanol, o etileno, o del tipo aceites esenciales (preferiblemente timol, carvacrol, linalol y mezclas), o péptidos antimicrobianos de reducido tamaño (preferiblemente bacteriocinas) naturales u obtenidos por modificación genética (preferiblemente nisinas, enterocinas, lacticinas y lisozima), o antioxidantes naturales o sintéticos (preferiblemente polifenoles, tales como, pero sin limitarse a, resveratrol o flavonoides, extractos vegetales tales como, pero sin limitarse a, eugenol o extractos de romero y vitaminas, preferiblemente tocoferoles y tocotrienoles o ácido ascórbico/vitamina C) o fármacos, o enzimas o compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos, probióticos, simbióticos

o prebióticos (fibra no digerible), o sales de amonio preferiblemente cloruros de mono- y di-alquil amonio y más preferentemente cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio y el bromuro de hexadeciltrimetilamonio o sales metálicas orgánicas e inorgánicas (preferiblemente de plata, cobre, cerio, zinc, paladio, manganeso, magnesio, estaño, hierro, titanio, níquel o cobalto) o mezcla de los anteriores.). Estos elementos se espera que se puedan quedar fijos y/o posteriormente liberarse hacia el producto de forma controlada (control de la matriz) y ejerzan su papel activo o bioactivo. Los contenidos a añadir son en general inferiores a un 80% en volumen de la disolución, preferiblemente menores de un 50% y más preferiblemente menores de un 20%. La penetración de estas sustancias se acelerará y sin sentido limitativo mediante el uso de temperatura, un homogenizador de régimen turbulento, ultrasonidos, presión o mezcla de los anteriores. En el caso de la incorporación de sales de metales se podrá proceder o no a una reducción total o parcial de estas a su estado metálico por, sin sentido limitativo, métodos químicos (uso de agentes reductores sin sentido limitativo borohidruro de sodio, etanol, sulfito y bisulfito de sodio, ácido ascórbico), por aplicación de calor o por medio de radiación UV-Vis. También en el caso de sales de metales se podrá proceder o no a la obtención total o parcial del óxido del metal por los métodos mencionados con anterioridad.

También, posteriormente a las etapas d) o f) o iv), se puede llevar a cabo una etapa opcional v) de intercalación en base acuosa o con solventes polares, de agentes compatibilizadores o intercalantes seleccionados entre sustancias metálicas, inorgánicas, orgánicas o híbridas en la estructura laminar. En este mismo sentido, los compuestos a intercalar se seleccionan y sin sentido limitativo del grupo formado por PVOH, EVOH y derivados de la misma familia, y/o biopolímeros tales como péptidos y proteínas naturales o sintéticas vía química o modificación genética de microorganismos o plantas y polisacáridos naturales o sintéticos vía química o modificación genética de microorganismos o plantas y polipéptidos, lípidos, ácidos nucleicos y polímeros de ácidos nucleicos sintéticos obtenidos vía química o por modificación genética de

microorganismos o plantas, y poliésteres biodegradables tales como el ácido poliláctico, poliláctico-glicólico, policaprolactona, ácido adípico y derivados y los polidroxialcanoatos, preferiblemente polidroxibutirato y sus copolímeros con valeratos, materiales biomédicos tales como las hidroxiapatitas y fosfatos de sales orgánicas, y o antioxidantes naturales o sintéticos (preferiblemente polifenoles, tales como, pero sin limitarse a, resveratrol o flavonoides, extractos vegetales tales como, pero sin limitarse a, eugenol o extractos de romero y vitaminas, preferiblemente tocoferoles y tocotrienoles o ácido ascórbico/vitamina C). 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, ésteres de polietilenglicol con ácidos alifáticos monocarboxílicos (C6-C22) y sus sulfatos de amonio y sodio, ácido perfluorooctanoico y su sal de amonio, copolímeros cloruro de N-metacriloiloxietil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio, cloruro de bis(2-hidroxietyl)-2-hidroxi-propil-3-(dodeciloxi) metilamonio; y quitosano y sus derivados, y sales de metales, sin sentido limitativo, de plata, hierro, cobre, manganeso, magnesio, titanio, zinc, cerio, estaño, zirconio, níquel y otras partículas o nanopartículas con propiedades antimicrobianas, antioxidantes o secuestradoras de oxígeno y/o combinaciones de todos los anteriores.

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%.

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 arábica 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, goma-laca y ácidos grasos y monoglicéridos y/o mezclas de todos los anteriores.

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

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 octavo aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de los materiales nanocompuestos anteriormente descritos, que comprende la adición de las nanoarcillas en estado sólido o líquido que comprenden óxidos intercalados a una matriz plástica o polimérica o a una matriz cerámica.

Posteriormente, de manera opcional en una etapa vii), se adicionan sobre la

matriz que contiene las nanoarcillas activas con los óxidos metálicos intercalados, sales metálicas orgánicas e inorgánicas activas (preferiblemente de plata, hierro, cobre, titanio, zinc, manganeso, cerio, paladio, magnesio, estaño, níquel o cobalto) y/o cualquier otro tipo de sustancias activas y bioactivas sin sentido limitativo de las arriba mencionadas con el objetivo de reforzar o complementar el efecto catalítico, activo o bioactivo del nanocompuesto. Dichas sustancias activas pueden ser sustancias antioxidantes naturales o sintéticas tales como las descritas con anterioridad.

Estas sustancias antioxidantes podrán procesarse por cualquier método de procesado de plásticos para obtener un concentrado o para obtener granza que pueda ser procesada por cualquier método de procesado de plásticos para obtener artículos plásticos.

Finalmente, cuando el material nanocompuesto está reforzado con nanoarcillas que contienen sales de metales tales como zinc, plata, titanio, cerio, estaño, magnesio, manganeso, zirconio, paladio, hierro, molibdeno, cobalto u otros metales con propiedades activas o pasivas, se puede aplicar, tanto si se ha hecho antes como si no, un tratamiento físico o químico para cambiar el estado de oxidación, total o parcialmente, del centro metálico intercalado en la matriz plástica o cerámica bien antes, durante o después de conformarse. Estos tratamientos incluyen sin sentido limitativo: recocido a altas temperaturas (100-1200°C), radiación UV, radiación infrarroja, radiación microondas y/o tratamiento químico con ácidos, bases, agentes oxidantes, reducción seguida de oxidación total o parcial, reductores o 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.

Un noveno aspecto de la presente invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de un artículo polimérico que comprende la adición de las nanoarcillas descritas anteriormente durante una cualquiera de las etapas de

procesado de una matriz polimérica o plástica o de una matriz cerámica.

De manera preferida el procesado de la matriz polimérica o plástica, 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, mezclados internos ultrasonidos, coextrusión, co-inyección y cualquier combinación de los mismos.

De manera preferida la matriz polimérica o plástica se selecciona del grupo formado por los materiales y opcionalmente aditivos descritos anteriormente que mejoren las propiedades de barrera a la radiación electromagnética y de resistencia al fuego y que son típicamente añadidos a plásticos para mejorar su procesado o sus propiedades.

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

- 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.

En el caso de la matriz cerámica, las sales metálicas orgánicas y/o inorgánicas con propiedades activas o pasivas se pueden añadir junto con otras sustancias catalíticas, activas o bioactivas en cualquiera de las etapas de la fabricación o procesado de los materiales cerámicos, si bien preferencialmente se añadirán durante la modificación de los polvos antes de la atomización.

A los concentrados de aditivo en matriz polimérica se les puede tratar de las siguientes maneras:

- a) se tritura 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.

En la presente invención se entiende que los compuestos con capacidad catalítica se refiere a que facilitan o incrementan el efecto aportado por los óxidos de metales con propiedades activas.

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.

DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

Fig. 1: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) obtenidos a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada con óxido de titanio y nitrato de plata (antimicrobiano resistente a la temperatura) y su posterior calcinación mediante el método descrito en el Ejemplo 1, y una muestra del mismo tipo de arcilla sin modificar con óxido de titanio y sin modificar con nitrato de plata.

Fig. 2: muestra que las arcillas tipo montmorillonítica modificada con óxido de titanio y nitrato de plata muestran capacidad fotocatalítica y degradan la materia orgánica, en este caso la mancha de café a los 8 días de ser irradiada con UV.

Fig. 3: muestra que las arcillas tipo montmorillonítica y caolinítica modificadas con óxido de titanio y nitrato de plata muestran capacidad fotocatalítica y degradan la materia orgánica, en este caso la mancha de café a los 8 días de ser irradiada con UV.

Fig. 4: muestra los films de PVA y LDPE (polietileno de baja densidad) y sus nanocompuestos con las arcillas tipo montmorillonítica modificadas con (1 o 5%) de nitrato de plata, y en el primer caso también con un 20% de surfactante.

Fig. 5: se observa las imágenes del recubrimiento cerámico control sin arcillas en función del tiempo de irradiación de UV. Así como el recubrimiento con el óxido de titanio en la fase anatasa pura y los recubrimientos con las arcillas modificadas con el óxido de titanio y plata en función del tiempo de irradiación.

Fig. 6: muestra el difractograma de rayos-X de las arcillas tipo caolinita preparadas según el procedimiento descrito en el ejemplo 5.

Fig. 7: muestra el difractograma de rayos-X de las arcillas tipo montmorillonita preparadas según el procedimiento descrito en el ejemplo 5.

Fig. 8: se observa las imágenes de las muestras control (anatasa pura y arcilla montmorillonita sin modificar) en función del tiempo de irradiación de UV, así como la arcilla con el óxido de titanio y nitrato de cerio.

Fig. 9: muestra el difractograma de rayos-X de arcilla tipo montmorillonita modificada con SnO_2 y TiO_2 preparada según el procedimiento descrito en el ejemplo 6.

Fig. 10: se observa las imágenes de las muestras control (anatasa pura y arcilla sin modificar) en función del tiempo de irradiación de UV. Así como las imágenes de la arcilla con SnO_2 y TiO_2 .

Fig. 11: difractograma de rayos-X de arcilla tipo caolinita modificada con ZnO preparada según el procedimiento descrito en el ejemplo 8.

Fig. 12: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS (difracción de rayos X a ángulos altos)) una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar y la misma arcilla modificada con nitrato de cerio, usando hidróxido de amonio como agente oxidante mediante el método descrito en el ejemplo 9, para obtener montmorillonita de óxido de cerio (CeO_2 -MMT).

Fig. 13: es una imagen obtenida por microscopio electrónico de transmisión (TEM) en que se presentan las principales morfologías que pueden ser observadas en las nanocargas obtenidas en el Ejemplo 9. La imagen corresponde a un agregado de láminas de arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio, usando hidróxido de amonio como agente oxidante, para obtener montmorillonita de óxido de cerio (CeO_2 -MMT), mediante el método descrito en el Ejemplo 9.

Fig. 14: es una imagen EDAX (análisis de rayos X por dispersión de electrones) en la que se presenta el aspecto y morfología de la arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio, usando hidróxido de amonio como agente oxidante, para obtener montmorillonita de óxido de cerio (CeO_2 -MMT), mediante el método descrito en el Ejemplo 9.

Fig. 15: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) obtenidos a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio y reducida con ácido ascórbico, para obtener montmorillonita de cerio metálico (Ce^0 -MMT), mediante el método descrito en el Ejemplo 10, y una

muestra del mismo tipo de arcilla sin modificar.

Fig. 16: es una imagen obtenida por microscopio electrónico de transmisión (TEM) en la cual se presentan las principales y típicas morfologías que pueden ser observadas en las nanocargas obtenidas según la presente invención. La imagen corresponde a un agregado de láminas de arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio y reducida con ácido ascórbico, para obtener montmorillonita de cerio metálico (Ce^0 -MMT), mediante el método descrito en el Ejemplo 10.

Fig. 17: es una imagen EDAX en la que se presenta en aspecto y morfología de la arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio, usando ácido ascórbico como agente reductor, para obtener montmorillonita de cerio metálico (Ce^0 -MMT), mediante el método descrito en el Ejemplo 10.

Fig. 18: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) obtenidos a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica con cerio (IV) amonio nitrato, posteriormente oxidada con hidróxido de amonio y calcinada, para obtener montmorillonita de óxido de cerio (CeO_2 -MMT), mediante el método descrito en el ejemplo 11, y una muestra del mismo tipo de arcilla sin modificar.

Fig. 19: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar y la misma arcilla modificada con nitrato de cerio, usando bisulfito de sodio como agente reductor mediante el método descrito en el ejemplo 12, para obtener montmorillonita de cerio metálico (Ce^0 -MMT).

Fig. 20: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar, de la misma arcilla modificada con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABCTAB), y de la misma arcilla modificada bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTABCTAB) y con amonio nitrato y cerio (IV), usando borohidruro de sodio como reductor, mediante el

método descrito en el Ejemplo 13, para obtener montmorillonita organomodificada con CTABCTAB y cerio metálico (Ce^0 -20%CTABCTAB-MMT).

Fig. 21: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar y la misma arcilla modificada con nitrato de cerio, usando borohidruro de sodio como agente reductor mediante el método descrito en el Ejemplo 14, para obtener montmorillonita de cerio metálico (Ce^0 -MMT).

Fig. 22: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar y la misma arcilla modificada con nitrato de cerio y cloruro de hierro, usando ácido ascórbico como agente reductor mediante el método descrito en el Ejemplo 15, para obtener montmorillonita de hierro (II) y cerio metálico (Ce^0 -Fe(II)-MMT).

Fig. 23: corresponde a los difractogramas de rayos-X (WAXS) de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica sin modificar y la misma arcilla modificada con cloruro de cerio y oxinitrato de zirconio, usando hidróxido de amonio y alta temperatura como agentes oxidantes, según el método descrito en el Ejemplo 16, para obtener montmorillonita óxido de cerio y óxido de zirconio ($\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -MMT).

Fig. 24: corresponde a la gráfica de inhibición de oxidación por contacto (método de DPPH) por acción de las arcillas de cerio, cuya preparación está descrita en los ejemplos 9 al 16.

Fig. 25: corresponde a la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio cabeza de las arcillas de cerio, cuya preparación está descrita en los ejemplos 9 al 17.

Fig. 26: corresponde a la gráfica de inhibición de oxidación por contacto (método de DPPH) por acción los films de composites de HDPE y PET con arcillas de cerio, cuya preparación está descrita en los ejemplos 17 y 18.

Fig. 27: corresponde a la gráfica de capacidad secuestrante de oxígeno en espacio de cabeza de films de composites de HDPE y PET con arcillas de cerio, cuya preparación está descrita en los ejemplos 17 y 18.

EJEMPLOS

EXPOSICIÓN DETALLADA DE MODOS DE REALIZACIÓN

A continuación se ilustrará la invención mediante unos ensayos realizados por los inventores.

EJEMPLOS

Ejemplo 1: Síntesis e intercalación de óxido de Titanio en arcillas de tipo montmorillonita modificadas con 5% en masa de nitrato de plata y su posterior calcinación a 500°C durante 1h obteniendo la fase anatasa del TiO₂.

Inicialmente se dispersó la arcilla ya modificada con 5% de AgNO₃ en isopropanol, en condiciones ambientales, a una razón de 10g de arcilla por 100 g de solvente, y se añadieron a la dispersión 70 g de Titanio IV Isopropilato (TPT). La dispersión se mantuvo en agitación durante 5 min; se adicionó 18g de H₂O, donde se observó la gelificación en condiciones ambientales; posteriormente se secó a 60°C durante 24h y se calcinó a 500°C durante 1h.

La arcilla obtenida se caracterizó por difracción de rayos-X (Figura 1) y fluorescencia de rayos-X (Tabla 2). Los difractogramas de la Figura 1 demuestran que los agentes modificantes (partículas de plata y óxido de titanio)

y el tratamiento térmico han causado una desorganización de las láminas de arcilla indicado por la desaparición del característico pico basal de la arcilla no modificada. Además se observa la fase Anatasa del TiO_2 , obtenida tras la calcinación. Mediante fluorescencia de Rayos-X (Tabla 2) se observó un contenido del 49.46% del óxido de Titanio en las arcillas, así como un contenido del 1.40% de plata.

En otro estudio se determinó la capacidad fotocatalítica de esta arcilla con un 5% de nitrato de plata y alrededor de un 50% de óxido de titanio en fase anatasa frente a la radiación UV. Se estudió la degradación de la materia orgánica basada en café. En la Figura 2 se observa las imágenes de la arcilla control en función del tiempo de irradiación de UV. Así como la arcilla con el óxido de Titanio y plata en función del tiempo de irradiación. De la Figura 2, se puede observar que a los 7 días la arcilla con óxido de titanio en fase Anatasa degrada la mancha de café. Sin embargo, la arcilla sin óxido de titanio sigue mostrando la mancha de café.

Tabla 2

Arcilla con Ag/TiO ₂	
Formula	(%)Concentración
TiO ₂	49,46
SiO ₂	37,32
Al ₂ O ₃	5,34
MgO	1,53
Ag	1,40
CaO	0,66
K ₂ O	0,50
Fe ₂ O ₃	0,30
Na ₂ O	0,07
SO ₃	0,04
Cl	0,02
Br	0,02
MnO	0,01

La Tabla 2: fluorescencia de rayos-X (WAXS) obtenidos a partir de una muestra de arcilla tipo montmorillonítica modificada con óxido de titanio y nitrato de plata (antimicrobiano resistente a la temperatura) y su posterior calcinación mediante el método descrito en el Ejemplo 1. En esta tabla se observa el contenido del 49.46% de óxido de titanio, así como un contenido del 1.40% de Ag.

Ejemplo 2: (ejemplo de Referencia) Síntesis e intercalación de óxido de titanio en arcillas de tipo montmorillonita y de tipo caolinita calcinadas a 500°C durante 1h obteniendo la fase anatasa del TiO_2 y posteriormente modificadas con 5% en masa de nitrato de plata.

Las arcillas montmorillonitas y caolinitas (tratadas con dimetilsulfóxido) se suspenden en isopropanol con una razón de 10g de arcilla en 100 ml de disolvente. Se añade a la dispersión 70 g de titanio IV isopropilato (TPT). La dispersión se mantuvo en agitación durante 5 min; se adicionó 18g de H_2O , donde se observó la gelificación en condiciones ambientales; posteriormente se secó a 60°C durante 24h y se calcinó a 500°C durante 1h. Finalmente se modificaron con 5% de nitrato de plata, a condiciones ambientales, a una razón de 1g de $AgNO_3$ por 100 ml de H_2O y 20g de la arcilla calcinada. La dispersión se mantuvo a reflujo 6 horas a 70°C. Finalmente se filtró por succión y se secó a 70°C en vacío.

Se determinó la capacidad fotocatalítica de esta arcilla conteniendo alrededor de un 50% de óxido de titanio en fase Anatasa y un 5% de nitrato de plata y frente a la radiación UV. Se estudió la degradación de la materia orgánica basada en café. En la Figura 3 se observa las imágenes de la arcilla control en función del tiempo de irradiación de UV. Así como la arcilla con el óxido de Titanio y plata y en función del tiempo de irradiación. De la Figura 3, se puede observar que a los 7 días la arcilla con óxido de titanio en fase Anatasa degrada la mancha de café, al igual que el óxido de titanio puro. Sin embargo, la arcilla sin óxido de titanio sigue mostrando la mancha de café.

Además, se evaluó la efectividad antimicrobiana de recubrimientos sobre esmaltes a razón de 0.2 g de arcilla por metro cuadrado mediante la metodología ISO 22196. Para ello, piezas de esmalte de 5x5 cm recubiertas con un barniz en el que se incorporaron las arcillas desarrolladas fueron inoculadas con *Staphylococcus aureus* (CECT 86T, aproximadamente $1 \cdot 10^5$ unidades formadoras de colonia por pieza). Estas muestras fueron incubadas a 37°C durante 24 horas a una humedad relativa del 100%. A continuación, se hizo un recuento de la concentración bacteriana final en cada una de las probetas mediante diluciones seriadas y siembra en placa. Mediante esta metodología se considera que un producto/ muestra tiene efectividad antimicrobiana cuando el valor de R obtenido ($\log(\text{UFC/mL de muestra control} / \text{UFC/mL de muestra problema})$) es igual o superior a 2, lo que corresponde a una reducción microbiana final $\geq 99\%$. Según los resultados obtenidos, ambas arcillas con óxido de titanio y plata presentaron una elevada eficacia antimicrobiana según las condiciones de ensayo establecidas por la norma. Sin embargo, las muestras con dióxido de titanio no presentaron efectividad antimicrobiana detectable. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

Tabla 3. Efectividad antimicrobiana de esmaltes con recubrimientos con las arcillas obtenidas frente al crecimiento de *S. aureus*

Muestras	UFC/mL	UFC/mL	UFC/mL	Media	R
Esmaltes recubiertos sin arcilla (control)	5.20E+06	1.84E+07	1.56E+07	1.31E+07	-
CaO-DMSO/TPT/ISO-OH calc. 5% AgNO ₃	10	10	10	10	6.12
Mmta /TPT/ISO-OH calc. 5% AgNO ₃	10	10	10	10	6.12
TiO ₂	9.20E+06	1.24E+07	1.68E+07	1.28E+07	0.01

Ejemplo 3: (Ejemplo de Referencia) Desarrollo de nanocompuestos basados en

PVA y LDPE y las arcillas modificadas con titanio y plata y arcillas modificadas con titanio y cerio.

Se prepararon films de PVA de alrededor 100µm de espesor por el método de casting, utilizando agua como disolvente. La proporción de arcilla en peso es de un 10% con respecto al polímero. Se adicionó la arcilla al agua, se dispersó con ayuda de ultraturrax y se añadió la parte proporcional de PVA. La disolución se mantuvo en agitación a 70°C durante 2 horas. Posteriormente se realizaron los casting en placa Petri, obteniendo los films por evaporación del solvente (agua) a las 24 horas.

Los films de LDPE se prepararon por mezclado en fundido en mezcladora interna y posterior prensado. Las condiciones de procesado fueron 150°C, 100rpm y 5min.

Las arcillas utilizadas para este estudio fueron preparadas siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 y el procedimiento del Ejemplo 5.

Se estudió la dispersión de estas arcillas modificadas con Titanio y plata, observando una buena morfología y homogeneidad en los films de los nanocompuestos, como se observa en la Figura 4.

Ejemplo 4: (Ejemplo de Referencia) Desarrollo de recubrimientos cerámicos basados en barnices y las arcillas modificadas con titanio y plata.

Se prepararon barnices con las arcillas modificadas siguiendo el procedimiento del Ejemplo 1 y del Ejemplo 2. La proporción de arcilla en peso es de alrededor un 5% con respecto al barniz. Se adicionó la arcilla al barniz, se aplicó agitación magnética durante 5 minutos. Posteriormente se realizaron los recubrimientos sobre los materiales cerámicos.

Se determinó la capacidad fotocatalítica de estos recubrimientos cerámicos con las arcilla conteniendo alrededor de un 50% de óxido de titanio en fase Anatasa

y en algunos casos también un 5% de nitrato de plata y frente a la radiación UV en una cámara de envejecimiento de Xenon. Se estudió la degradación de la materia orgánica basada en café. En la Figura 5, se puede observar que a los 4 días los recubrimientos cerámicos con arcilla con óxido de titanio en fase Anatasa degradan la mancha de café. Sin embargo, la arcilla sin óxido de titanio (control) sigue mostrando la mancha de café. Además las arcillas con mayor contenido de plata, degradan más eficazmente la mancha a los 4 días. En el caso de las arcillas con titanio y sin plata, se observa una degradación de la mancha a los 8 días. Lo cual indica que, las arcillas que contienen plata junto con el titanio aceleran el efecto fotocatalizador y son más efectivas.

Ejemplo 5: (Ejemplo de referencia) Síntesis e intercalación de óxido de titanio en arcillas de tipo montmorillonita y de tipo caolinita calcinadas a 500°C durante 1h obteniendo la fase anatasa del TiO_2 y posteriormente modificadas con 5% en masa de nitrato de cerio ($\text{Ce}(\text{NO}_3)_2$).

Las arcillas montmorillonitas (previamente modificadas con un 20% en peso de CTAB) y caolinitas (tratadas con dimetilsulfóxido) se suspenden en isopropanol con una razón de 10g de arcilla en 100 ml de disolvente. Se añade a la dispersión 70 g de Titanio IV Isopropilato (TPT). La dispersión se mantuvo en agitación durante 5 min; se adicionó 18g de H_2O , donde se observó la gelificación en condiciones ambientales; posteriormente se secó a 60°C durante 24h y se calcinó a 500°C durante 1h. Finalmente se modificaron con 5% de nitrato de plata, a condiciones ambientales, a una razón de 1g de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3$ por 100 ml de H_2O y 20g de la arcilla calcinada. La dispersión se mantuvo a reflujo 6 horas a 70°C. Finalmente se filtró por succión y se secó a 70°C en vacío.

Tabla 4

Fórmula	Concentración
TiO_2	41,65%
SiO_2	28,14%
Al_2O_3	4,14%

CeO ₂	1,66%
MgO	0,96%
K ₂ O	0,48%
Fe ₂ O ₃	0,27%
CaO	0,24%
Br	0,18%
LOI	8,5

En la Tabla 4 se presenta el resultado del análisis químico por fluorescencia de rayos-X realizado en la arcilla de tipo montmorillonita preparada según el procedimiento descrito anteriormente.

La Figura 6 muestra el difractograma de rayos-X de las arcillas tipo caolinita preparadas según el procedimiento descrito anteriormente.

La Figura 7 muestra el difractograma de rayos-X de las arcillas tipo montmorillonita preparadas según el procedimiento descrito anteriormente.

En las Figuras 6 y 7 se puede observar la presencia de los picos de difracción característicos de la fase anatasa.

Se determinó la capacidad fotocatalítica de esta arcilla conteniendo alrededor de un 50% de óxido de titanio en fase anatasa y un 5% de nitrato de cerio y frente a la radiación UV. Se estudió la degradación de la materia orgánica basada en café.

En la Figura 8 se observa las imágenes de las muestras control (anatasa pura y arcilla montmorillonita sin modificar) en función del tiempo de irradiación de UV, así como la arcilla con el óxido de Titanio y nitrato de cerio. De la Figura 9, se puede observar que a los 2 días la arcilla con óxido de titanio en fase anatasa y nitrato de cerio degrada la mancha de café, mientras que el óxido de titanio puro sólo la degrada parcialmente. Por tanto el óxido de titanio soportado en la

arcilla y dopado con cerio es mas eficiente que la anatasa en estado puro.

Ejemplo 6: (Ejemplo de referencia) Síntesis e intercalación de dióxido de estaño (SnO_2) en fase casiterita y óxido de titanio (TiO_2) en fase anatasa en arcillas de tipo montmorillonita calcinadas a 300°C durante 4h.

Las arcillas montmorillonitas se suspenden en agua con una razón de 20g de arcilla en 100 ml de disolvente. Se añade una disolución de sulfato de estaño (SnSO_4) en ácido clorhídrico concentrado (37% vol.). La concentración de SnSO_4 es de 150g por cada litro de disolución de HCl. Después de mantener la mezcla de suspensión de arcilla y disolución ácida de SnSO_4 bajo agitación a 60°C durante 1.5h se añade NH_3 (28% vol.) hasta alcanzar un pH de 8. En este paso precipita el SnO_2 amorfo. El precipitado de arcilla y SnO_2 se filtra, se lava y se seca a 120°C durante 2h. Posteriormente se calcina a 300°C durante 1h para obtener la fase cristalina casiterita. Tras triturar el polvo obtenido se añaden 57.5g de Titanio IV Isopropilato (TPT) por cada 20g de arcilla con SnO_2 y se mezcla. Poco a poco se añaden 400ml de agua a la mezcla. Durante este paso se hidroliza el TPT para así obtener TiO_2 en fase amorfa. El precipitado de filtra, se lava, se seca a 120°C durante 2h y se calcina a 300°C durante 4h para obtener la fase anatasa.

En la Tabla 5 se presenta el resultado del análisis químico por fluorescencia de rayos-X realizado en una arcilla preparada según el procedimiento descrito anteriormente.

Tabla 5. Análisis químico de arcilla tipo montmorillonita modificada con SnO_2 y TiO_2 .

Fórmula	Concentración
TiO_2	41,80%
SiO_2	33,85%
SnO_2	16,38%

Al ₂ O ₃	5,19%
MgO	1,01%
Fe ₂ O ₃	0,34%
K ₂ O	0,31%
Cl	0,19%
SO ₃	0,16%
Na ₂ O	0,06%
CaO	0,05%
MnO	0,01%
LOI	2,65%

La Figura 9 muestra el difractograma de rayos-X de la arcilla preparada según el procedimiento descrito anteriormente. Se pueden distinguir los picos correspondientes a la fase anatasa del TiO₂ y a la fase casiterita del SnO₂.

Se determinó la capacidad fotocatalítica de esta arcilla conteniendo alrededor de un 42% de óxido de titanio en fase anatasa y un 16.4% de dióxido de estaño en fase casiterita y frente a la radiación UV. Se estudió la degradación de la materia orgánica basada en café.

De la Figura 10, se puede observar que a los 2 días la arcilla con óxido de titanio en fase anatasa y dióxido de estaño degrada la mancha de café, mientras que el óxido de titanio puro sólo la degrada parcialmente, demostrando la mejor eficacia de la anatasa depositada en la arcilla y dopada con estaño. La arcilla sin modificar sigue mostrando la mancha de café.

Ejemplo 7: (Ejemplo de referencia) Síntesis e intercalación de dióxido de circonio (ZrO₂) en arcillas de tipo caolinita calcinadas a 600°C durante 4h.

La arcilla caolinita se suspende en agua con una razón de 20g de arcilla en 100 ml de disolvente. Se añade una disolución de oxinitrato de circonio (ZrO(NO₃)₂)

en agua (12.7g de $ZrO(NO_3)_2$ en 200ml de agua). Después de mantener la mezcla de suspensión de arcilla y disolución $ZrO(NO_3)_2$ bajo agitación a 60°C durante 1h se añade NH_3 (28% vol.) hasta alcanzar un pH de 10. La mezcla se mantiene en suspensión durante 1h y durante este tiempo precipita el $ZrOH$. El precipitado de arcilla y $ZrOH$ se filtra, se lava y se seca a 120°C durante 2h. Posteriormente se calcina a 600°C durante 4h para obtener el ZrO_2 .

En la Tabla 6 se presenta el resultado del análisis químico por fluorescencia de rayos-X realizado en una arcilla preparada según el procedimiento descrito anteriormente.

Tabla 6. Análisis químico de arcilla tipo caolinita modificada con ZrO_2 .

Fórmula	Concentración
SiO_2	38,97%
Al_2O_3	29,20%
ZrO_2	20,80%
K_2O	2,19%
Fe_2O_3	1,06%
TiO_2	0,96%
MgO	0,59%
Na_2O	0,45%
CaO	0,35%
SO_3	0,07%
Cl	0,02%
LOI	3%

Ejemplo 8: (Ejemplo de referencia) Síntesis e intercalación de óxido de cinc (ZnO) en arcillas de tipo caolinita (pretratadas con DMSO).

Se prepara una disolución de nitrato de cinc ($Zn(NO_3)_2$) con una razón de 13.08g de $Zn(NO_3)_2$ en 400ml de agua. A continuación 25g arcilla caolinita

(pretratada con DMSO) se suspende en la disolución de $Zn(NO_3)_2$. Después de mantener la mezcla de suspensión bajo agitación a 60°C durante 18h se añade poco a poco una disolución de NaOH (24g de NaOH en 400ml de agua). La mezcla se mantiene en suspensión a 60°C durante 2h y durante este tiempo precipita el ZnO. El precipitado de arcilla y ZnO se filtra, se lava en metanol y se seca a 120°C durante 2h a vacío.

La Figura 11 muestra el difractograma de rayos-X de la arcilla preparada según el procedimiento descrito anteriormente.

Films de LDPE y su nanocompuesto con 5% de la arcilla anteriormente descrita se prepararon por mezclado en fundido en mezcladora interna y posterior prensado. Las condiciones de procesado fueron 150°C, 100rpm y 5min.

Se evaluó la efectividad antimicrobiana de dichos films mediante la metodología ISO 22196. Para ello, muestras de film de 5x5 cm fueron inoculadas con *Staphylococcus aureus* (CECT 86T, aproximadamente 1×10^5 unidades formadoras de colonia por pieza). Estas muestras fueron incubadas a 37°C durante 24 horas a una humedad relativa del 100%. A continuación, se hizo un recuento de la concentración bacteriana final en cada una de las probetas mediante diluciones seriadas y siembra en placa. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 7. Según los resultados obtenidos, los films de LDPE con 5% de arcilla con ZnO presentaron una elevada eficacia antimicrobiana según las condiciones de ensayo establecidas por la norma. Sin embargo, las muestras de LDPE sin arcilla no presentaron efectividad antimicrobiana detectable.

Tabla 7. Efectividad antimicrobiana de films de LDPE con 5% de arcilla de ZnO frente al crecimiento de *S. aureus* * (UFC/mL muestra control-UFC/mL muestra problema)/UFC/mL

muestra control x 100

Muestra	UFC/mL	Media	% reduccion*
---------	--------	-------	--------------

LDPE	1.10E+07		
LDPE	2.10E+07		
LDPE	7.80E+06	1.33E+07	-
LDPE+5% Cao+30%ZnO	1.30E+06		
LDPE+5% Cao+30%ZnO	1.00E+04		
LDPE+5% Cao+30%ZnO	8.20E+05	7.10E+05	94.65

Ejemplo 9: Síntesis e intercalación de óxido de cerio (IV) (ceria, CeO_2) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando hidróxido de amonio como agente oxidante. Preparación de CeO_2MMT .

Inicialmente se preparó una solución 0.6M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y se dispersó en esta solución la arcilla sin modificar, a una razón de 0.3g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40 °C. Una vez fría, se añadió NH_4OH y se agitó durante 24 h. Finalmente se filtró la arcilla por succión y se secó en un horno de convección durante 2 h, a 85°C. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X (ver Figura 12) y microscopía electrónica de transmisión (ver Figura 13). Los difractogramas de la Figura 12 demuestran que no hay desplazamiento del pico basal después de la modificación (12.5° , 2θ), lo que indica que no hay intercalación en la arcilla del óxido de cerio formado. El material resultante contiene CeO_2 (cerianita), con reflexiones propias a 28.64° , 47.29° y 56.40° (2θ).

La imagen de TEM de CeO_2MMT de la Figura 13 muestra el aspecto típico de las láminas de montmorillonita. No es posible distinguir partículas de CeO_2 o de otros compuestos de cerio, sin embargo, por difracción de rayos-X (Figura 12) y EDAX (Figuras 14) y en la tabla 8 (análisis químico EDAX de la superficie de la arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio, usando hidróxido de amonio como agente oxidante, para obtener montmorillonita de óxido de cerio ($\text{CeO}_2\text{-MMT}$)) se ha confirmado la presencia de CeO_2 en la superficie de las láminas de la arcilla modificada (15.11% de Ce).

Tabla 8

Elemento	% Peso
C K	6.65
O K	47.62
Mg K	1.08
Al K	3.67
Si K	25.17
K K	0.69
Ce L	15.11
Total	100.00

Ejemplo 10: síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce^0) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando ácido ascórbico como agente reductor. Preparación de Ce^0 MMT que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno

Inicialmente se preparó una solución 0.6M de $Ce(NO_3)_3 \cdot 6H_2O$, y se dispersó en esta solución la arcilla tipo montmorillonita sin modificar, a una razón de 0.1 g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40 °C, luego de lo cual se añadió una solución de ácido ascórbico. La dispersión resultante se agitó durante 6h a 70 °C. Finalmente se filtró la arcilla por succión y se secó en una estufa de vacío. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida sin modificar (ver Figura 15) y microscopía electrónica de transmisión (ver Figura 16). Los difractogramas de la Figura 15 muestra desplazamiento del pico basal de 7.03° to 5.67° (2θ), lo

que corresponde a un aumento de la distancia interlaminar como consecuencia de la modificación. A través de difracción de rayos-X no se ha permitido identificar el/los compuesto/s de cerio que están en el interior de las galerías de la arcilla, así como tampoco se han detectado subproductos cristalinos de la reacción.

La imagen de TEM de Ce⁰MMT muestra el aspecto típico de las láminas de montmorillonita. No hay evidencia morfológica del proceso de modificación con cerio y de la posterior reducción con ácido ascórbico. Sin embargo, al analizar la superficie de la arcilla modificada por EDAX (Figura 17) y en la tabla 9 (análisis químico EDAX de la superficie de la arcilla tipo montmorillonítica modificada con nitrato de cerio, usando ácido ascórbico como agente reductor, para obtener montmorillonita de cerio metálico (Ce⁰-MMT) se ha confirmado la presencia de Ce (4.95%).

Tabla 9

Elemento	% Peso
C K	58.25
O K	0.86
Mg K	1.19
Al K	10.45
Si K	23.58
K K	0.72
Ce L	4.95
Total	100.00

Ejemplo 11: Síntesis e intercalación de óxido de cerio (IV) (ceria, CeO₂) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando hidróxido de amonio y alta

temperatura como agentes oxidantes. Preparación de CeO₂-MMT.

Se preparó una solución 0.3 M de (NH₄)₂[Ce(NO₃)₆], y se dispersó en esta solución la arcilla sin modificar, a una razón de 0.06g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40°C. Una vez fría, se añadió NH₄OH y se agitó durante 40 h más. Finalmente se filtró la arcilla por succión, y se calcinó a 550°C en atmósfera oxidante durante 1h.

La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida sin modificar (ver Figura 18). Los difractogramas de la Figura 18 demuestran que se ha producido una desorganización en la estructura cristalina como consecuencia del tratamiento químico y térmico aplicado para la obtención del óxido de cerio (IV) soportado en la arcilla. Esta desorganización se evidencia por el ensanchamiento de las reflexiones a ángulos bajos. El análisis químico de la arcilla CeO₂MMT obtenida por este método indica que contiene 16 % de Ce.

Ejemplo 12: Síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce⁰) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando bisulfito de sodio como agente reductor que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno. Preparación de Ce⁰MMT.

Inicialmente se preparó una solución 0.6M de Ce(NO₃)₃*6H₂O, y se dispersó en esta solución la arcilla tipo montmorillonita sin modificar, a una razón de 0.06 g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40°C, luego de lo cual se añadió una solución al 12% p/p de bisulfito de sodio. La dispersión resultante se agitó durante 4h a 40°C. Finalmente se filtró la arcilla por succión y se secó en una estufa de vacío durante 2 h, a 85°C. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida sin modificar (ver Figura 19). Los difractogramas de la Figura 19 muestran desplazamiento del pico basal de 7.02° a 7.20 (2θ), lo que corresponde a un cambio en la distancia interlamina como consecuencia del

tratamiento.

Ejemplo 13: Síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce^0) en arcillas de tipo montmorillonita organomodificadas con 20% de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), utilizando borohidruro de sodio como agente reductor que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno. Preparación de Ce^0 -20%CTAB-MMT.

Inicialmente se preparó una solución 0.6M de $Ce(NO_3)_6 \cdot 6H_2O$ y se dispersó en esta solución la arcilla tipo montmorillonita previamente modificada con 20% de bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB), a una razón de 0.13 g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40 °C, luego de lo cual se añadió antiespumante grado alimentario a razón de 0.5% p/p y se empezó a burbujear nitrógeno en la dispersión. Se añade lentamente una solución al 10% p/p de borohidruro de sodio. La dispersión resultante se agitó durante 2h a T ambiente. Finalmente se filtró la arcilla por succión y se secó en una estufa de vacío durante 2 h, a 85°C. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida así como con la arcilla sin modificar (ver Figura 20). Los difractogramas de la Figura 20 muestran que la modificación de la arcilla natural con bromuro de hexadeciltrimetilamonio (CTAB) conlleva a una apertura de la distancia interlaminar (desplazamiento de la reflexión basal a ángulos más bajos). Sin embargo, la modificación posterior con nitrato de cerio y posterior reducción con borohidruro de sodio de la arcilla organomodificada con CTAB causa desorganización en la estructura laminar de la arcilla, lo que es evidente por la baja intensidad y anchura del pico basal.

Ejemplo 14: Síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce^0) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando borohidruro de sodio como agente reductor que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno. Preparación de Ce^0 MMT.

Inicialmente se preparó una solución 0.6M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, y se dispersó en esta solución la arcilla tipo montmorillonita sin modificar, a una razón de 0.06 g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40 °C, luego de lo cual se apagó la fuente de calor y se empezó a burbujear nitrógeno en la dispersión. Manteniendo burbujeo de nitrógeno y agitación constante, se añade lentamente una solución al 10% p/p de borohidruro de sodio. La dispersión resultante se agitó durante 2h a T ambiente. Finalmente se filtró la arcilla por succión, se lavó con acetona y se secó en una estufa de vacío durante 2 h, a 85°C. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida sin modificar (ver Figura 21). A juzgar por los difractogramas de la Figura 23 el tratamiento de intercalación de cerio (III) seguido de la reducción con borohidruro de sodio causa total desorganización de la estructura laminar de la arcilla.

Ejemplo 15: Síntesis e intercalación de cerio metálico (Ce^0) y hierro (II) ($\text{Fe}(\text{II})$) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando ácido ascórbico como agente reductor que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno. Preparación de $\text{Ce}^0\text{-Fe}(\text{II})\text{MMT}$.

Inicialmente se prepararon una solución 0.6M de $\text{Ce}(\text{NO}_3)_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ y una solución 0.85M de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. Se mezclaron las soluciones de metales y se dispersó en esta mezcla la arcilla tipo montmorillonita, a una razón de 0.06 g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 24 h a 40 °C, luego de lo cual se añadió una solución al 30% p/p de ácido ascórbico. La dispersión resultante se agitó durante 4h a 70 °C. Finalmente se filtró la arcilla por succión, se lavó con acetona y se secó en una estufa de vacío durante 2 h, a 85°C. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X y se comparó con la arcilla de partida sin modificar (ver Figura 22). Los difractogramas de la Figura 22 muestran desplazamiento del pico basal de la arcilla modificada, de 7.07° a 6.07° (2θ), lo que corresponde a una apertura de la distancia interlaminar de 0.2 Å como consecuencia de la intercalación de productos de reacción. El análisis químico de la arcilla revela un 8.72% de Ce y

2.74% de Fe.

Ejemplo 16: Síntesis e intercalación de óxido de cerio (IV) (ceria, CeO_2) y óxido de zirconio (ZrO_2) en arcillas de tipo montmorillonita, utilizando hidróxido de amonio como agente oxidante. Preparación de $\text{CeO}_2/\text{ZrO}_2$ -MMT.

Inicialmente se prepara una solución 0.6 M de $\text{CeCl}_3 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ y 0.4 M de $\text{ZrO}(\text{NO}_3)_2$, y se dispersó en esta solución la arcilla sin modificar, a una razón de 0.1g por ml de solución. La dispersión se agitó durante 6 h a T ambiente. Posteriormente se añadió NH_4OH , gota a gota, y bajo agitación constante, hasta alcanzar pH 9. Finalmente se filtró la arcilla por succión, se secó a 60 °C en un horno de convección durante 1h y luego a 120 °C durante 12 h. Por último la arcilla se calcina a 600 °C durante 4 h. La arcilla obtenida se caracterizó utilizando difracción de rayos-X (ver Figura 23). Los difractogramas de la Figura 23 muestran el cambio de fase físico por efecto del calentamiento a 600 °C, temperatura por encima de la cual las arcillas sufren deshidroxilación. Aparecen las reflexiones características del óxido mixto de cerio y zirconio entre 29 y 35 ° (2θ). El análisis químico de la arcilla resultante muestra un 48.15% de Ce y 7.54% de Zr.

Ejemplo 17: Preparación de composites de polietileno de alta densidad (HDPE) con 10% de arcillas Ce^0MMT (reducidas con ácido ascórbico, borohidruro de sodio y bisulfito de sodio que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno).

En la cámara de un plastógrafo previamente precalentada a 160°C se añadieron alternativamente 12.6 g de HDPE y 1.4 g de Ce^0MMT (se usaron las versiones reducidas con ácido ascórbico, borohidruro de sodio, y bisulfito de sodio), a una velocidad de mezclado de 5 rpm. Una vez añadido el material, se aumentó la cizalla a 100 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 moldeado en

compresión en una prensa hidráulica de platos calientes. Las planchas se enfriaron por inmersión en agua, se secan y se reservan en un desecador al vacío hasta su caracterización.

Ejemplo 18: Preparación de composites de polietiléntereftalato (PET) con 15% de Ce⁰MMT (reducida con ácido ascórbico), Ce⁰MMT (reducida con bisulfito de sodio) y Ce⁰-Fe(II)-MMT (reducida con ácido ascórbico) que evolucionan total o parcialmente a óxido de cerio por captación de oxígeno.

En la cámara de un plastógrafo previamente precalentada a 260 °C se añadieron alternativamente 12.75 g de HDPE y 2.25 g de arcilla de cerio, 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 moldeado en 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 secan y se reservan en un desecador al vacío hasta su caracterización.

Ejemplo 19: Capacidad antioxidante de CeO₂-MMT (oxidada con NH₄OH, con y sin calcinación), Ce⁰MMT (reducida con ácido ascórbico), Ce⁰MMT (reducida con bisulfito de sodio), Ce⁰MMT (reducida con borohidruro de sodio), Ce⁰-Fe(II)-MMT (reducida con ácido ascórbico) y CeO₂/ZrO₂-MMT .

El efecto antioxidante por contacto de las arcillas de cerio se determinó utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron en viales de vidrio de 3 ml, por triplicado, porciones de 30mg de cada arcilla. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05g/L de DPPH en metanol, cuya absorbancia a 517 nm de es de 1.2. Paralelamente se prepararon tres muestras controles sin arcilla que contenían 1mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad durante 24°C durante 24h. Seguidamente, se filtraron las muestras y

se les midió la absorbancia al sobrenadante a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH:

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

En la Figura 24 se observa que en todos los casos la inhibición de DPPH es superior al 50%, siendo particularmente alta (superior al 90%) en las arcillas Ce⁰MMT (reducida con ácido ascórbico) y la arcilla doble de hierro y cerio Ce⁰-Fe(II)MMT. Como una excepción, la arcilla CeO₂/ZrO₂-MMT mostró menor capacidad antioxidante, aunque no despreciable, del orden del 25%. Los resultados muestran que estas arcillas, en mayor o menor grado, son capaces de atrapar radicales libres, actividad que puede extenderse a los radicales libres del oxígeno. Por ende, estas arcillas tienen capacidad antioxidante.

Ejemplo 20: Capacidad secuestrante de oxígeno de Ce⁰MMT (reducida con ácido ascórbico), Ce⁰MMT (reducida con bisulfito de sodio), Ce⁰MMT (reducida con borohidruro de sodio), Ce⁰-Fe(II)-MMT (reducida con ácido ascórbico) y bisulfito/MMT.

Se pesaron 1.5 g de cada arcilla, por duplicado, en viales de 40 ml. Dentro de cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de humedad relativa en el interior, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo, con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Los tapones se dejaron en posición "cerrado" durante el ensayo. Los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno entre 1 y 60 días, utilizando un sensor de oxígeno. Los resultados de capacidad secuestrante (Figura 25) indican el siguiente orden de absorción de oxígeno por gramo de arcilla:

Ce⁰MMT (ácido ascórbico) > Ce⁰MMT (bisulfito de sodio) >> Ce⁰-Fe(II)MMT, Ce⁰ (borohidruro de sodio)

Los resultados muestran un efecto del agente utilizado para reducir el cerio,

siendo las arcillas tratadas con bisulfito y ácido ascórbico las más activas (de las que contienen Ce⁰).

Ejemplo 21: capacidad antioxidante de composites de HDPE y PET con arcillas de cerio.

El efecto antioxidante por contacto de los composites de HDPE y PET, descritos en los ejemplos 17 y 18, se determinó utilizando el método de descoloramiento del radical DPPH (2,2-difenil-1-picrilhidracilo). Para ello se pesaron en viales de vidrio de 3 ml, por triplicado, porciones de 30mg de cada film. Se añadió en cada tubo 1 mL de una solución stock 0.05g/L de DPPH en metanol, cuya absorbancia a 517 nm de es de 1.2. Paralelamente se prepararon tres muestras controles sin film que contenían 1mL de DPPH. Las muestras y los controles se dejaron incubar en la oscuridad durante 24°C durante 24h. Seguidamente, se midió la absorbancia a 517 nm. Los resultados se expresan en % de inhibición del DPPH:

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

La Figura 26 muestra que los composites de PET+15% Ce⁰-Fe(II)MMT y HDPE+15% Ce⁰MMT (ácido ascórbico) exhiben capacidad superior para captar radicales libres (inhibición de DPPH > 75%), comparativamente con los composites de PET y HDPE con Ce⁰MMT (reducida con NaBH₄ y bisulfito de sodio), que exhiben capacidad captadora de radicales libres media (inhibición entre 25 y 47%). Estos resultados demuestran que los composites preparados a partir de PET y HDPE (materiales utilizados en envasado de alimentos) con arcillas en base Ce⁰ pueden tener la capacidad de captar radicales libres procedentes del oxígeno, condición que puede resultar ventajosa para la extensión de la vida útil de los alimentos al retrasar los procesos de oxidación.

Ejemplo 22: Capacidad secuestrante de oxígeno de los composites de HDPE y PET con arcillas de cerio, descritos en los ejemplos 17 y 18.

Se pesaron 1.5 g de cada film, por duplicado, en viales de 40 ml. Dentro de cada vial se colocó una celda con 1 ml de agua para asegurar 100% de humedad relativa en el interior, y cada vial se cerró con un tapón tipo semáforo, con interruptor abierto-cerrado y entrada de aguja. Los tapones se dejaron en posición "cerrado" durante el ensayo. Los viales se colocaron en un espacio climatizado a 25 °C, bajo luz artificial constante. Se midió el contenido de oxígeno entre 1 y 60 días, utilizando un sensor de oxígeno. Los resultados de capacidad secuestrante se muestran en la Figura 27.

La gráfica de volumen de oxígeno consumido/g arcilla vs. tiempo indica que el composite de PET con Ce^oMMT (reducida con bisulfito) consume hasta 0.8ml en 60d. Comparativamente con el PET, el composite de HDPE con la arcilla de cerio una cuarta parte de oxígeno, lo que puede traducirse en un efecto de la matriz polimérica.

Los resultados indican que los composites de PET y HDPE aditivados con las arcillas Ce^o tienen capacidad para absorber oxígeno, propiedad que puede resultar beneficiosa en la extensión de la vida útil de alimentos envasados susceptibles a la oxidación.

REIVINDICACIONES

1. Nanoarcillas que comprenden óxidos metálicos intercalados en su estructura.
2. Nanoarcillas según la reivindicación 1, que se seleccionan del grupo formado por silicatos laminares y/o hidróxidos dobles laminares.
3. Nanoarcillas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 ó 2, donde 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 previa orgánica y/o inorgánica.
4. Nanoarcillas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los metales que forman los óxidos, se seleccionan de entre los grupos del III al XII de la tabla periódica, y de entre el magnesio, el calcio, el aluminio y el cerio.
5. Nanoarcillas, según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde además comprenden aditivos modificantes que se incorporan a la estructura de las mismas provocando una modificación superficial.
6. Nanoarcillas, según la reivindicación 5, donde los aditivos modificantes se seleccionan del grupo formado por:
 - a) precursores expansores;
 - b) agentes compatibilizadores;
 - c) sustancias funcionalizantes; o
 - d) cualquier combinación de las mismas:
7. Nanoarcillas, según la reivindicación 6, donde los precursores de tipo

expansor se seleccionan del grupo formado por: DMSO, polióxido de etileno, sales metálicas, NMF, alcoholes, acetatos, hidracina hidratada, agua, hidracina anhidra, carboximetil almidón, acetamida, almidón, DMSO+metanol, hidroxietilalmidón, ácido hexanoico, hidroxipropilalmidón, acrilamidas, adonitol, glucosa, archilamida, ácido salicílico, caprolactama, ácido glicólico, ácido tánico, ácido maléico, anhídrido maléico, ácido láctico, ácido adípico ácido acético, acetaldehído, sorbitano, ácido butírico, tetrafluoroetileno, clorotrifluoroetileno, vinilpirrolidona, hexametileno, versatato de vinilo o cualquier combinación de los mismos.

8. Nanoarcillas, según cualquiera de las reivindicaciones 6 ó 7, donde los precursores expansores se seleccionan del grupo formado por DMSO, alcoholes, acetatos, o agua o mezcla de los mismos, y sales metálicas, seleccionadas del grupo formado por plata, cobre, hierro, titanio, cerio, zinc, níquel, paladio, calcio, manganeso, manganeso o cobalto.

9. Nanoarcillas, según cualquiera de las reivindicaciones 7 u 8, donde los alcoholes se seleccionan del grupo formado por: sorbitol, dibencilidensorbitol, etilen glicol, polipropilenglicol, propilenglicol, isopropanol, metanol, etanol, trietilenglicol, tetraetilenglicol, glicerol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, polietilen glicol $M_w=1000$, polietilen glicol $M_w=3400$, pipropilenglicol o pietilenglicol.

10. Nanoarcillas, según la reivindicación 6, donde los agentes compatibilizadores se seleccionan del grupo formado por:

- PVOH, EVOH y derivados de la misma familia;
- biopolímeros;
- materiales bioactivos de uso biomédico;
- fosfatos de sales orgánicas y sales de fosfonio como las sales fosfinas;
- antioxidantes naturales o sintéticos;
- sales de amonio cuaternario;
- ésteres de polietilenglicol con ácidos alifáticos monocarboxílicos (C6-C22) y

sus sulfatos de amonio y sodio;

- ácido perfluorooctanoico y su sal de amonio;
- quitosano y sus derivados;
- sales de metales;
- otras partículas o nanopartículas con propiedades antimicrobianas, antioxidantes o secuestradoras de oxígeno tales como micro y nanopartículas de compuestos metálicos;
- y/o cualquier combinación de todos los anteriores.

11. Nanoarcillas, según la reivindicación 10, donde las sales de amonio cuaternario se seleccionan del grupo formado por el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, el cloruro de N-metacrililoiloxietil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio y el cloruro de bis(2-hidroxietil)-2-hidroxiopropil-3-(dodeciloxi) metilamonio y los cloruros de mono- y di-alquil amonio y más preferentemente cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio.

12. Nanoarcillas, según la reivindicación 6, donde las sustancias funcionalizantes se seleccionan del grupo formado por:

- etanol, o etileno,
- aceites esenciales, preferiblemente timol, carvacrol, derivados de la canela, alil isocianato, linalol o mezclas de los mismos;
- péptidos antimicrobianos de reducido tamaño naturales, preferiblemente bacteriocinas u obtenidos por modificación genética, preferiblemente nisinas, enterocinas, lactocinas o lisozima;
- antioxidantes naturales o sintéticos, preferiblemente polifenoles, tales como, resveratrol o flavonoides, extractos vegetales tales como eugenol o extractos de romero y vitaminas, preferiblemente tocoferoles y tocotrienoles o ácido ascórbico/vitamina C;
- sustancias con capacidad bioactiva, terapéutica o farmacológica seleccionados del grupo formado por fármacos que requieran de liberación controlada, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos, probióticos, prebióticos y simbióticos;

- sales metálicas orgánicas e inorgánicas y/o óxidos y/o partículas metálicas, preferiblemente de plata, cobre, cerio, zinc, magnesio, estaño, hierro, titanio, zirconio, níquel o cobalto, o cualquier combinación de los anteriores.

13. Materiales nanocompuestos que comprenden las nanoarcillas según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12 y una matriz de tipo plástica o polimérica o una matriz de tipo cerámica.

14. Los materiales nanocompuestos según la reivindicación 13, donde las matrices plásticas o poliméricas se seleccionan del grupo formado por matrices:

- termoplásticas,
- termoestables
- elastómeros
- biopolímeros

15. Los materiales nanocompuestos según la reivindicación 14, donde las matrices termoplásticas, termoestables y las de elastómeros se seleccionan de la siguiente lista: 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, PVDF, PVA, PVOH, EVOH, PVC o PVDC.

16. Los materiales nanocompuestos según la reivindicación 14, donde los biopolímeros se seleccionan del grupo formado por proteínas, polisacáridos, lípidos y biopoliésteres o cualquier combinación de los mismos.

17. Los materiales nanocompuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 16, donde la matriz plástica está en una proporción en peso con respecto

al total del material nanocompuesto, del 5% hasta 99,99% ambos valores inclusive, preferiblemente en una proporción del 20% hasta 99,99% ambos valores inclusive, y de manera aún más preferida del 90% hasta el 99,99% ambos valores inclusive.

18. Los materiales nanocompuestos según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 17, donde en las matrices plásticas, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,01% hasta un 95% ambos valores inclusive, respecto del total del material nanocompuesto, preferiblemente desde un 0,01% hasta un 80% ambos valores inclusive y más preferiblemente desde 0,01 hasta un 10% ambos valores inclusive.

19. Los materiales nanocompuestos, según la reivindicación 13, donde las matrices cerámicas comprenden:

- agua,
- arcillas
- desfloculantes,
- feldespatos, y
- arenas feldespáticas.

20. Los materiales nanocompuestos, según la reivindicación 19, donde las matrices cerámicas además comprenden:

- caolín,
- carbonatos y
- circonio.

21. Los materiales nanocompuestos, según la reivindicación 13, donde las matrices cerámicas comprenden:

- caolín o una arcilla caolinítica (5%) o montmorillonítica (1%),
- feldespatos,
- fritas:
- sílice y

- arenas de sílice.

22. Los materiales nanocompuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 19 a 21, donde la matriz cerámica está en una proporción en peso con respecto al total del material del 5% hasta 99,99%, ambos valores inclusive, preferiblemente del 20% hasta 99,99% ambos valores inclusive, y más preferiblemente del 65% hasta el 99,99% ambos valores inclusive.

23. Los materiales nanocompuestos, según cualquiera de las reivindicaciones 19 ó 20, donde en las matrices cerámicas, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,01 hasta un 95%, ambos valores inclusive, en peso con respecto al total del material nanocompuesto, preferiblemente entre un 0,01% y un 80%, ambos valores inclusive, y más preferiblemente desde un 0,01 a un 35%, ambos valores inclusive.

24. Los materiales nanocompuestos, según la reivindicación 21, donde en las matrices cerámicas, las nanoarcillas están en una proporción desde un 0,01% hasta un 50% en peso, ambos valores inclusive, con respecto al total del material nanocompuesto, preferiblemente desde un 0,01% hasta un 20%, ambos valores inclusive, y más preferiblemente desde un 0,01 hasta un 15%, ambos valores inclusive.

25. Los materiales nanocompuestos según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 24, donde las matrices del material nanocompuesto, además comprenden aditivos con propiedades de barrera a la radiación electromagnética y de resistencia al fuego y otras sustancias con propiedades pasivas, catalíticas, activas o bioactivas adicionales a las nanoarcillas, seleccionadas del grupo formado por:

- metales,
- sales de metales
- óxidos de metales con:

- propiedades antimicrobianas como el óxido de zinc,
- secuestradores de oxígeno como el dióxido de cerio,
- propiedades fotocatalíticas como el dióxido de titanio,
- propiedades antiabrasivas como el dióxido de zirconio;
- sustancias de bajo peso molecular que tienen carácter activo o bioactivo seleccionadas entre etanol, o etileno, o del tipo aceites esenciales o péptidos antimicrobianos de reducido tamaño naturales u obtenidos por modificación genética,
- sales de amonio cuaternario tales como el bromuro de hexadeciltrimetilamonio, el cloruro de N-metacrilóxi-etil-N,N-dimetil-N-carboximetilamonio y el cloruro de bis(2-hidroxietil)-2-hidroxipropil-3-(dodeciloxi) metilamonio y los cloruros de mono- y di-alquil amonio y más preferentemente cloruro de di(sebo hidrogenado)dimetilamonio;
- antioxidantes naturales o sintéticos,
- sustancias con capacidad bioactiva, terapéutica o farmacológica seleccionados del grupo formado por fármacos que requieran de liberación controlada, enzimas, compuestos de calcio biodisponibles, aceites marinos, probióticos, prebióticos y simbióticos; o
- cualquier combinación de los mismos.

26. Un artículo polimérico o cerámico que comprende el material nanocompuesto según cualquiera de las reivindicaciones 13 a 25.

27. Uso de las nanoarcillas de las reivindicaciones 1 a 12, para la fabricación de materiales nanocompuestos.

28. Uso de los materiales nanocompuestos de las reivindicaciones 13 a 25, para la fabricación de artículos poliméricos o cerámicos.

29. Uso de los artículos poliméricos o cerámicos de la reivindicación 26, en el sector farmacéutico, de alimentación, automoción, electrónico, construcción preferiblemente como envases, recubrimientos plásticos, pinturas, piezas y

accesorios plásticos, superficies cerámicas, recubrimientos, esmaltes, encimeras, baldosas y piezas porcelánicas de baño y cocina.

30. Procedimiento de síntesis de las nanoarcillas de las reivindicaciones 1 a 12, 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 del producto resultante en la etapa a), 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 por debajo de 25 micras y más preferiblemente por debajo de 7 micras en el denominado D90;

c) obtención de finos laminares tras las etapa b), 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;

d) adición a las estructuras laminares de la etapa c) en al menos un paso, de precursores del tipo expansores de la reivindicación 7;

e) adición de precursores de los óxidos a intercalar en las nanoarcillas;

f) formulación de óxidos mediante aplicación total o parcial, de un tratamiento físico o químico mediante procesos sol-gel, precipitación química o hidrólisis mediante la adición de ácidos, bases, sustancias oxidantes o disolventes, reducción seguida de oxidación total o parcial, precipitación hidrotérmica, electrodeposición, recocido a altas temperaturas (100-1200°C), radiación UV, radiación infrarroja y/o radiación microondas.

31. El procedimiento, según la reivindicación 30, donde los precursores de la etapa e), se seleccionan del grupo formado por alcóxidos de metales o sales orgánicas y/o inorgánicas de metales tales como plata, cobre, hierro, cerio, cobalto, estaño, magnesio, paladio, manganeso, titanio, níquel, zirconio, zinc u otros metales, de manera más preferida los metales son titanio, cerio, zinc y zirconio.

32. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 30 ó 31, donde opcionalmente tras la etapa b) se pueden llevar a cabo las siguientes etapas opcionales:

i) eliminación de la materia orgánica mediante técnicas de decantación, recogida de sobrenadante o por reacción química con sustancias oxidantes tales como peróxidos; y/o

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

33. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 30 a 32, donde opcionalmente, se lleva a cabo una etapa iii) de secado de los expansores de la etapa d), previo lavado o no con agua o alcoholes.

34. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 30 a 33, donde opcionalmente tras la etapa f) de formulación de óxidos, se lleva a cabo una etapa iv) de adición de sustancias funcionalizadoras que tienen carácter activo o bioactivo o catalizador de la actividad de los óxidos metálicos al objeto de que bien se intercalen y se queden fijados o bien se liberen de forma controlada dando lugar a compuestos con capacidad catalítica, activa o bioactiva.

35. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 30 a 34, donde opcionalmente tras cualquiera de las etapas d) o f) o iv), se lleva a cabo una etapa opcional v) de intercalación en base acuosa o con solventes polares, de agentes compatibilizadores o intercalantes seleccionados entre sustancias metálicas, inorgánicas, orgánicas o híbridas en la estructura laminar.

36. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 30 a 35, donde de manera opcional se adicionan agentes desfloculantes para facilitar el procesado, tales como polifosfatos y/o acrilatos.

37. Procedimiento para la fabricación de los materiales nanocompuestos de las reivindicaciones 13 a 25, que comprende la adición de las nanoarcillas en estado sólido o líquido de las reivindicaciones 1 a 12 a una matriz plástica o polimérica o a una matriz cerámica.

38. El procedimiento según la reivindicación 37, donde opcionalmente se lleva a cabo una etapa vii) en la cual se adicionan sobre la matriz que contiene los nanoarcillas activas con los óxidos metálicos intercalados, cualquier tipo de sustancia activa y/o bioactiva, seleccionada del grupo formado por sales metálicas orgánicas e inorgánicas activas, preferiblemente de plata, hierro, cobre, titanio, zinc, cerio, magnesio, estaño, níquel o cobalto, sustancias antioxidantes naturales o sintéticas.

39. El procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 37 ó 38, donde de manera opcional cuando el material nanocompuesto está reforzado con nanoarcillas que contienen sales de metales tales como zinc, plata, titanio, cerio, estaño, magnesio, zirconio, hierro, molibdeno, cobalto u otros metales con propiedades activas o pasivas, se aplica, tanto si se ha hecho antes como si no, un tratamiento físico o químico para cambiar el estado de oxidación, total o parcialmente, del centro metálico intercalado en la matriz plástica o cerámica bien antes, durante o después de conformarse.

40. El procedimiento, según la reivindicación 39, donde los tratamientos físicos o químicos para cambiar el estado de oxidación, total o parcialmente, del centro metálico intercalado en la matriz plástica o cerámica bien antes, durante o después de conformarse se seleccionan del grupo formado por: recocido a temperaturas de entre 100 y 1200°C, radiación UV, radiación infrarroja, radiación microondas y/o tratamiento químico con ácidos, bases, agentes oxidantes, reductores o disolventes.

41. Procedimiento para la fabricación del artículo polimérico de la reivindicación 26, que comprende la adición de las nanoarcillas de las reivindicaciones 1 a 12, durante una cualquiera de las etapas de procesado de una matriz polimérica o plástica o de una matriz cerámica.

42. El procedimiento según la reivindicación 41, donde el procesado 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, mezclados internos ultrasonidos, coextrusión, co-inyección y cualquier combinación de los mismos.

43. El procedimiento según la reivindicación 41, donde de manera opcional, se lleva a cabo una precipitación del:

- conjunto nanoarcillas y modificantes por evaporación, para obtener un polvo del nanoaditivo; y/o
- 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.

44. El procedimiento según la reivindicación 41, donde en las matrices cerámicas, se añaden sales metálicas orgánicas y/o inorgánicas con propiedades activas o pasivas o catalíticas aceleradoras de la actividad opcionalmente junto con otras sustancias activas o bioactivas en cualquiera de las etapas de la fabricación o procesado de los artículos cerámicos, preferiblemente se añaden durante la modificación de los polvos antes de la atomización.

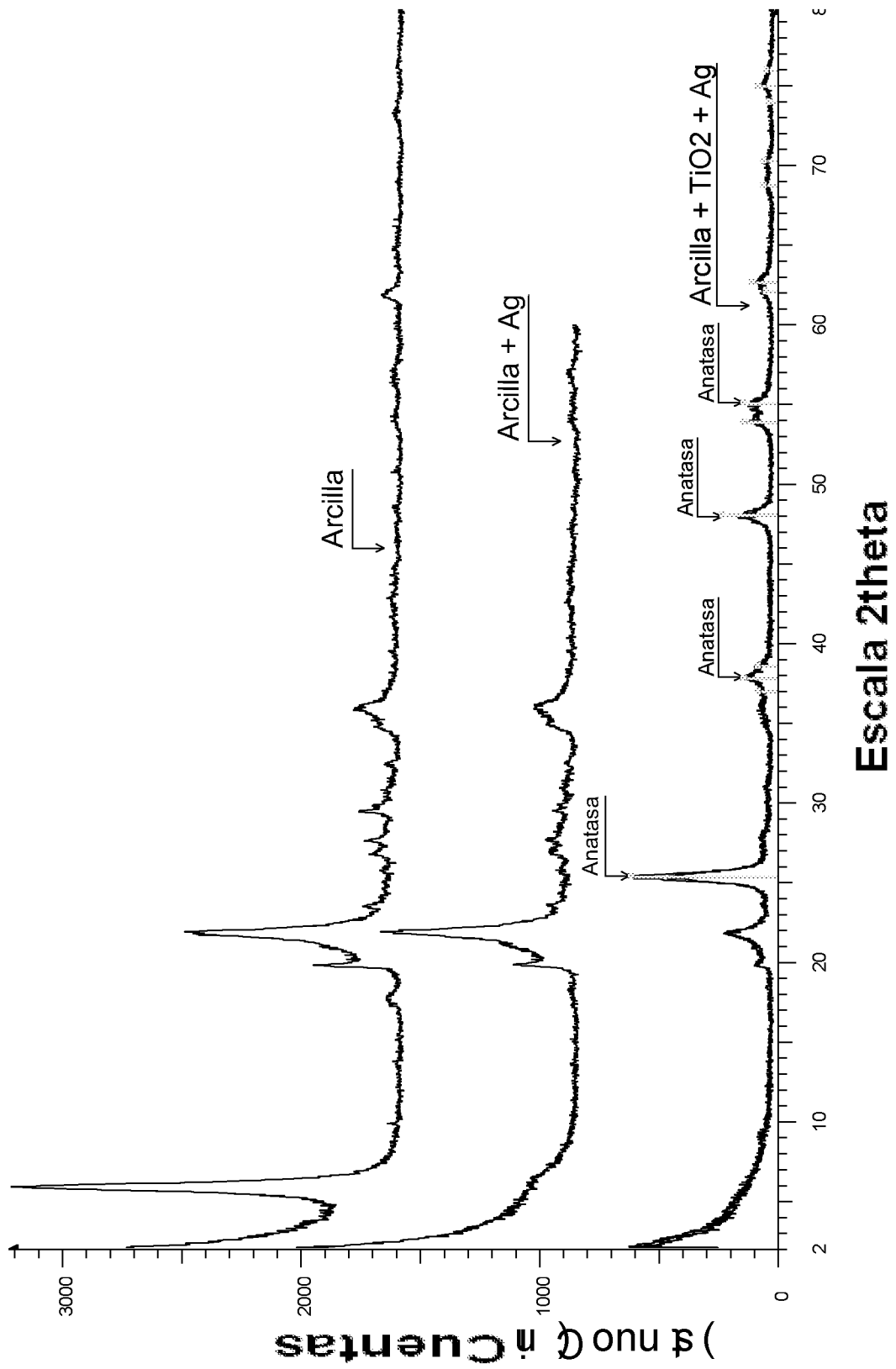


Fig 1

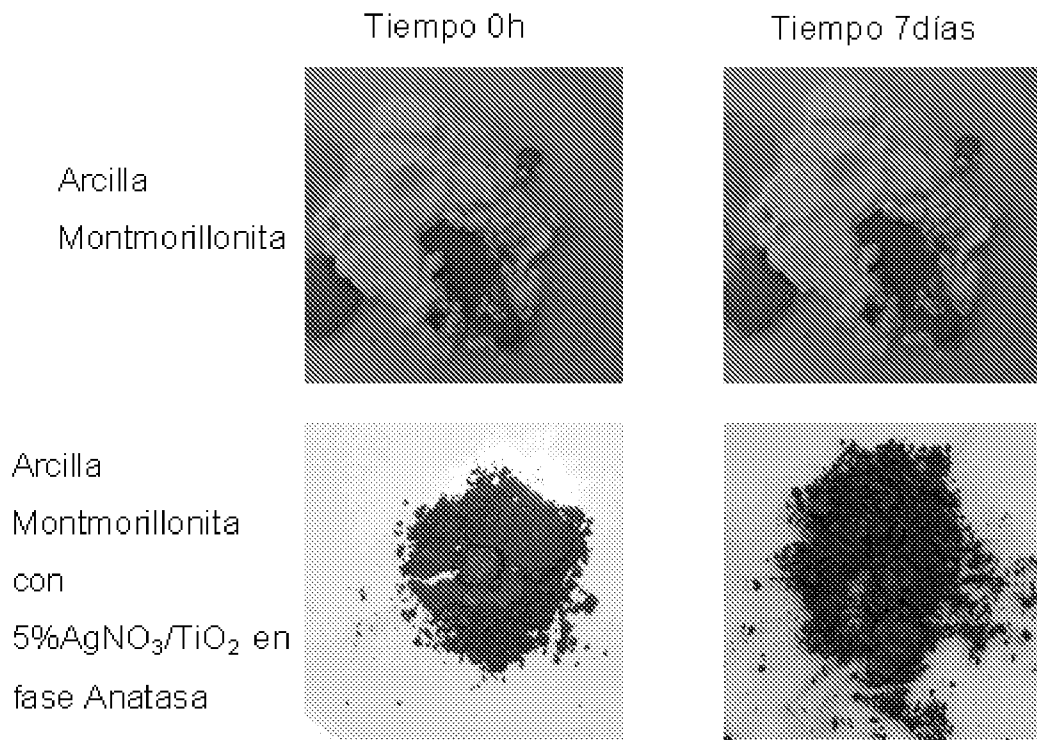


Fig 2

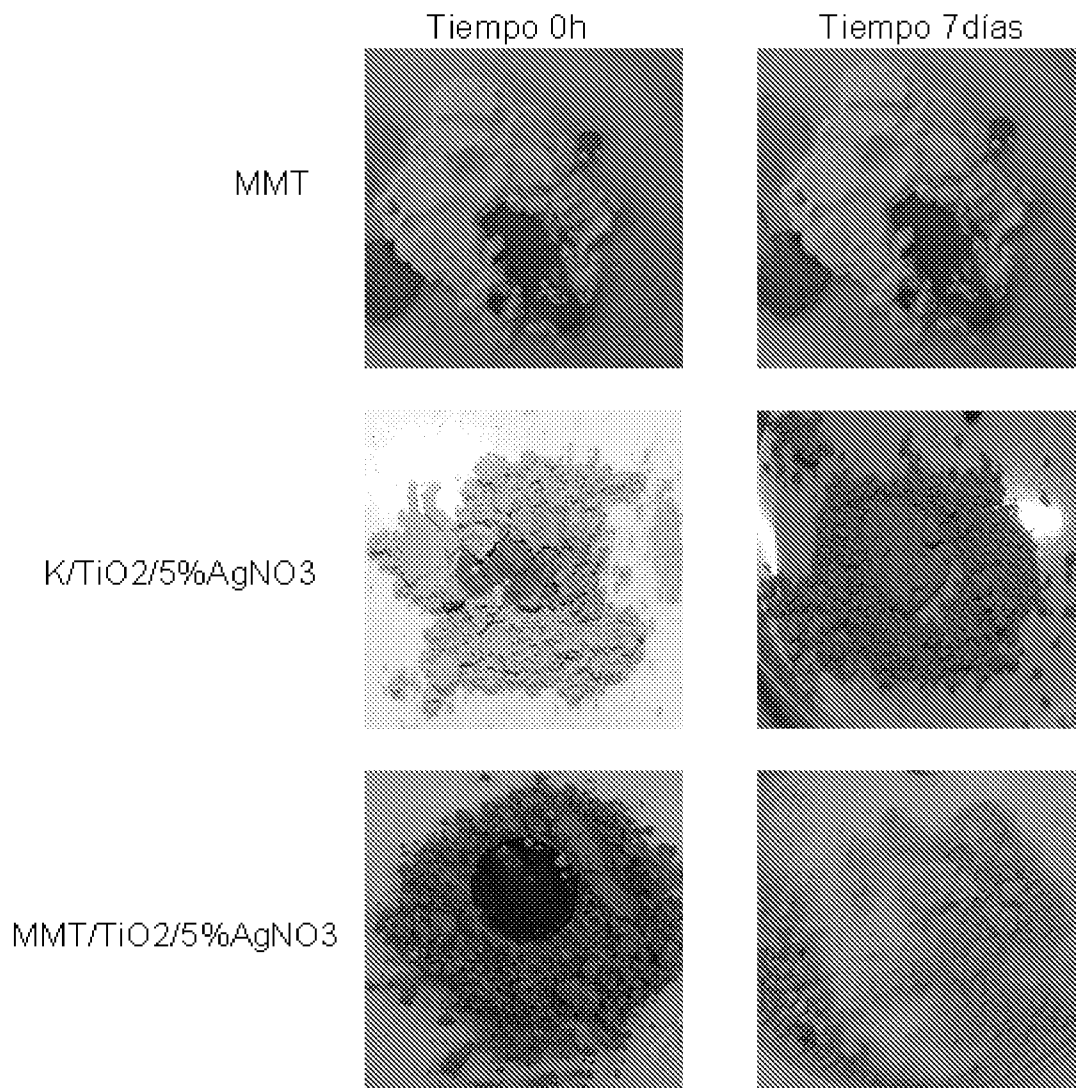


Fig 3

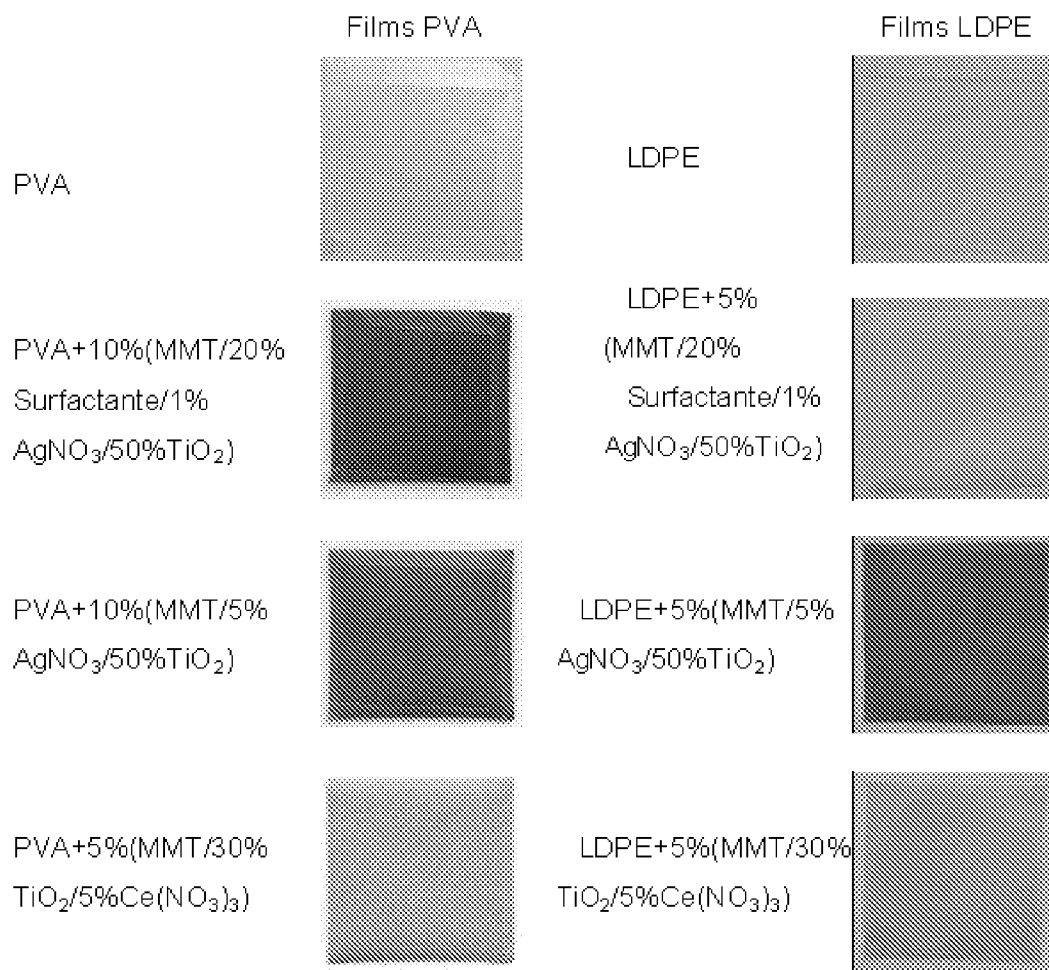


Fig 4

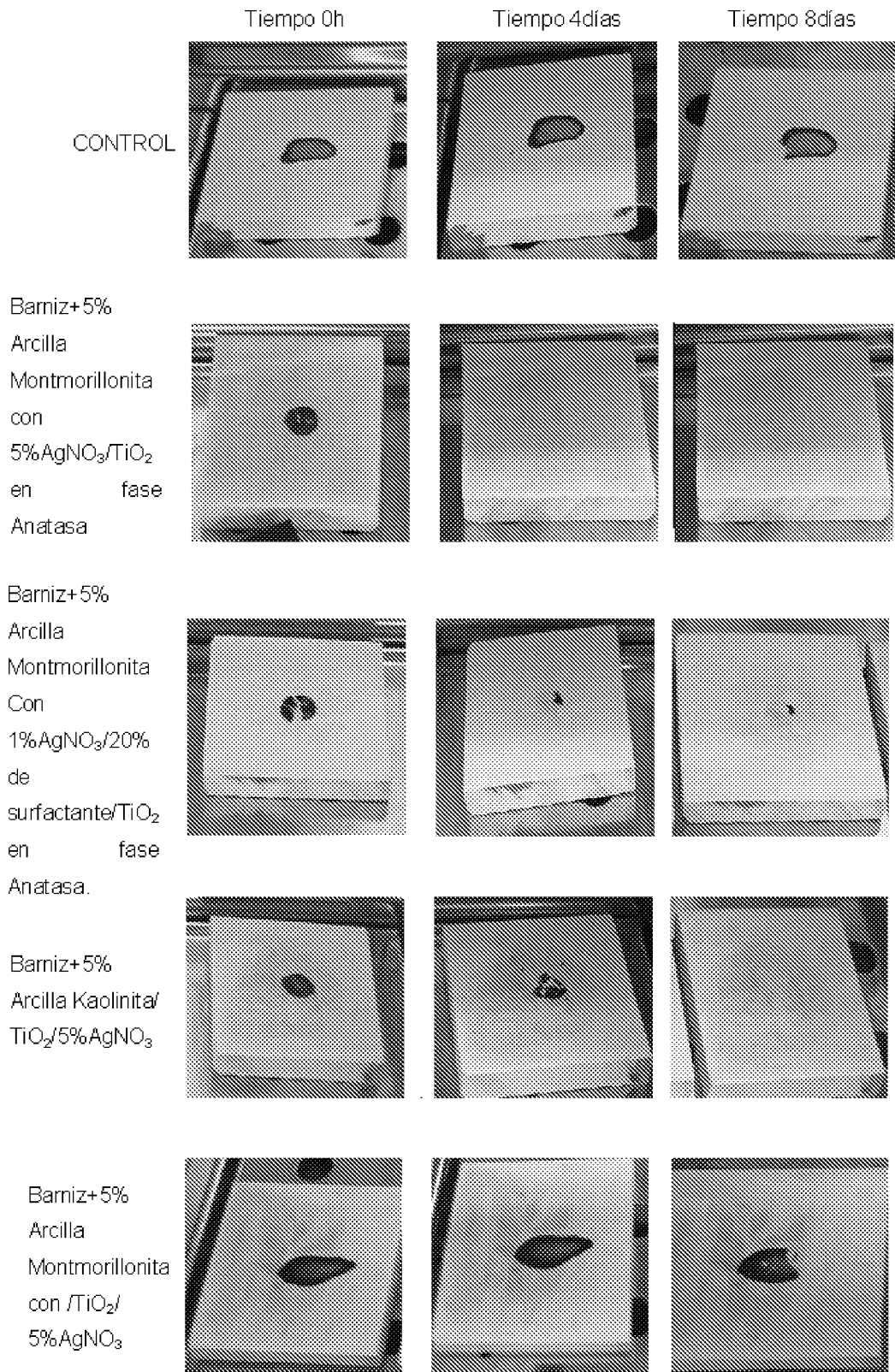


Fig 5

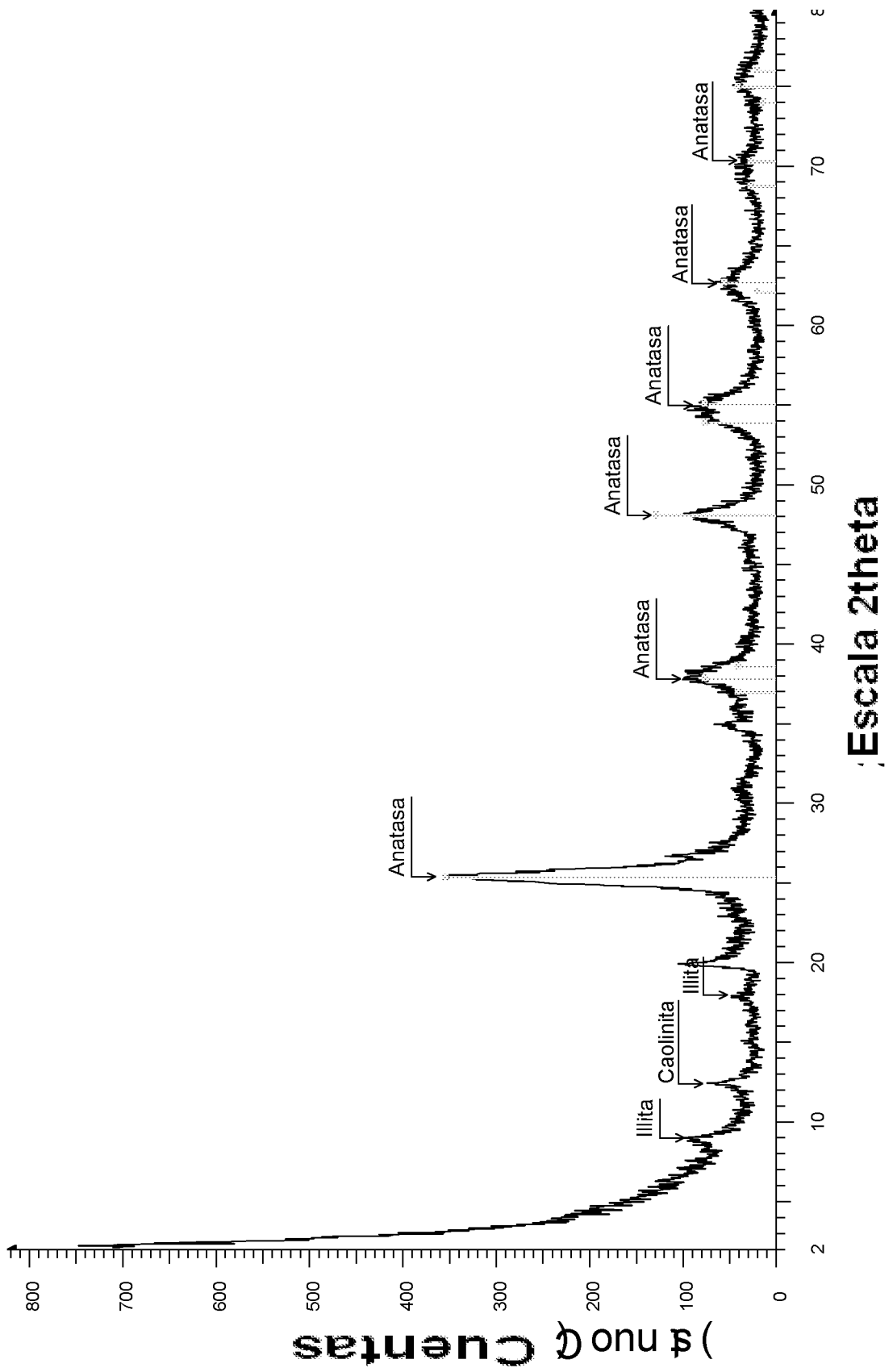


Fig 6

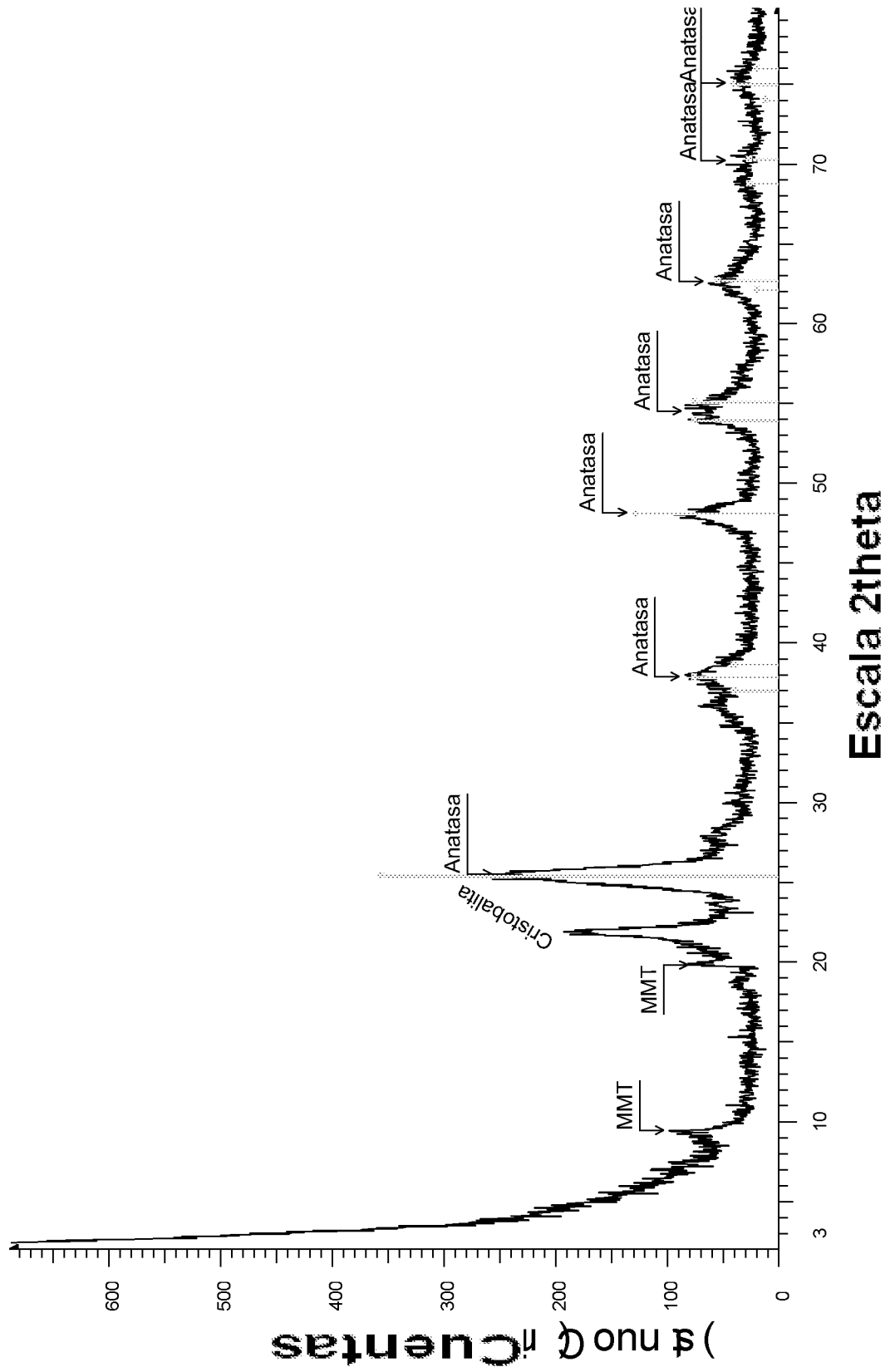


Fig 7

8/23

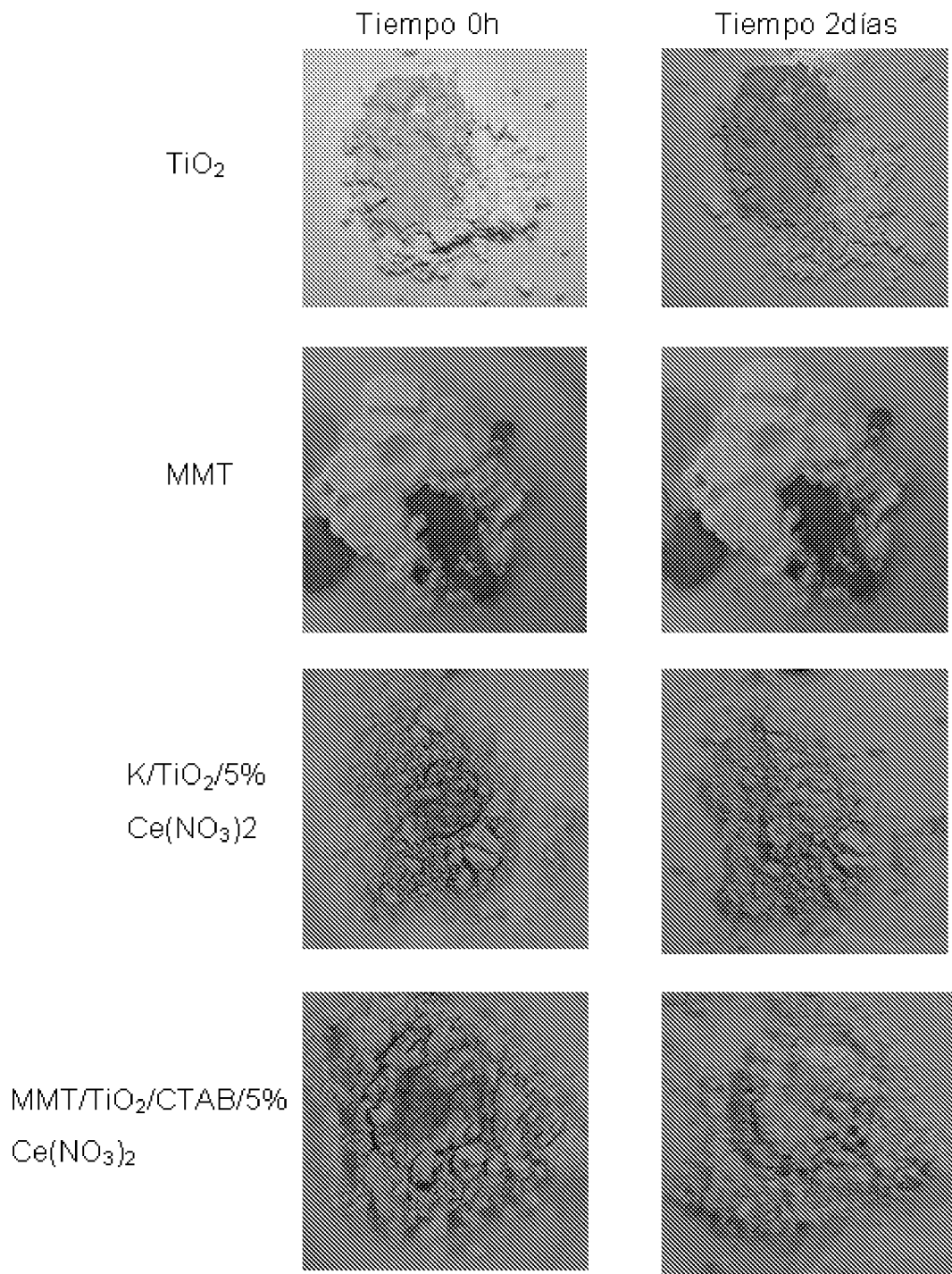


Fig 8

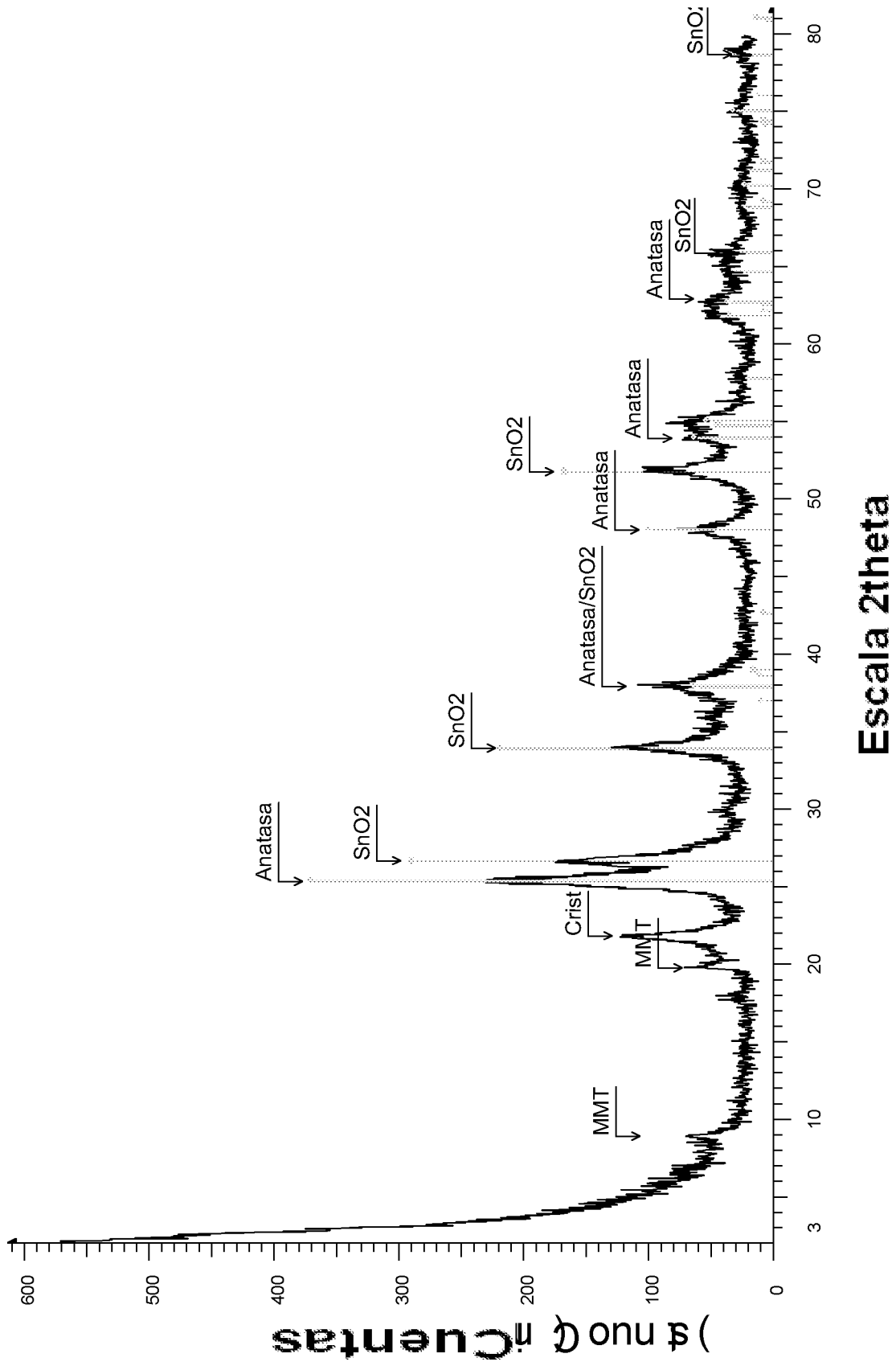


Fig 9

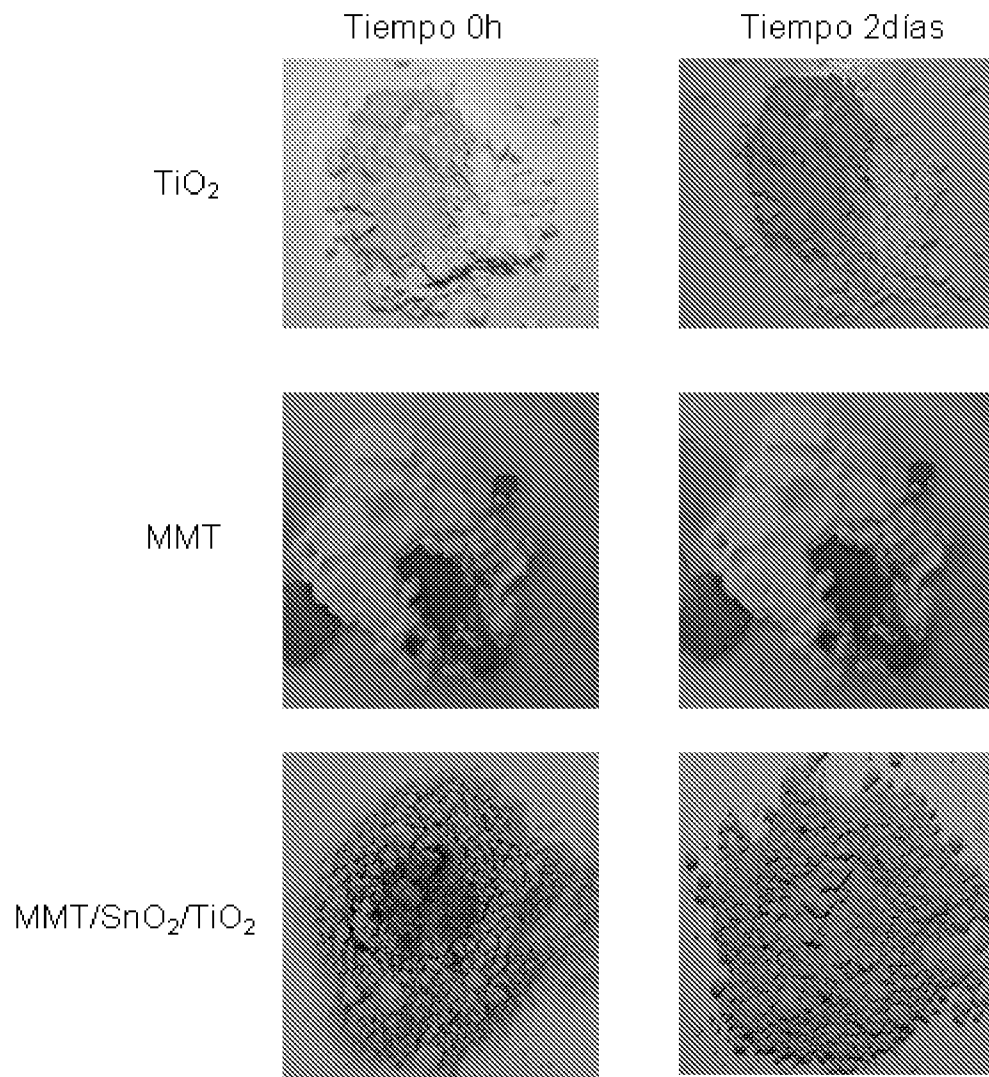


Fig 10

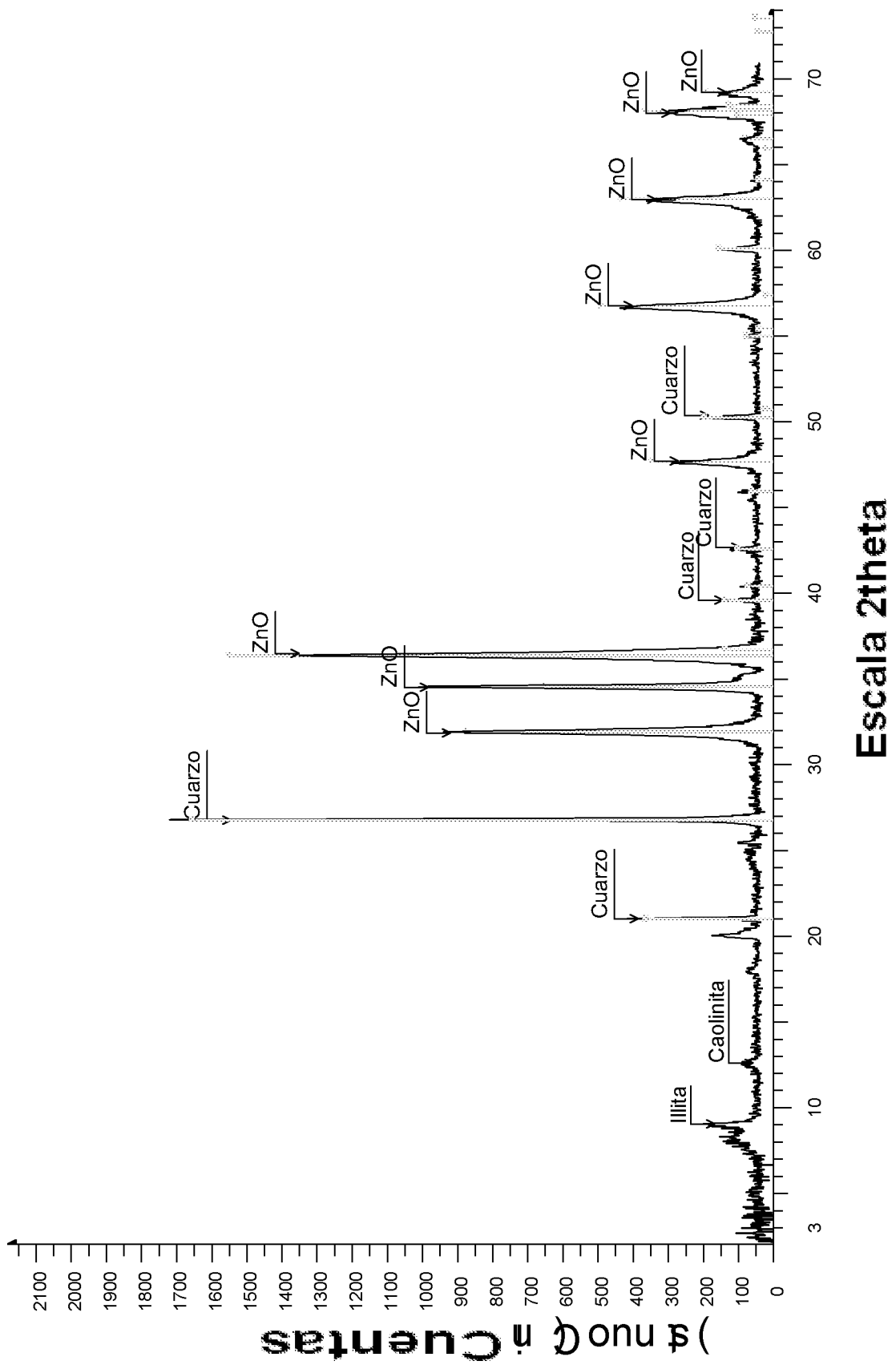


Fig 11

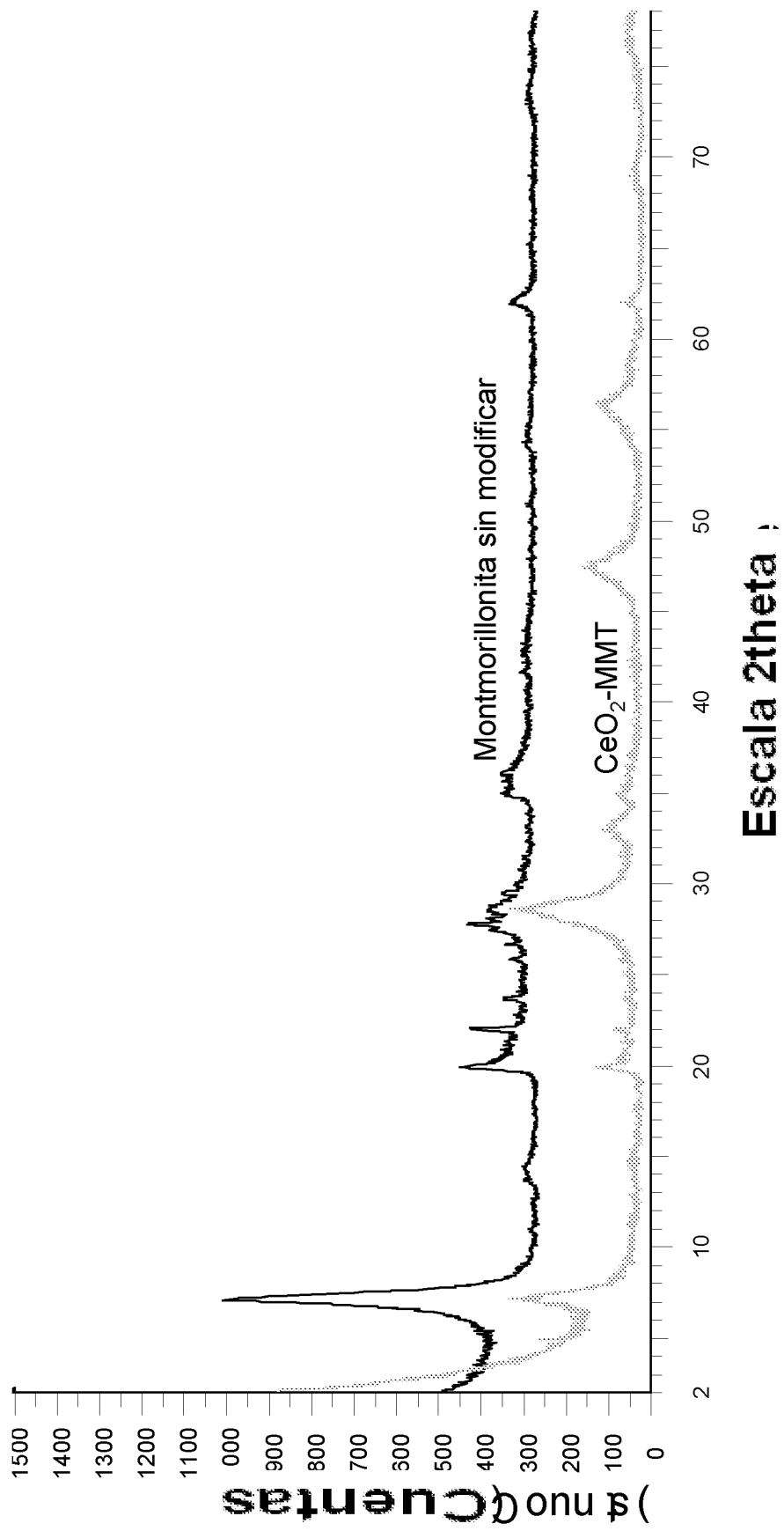


Fig 12

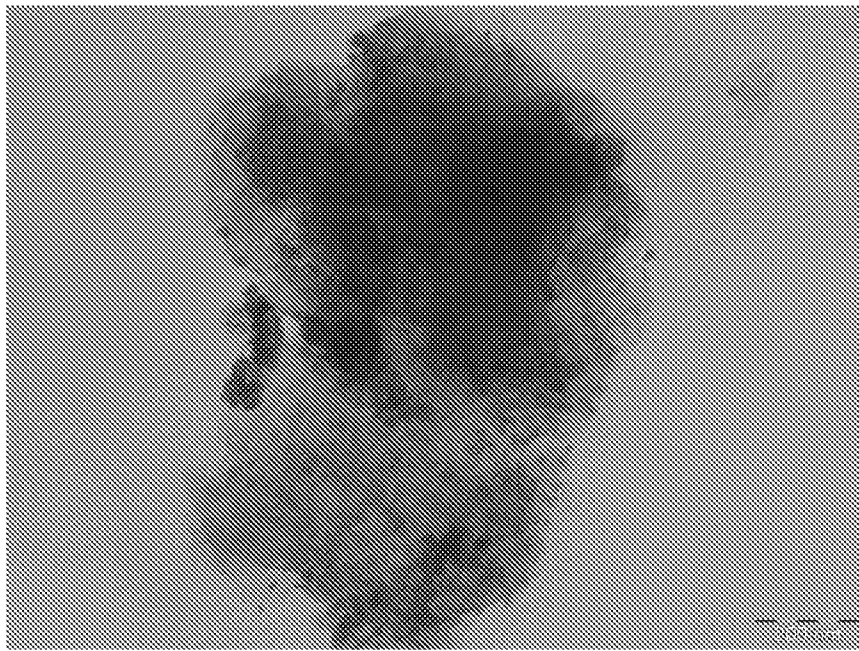


Fig 13

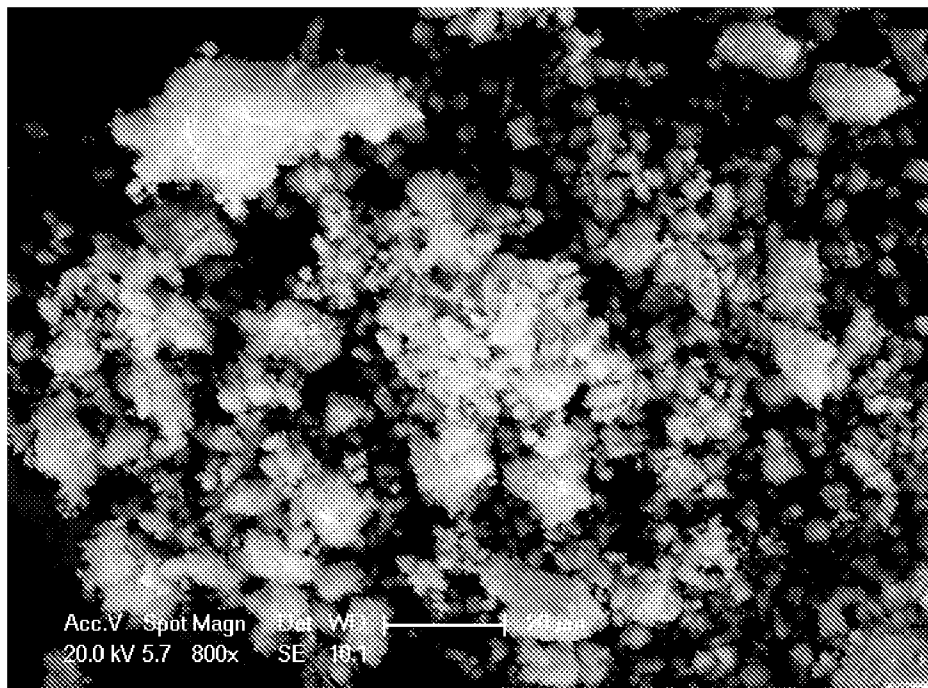


Fig 14

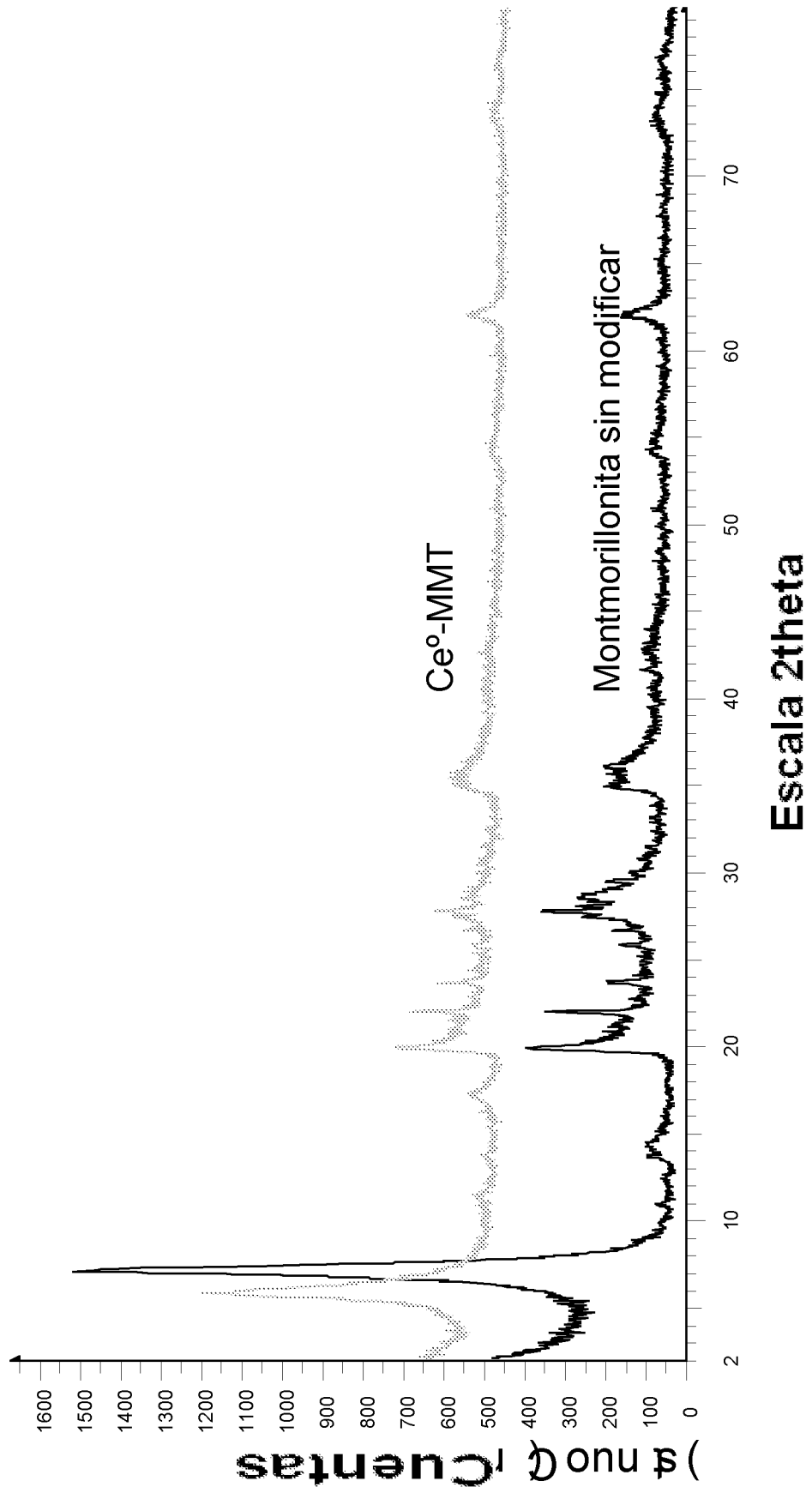


Fig 15

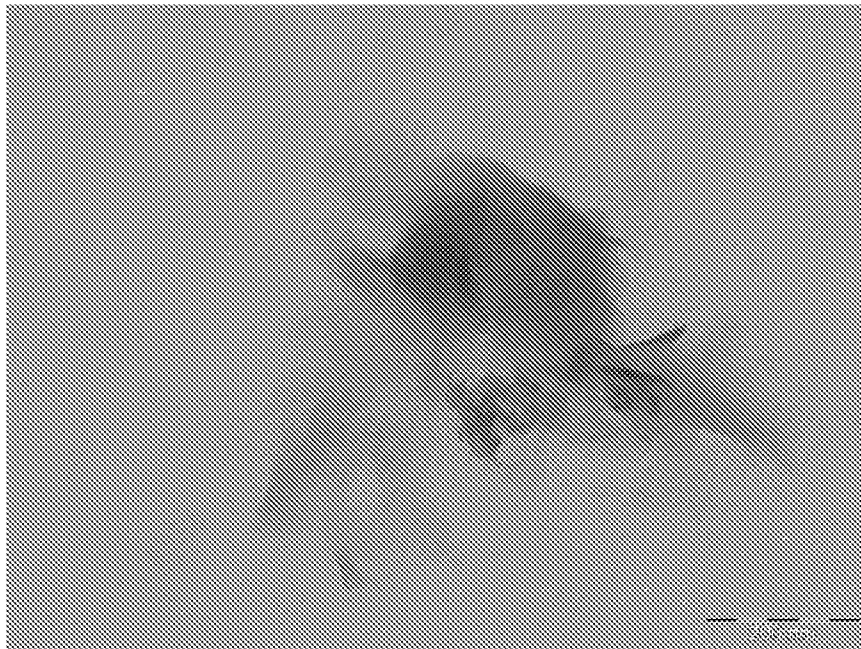


Fig 16

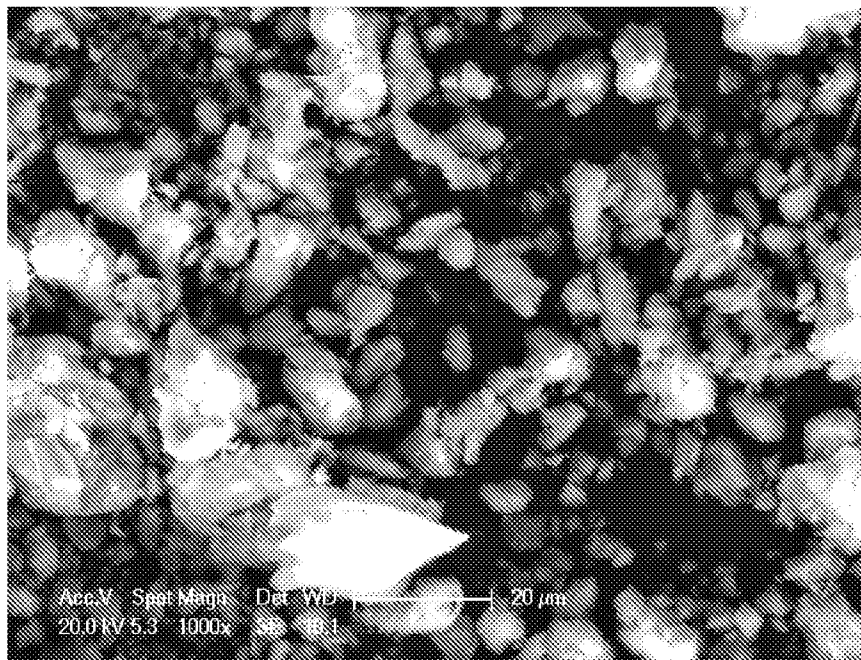


Fig 17

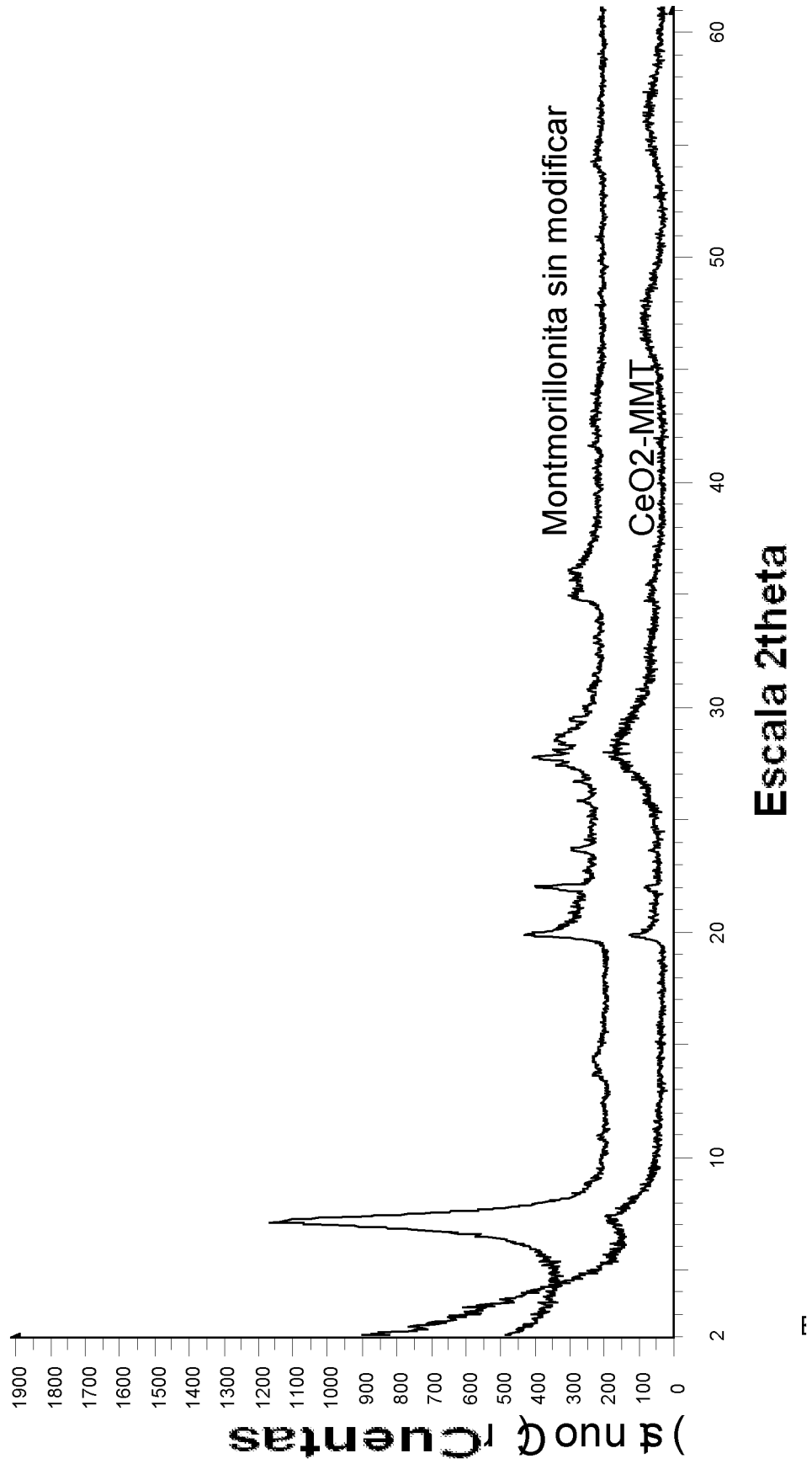


Fig 18

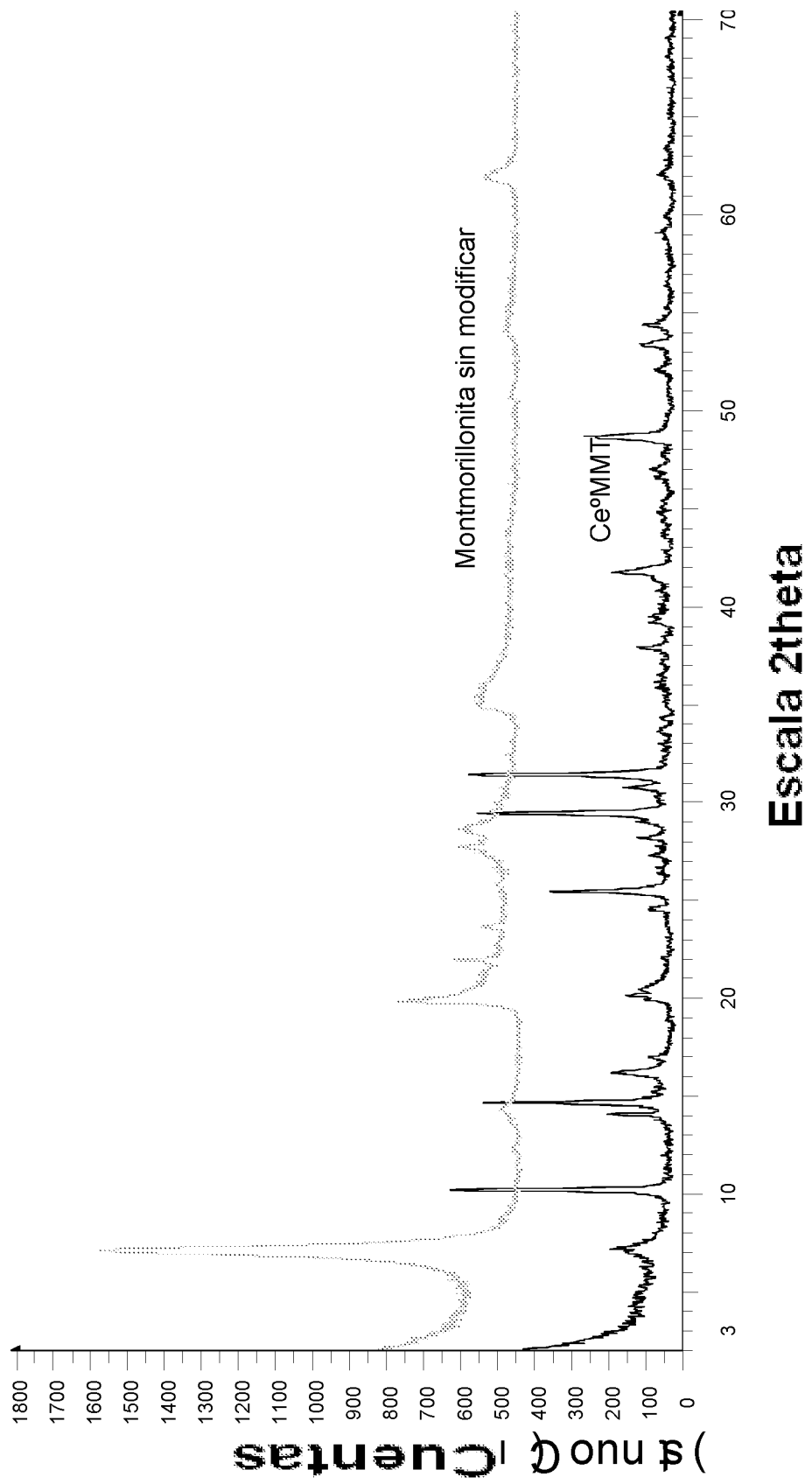


Fig 19

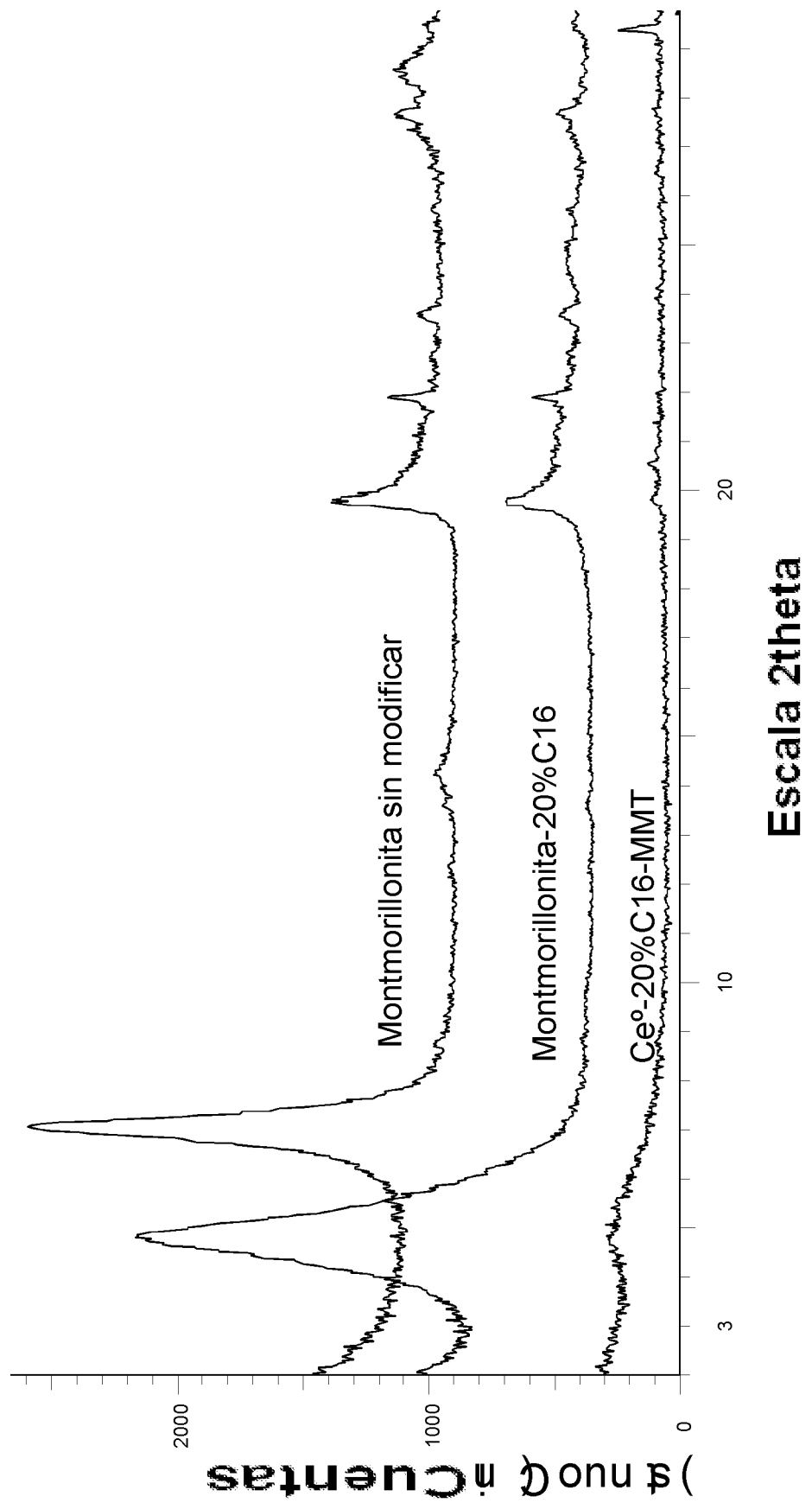


Fig 20

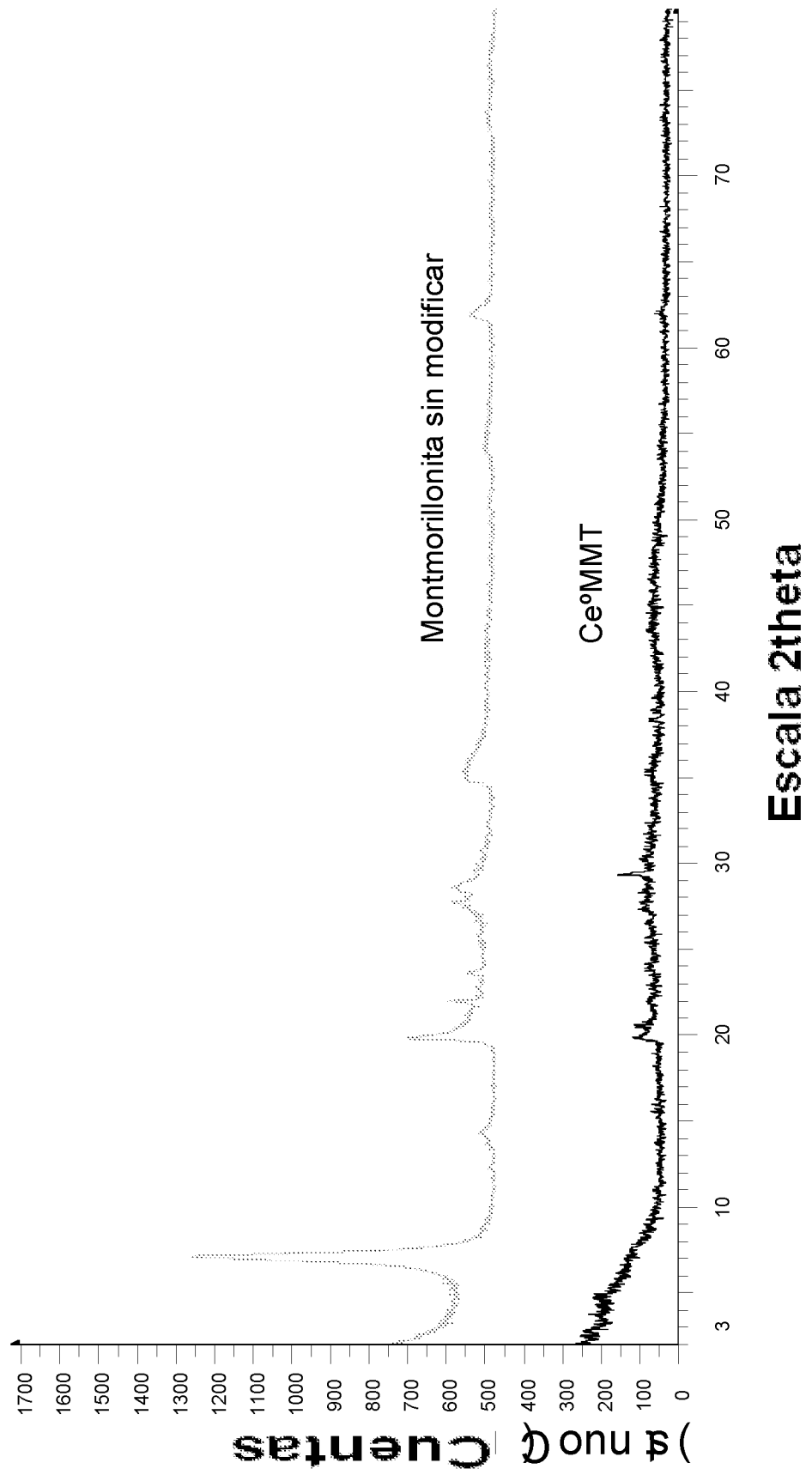


Fig 21

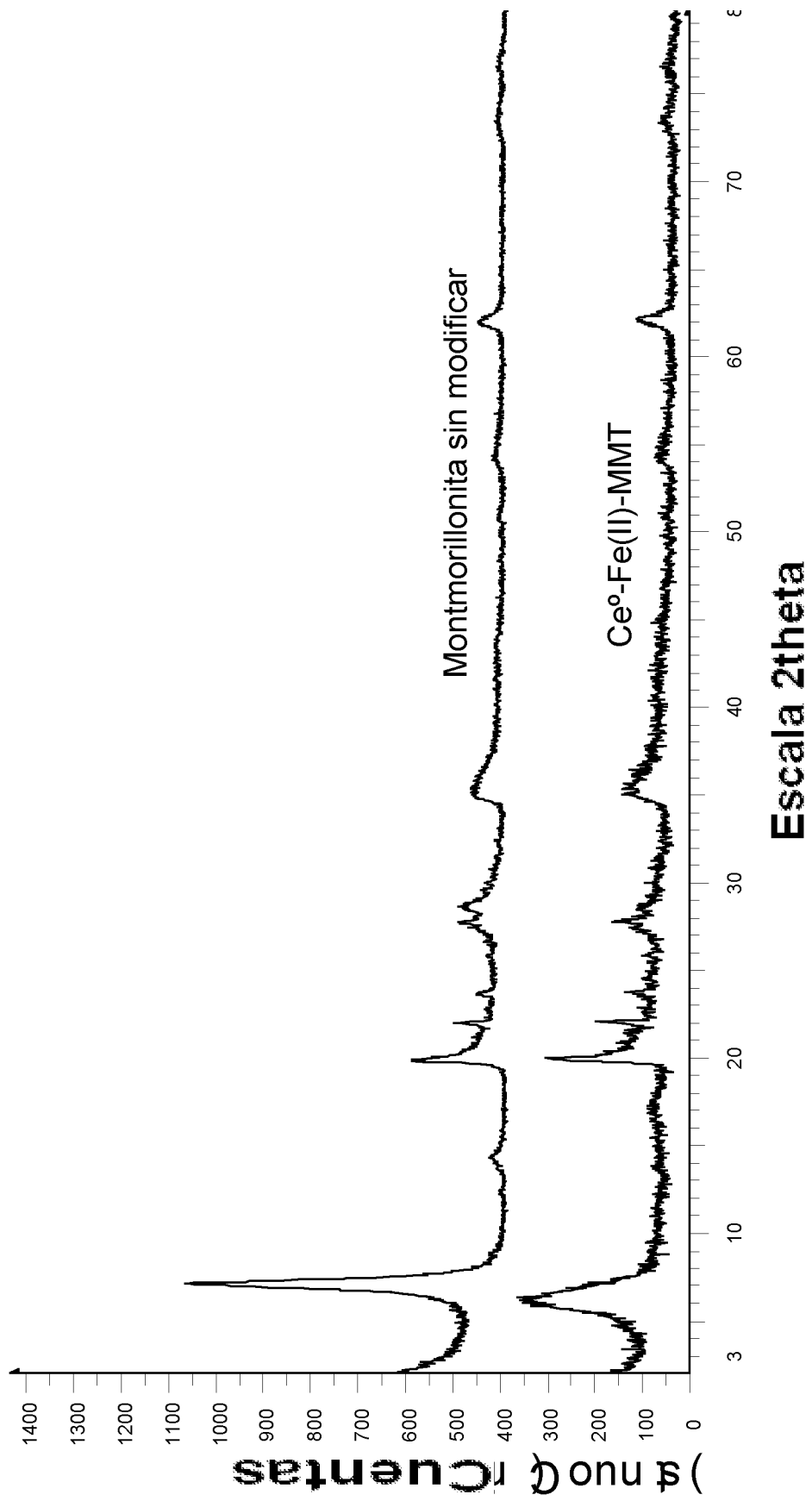


Fig 22

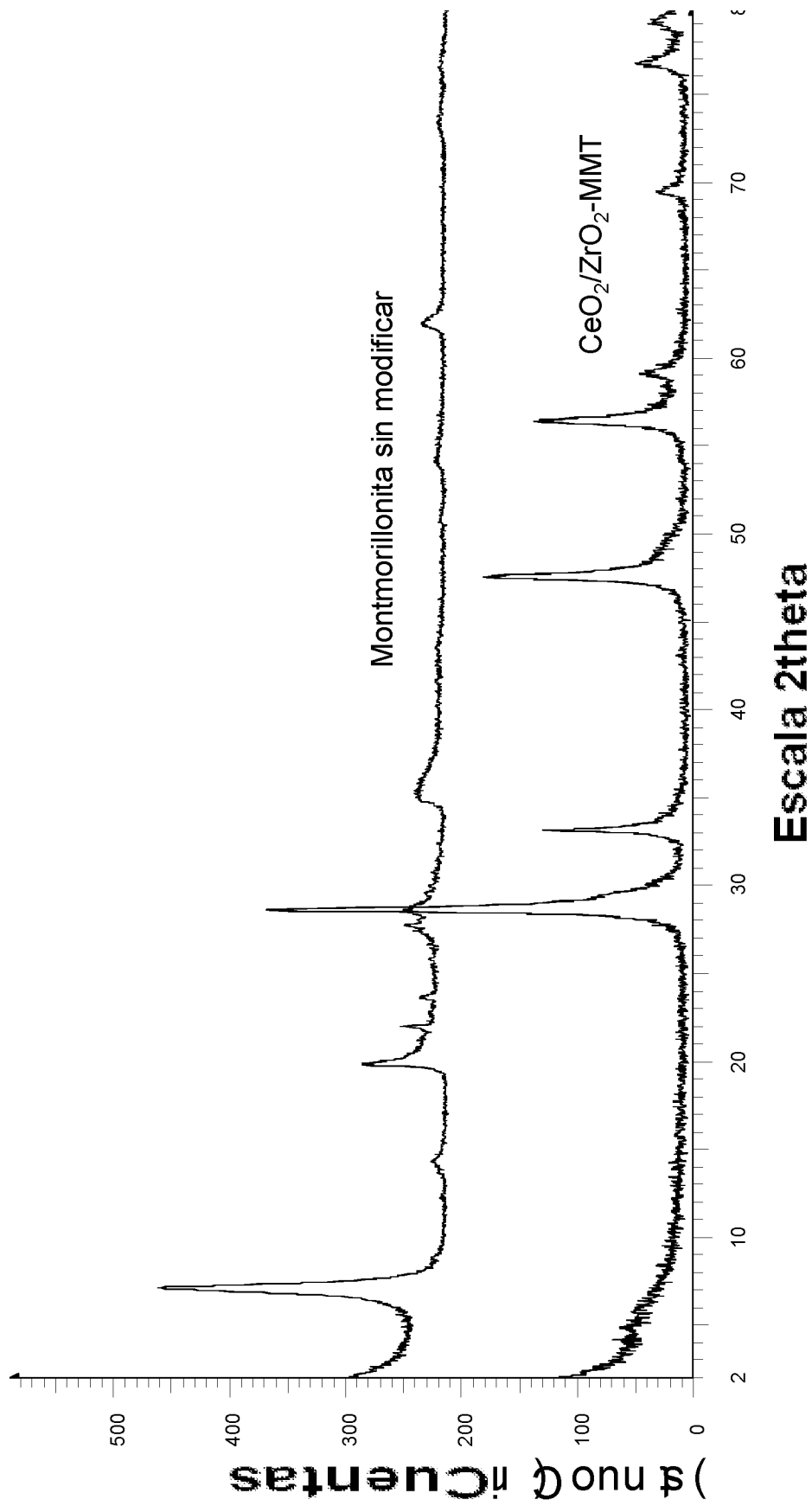


Fig 23

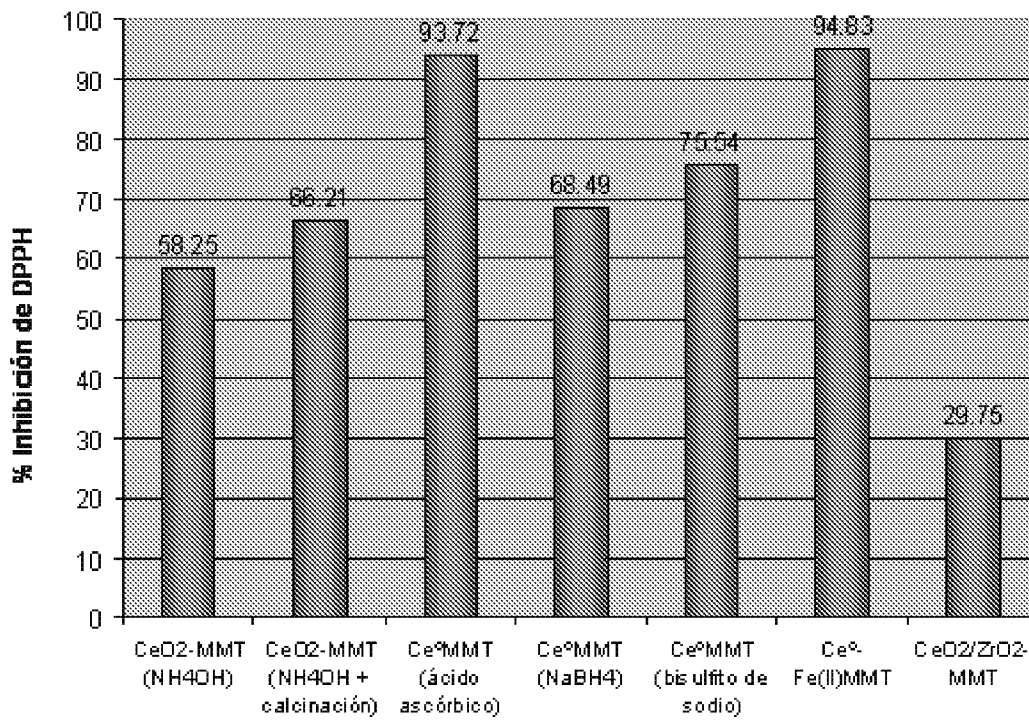


Fig 24

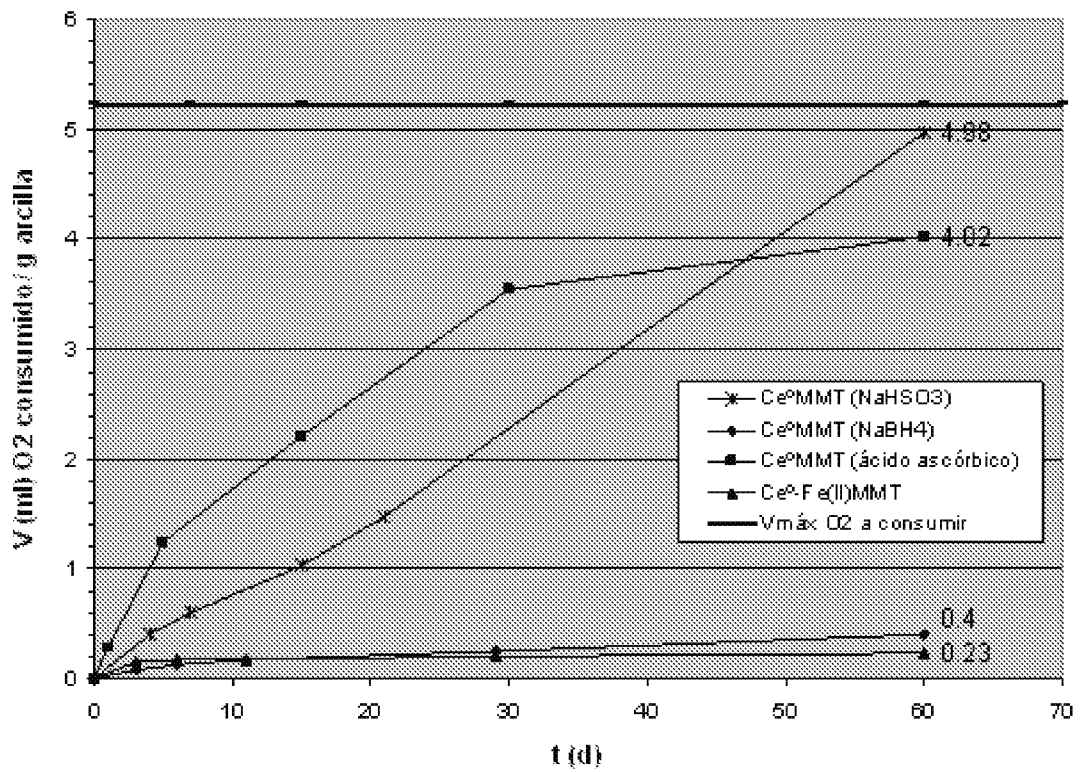


Fig 25

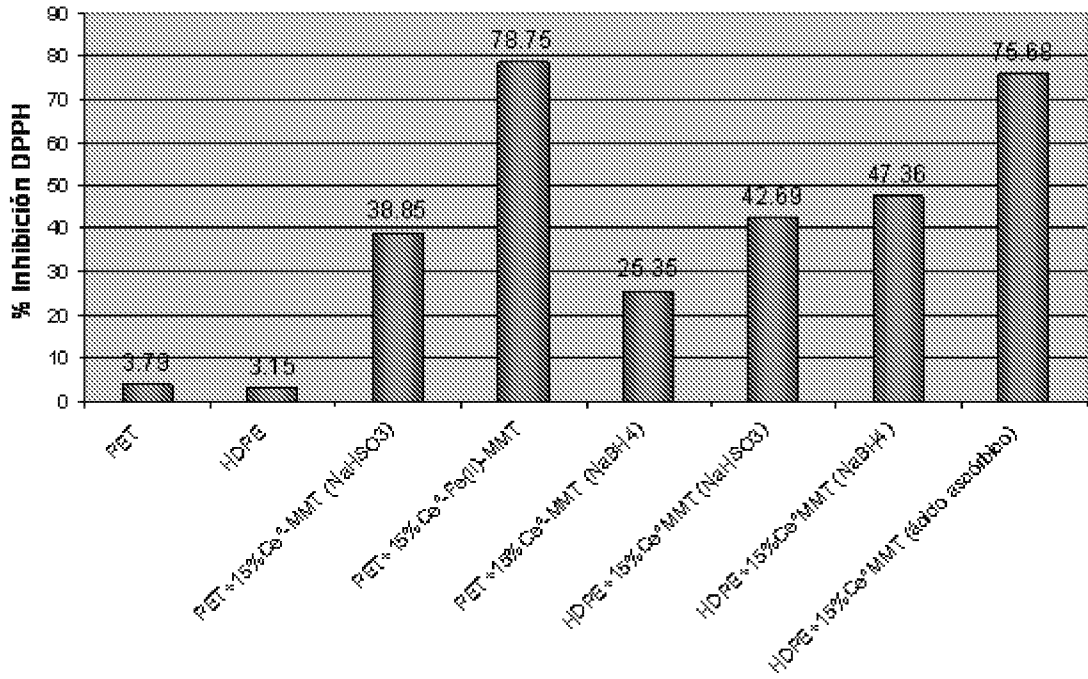


Fig 26

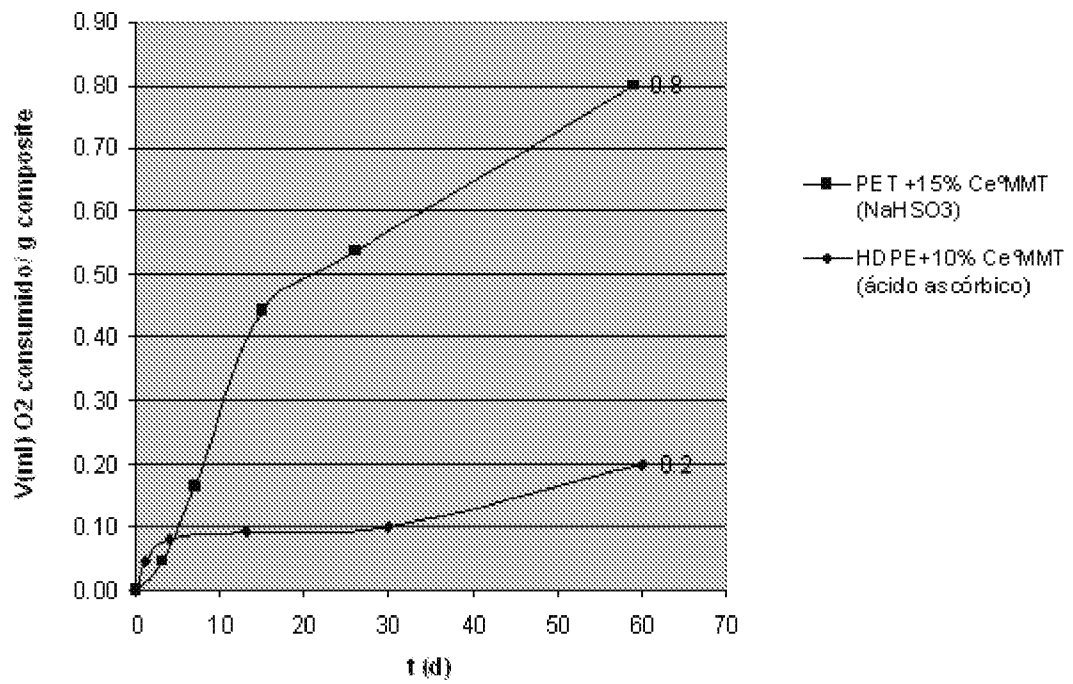


Fig 27

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ES2012/070391

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD
C01B33/38

De acuerdo con la Clasificación Internacional de Patentes (CIP) o según la clasificación nacional y CIP.

B. SECTORES COMPRENDIDOS POR LA BÚSQUEDA

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)
C01B

Otra documentación consultada, además de la documentación mínima, en la medida en que tales documentos formen parte de los sectores comprendidos por la búsqueda

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda internacional (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados) **EPO-Internal**

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	ES 2 335 847 A1 (NANOBIOMATTERS S L [ES] NANOBIOMATTERS S L [ES]) 5 Abril 2010 (05-04-2010) página 3, línea 30 página 3, línea 45 página 4, línea 36 - página 7, línea 28	1-44
X, P	WO 2011/101508 A1 (NANOBIOMATTERS IND S L [ES]; LAGARON CABELLO JOSE MARIA [ES]; LAGARON) 25 Agosto 2011 (25-08-2011) página 11, línea 31 - página 12, línea 11; reivindicaciones 1-6, 16	1-44
X	US 4 176 090 A (LUSSIER ROGER J [US] ET AL) 27 Noviembre 1979 (27-11-1979) columna 3, línea 25 - línea 34; reivindicaciones 1, 6, 8, 13, 14	1-44

En la continuación del Recuadro C se relacionan otros documentos Los documentos de familias de patentes se indican en el Anexo

<p>* Categorías especiales de documentos citados:</p> <p>“A” documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.</p> <p>“E” solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.</p> <p>“L” documento que puede plantear dudas sobre una reivindicación de prioridad o que se cita para determinar la fecha de publicación de otra cita o por una razón especial (como la indicada).</p> <p>“O” documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.</p> <p>“P” documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.</p>	<p>“T” documento ulterior publicado con posterioridad a la fecha de presentación internacional o de prioridad que no pertenece al estado de la técnica pertinente pero que se cita por permitir la comprensión del principio o teoría que constituye la base de la invención.</p> <p>“X” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.</p> <p>“Y” documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse que implique una actividad inventiva cuando el documento se asocia a otro u otros documentos de la misma naturaleza, cuya combinación resulta evidente para un experto en la materia.</p> <p>“&” documento que forma parte de la misma familia de patentes.</p>
--	--

Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional 22 Octubre 2012	Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional 29/10/2012
--	--

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Funcionario autorizado Sala, Paolo
N° de fax	N° de teléfono

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONALSolicitud internacional N°
PCT/ES2012/070391

C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES		
Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	<p>US 4 436 832 A (JACOBS PIERRE [BE] ET AL) 13 Marzo 1984 (13-03-1984) columna 2, línea 36 - línea 64; reivindicaciones 1- 3, 40; ejemplos 1, 3, 4 -----</p> <p>27 Noviembre 1979 (27-11-1979) columna 3, línea 25 - línea 34; reivindicaciones 1, 6, 8, 13, 14</p>	1-44

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES2012/070391

ES 2335847	A1	05-04-2010	EP	2332885	A1	15-06-2011
			ES	2335847	A1	05-04-2010
			JP	2012504671	A	23-02-2012
			US	2012039975	A1	16-02-2012
			WO	2010037890	A1	08-04-2010

WO 2011101508	A1	25-08-2011	AU	2010346312	A1	06-09-2012
			CA	2789516	A1	25-08-2011
			ES	2364211	A1	29-08-2011
			WO	2011101508	A1	25-08-2011

US 4176090	A	27-11-1979	NINGUNA			

US 4436832	A	13-03-1984	CA	1177224	A1	06-11-1984
			DE	73718	T1	21-07-1983
			EP	0073718	A1	09-03-1983
			FR	2512043	A1	04-03-1983
			JP	58045153	A	16-03-1983
			US	4436832	A	13-03-1984
			US	4465892	A	14-08-1984

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2012/070391

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER
INV. C01B33/38
ADD.
According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED
Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)
C01B

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)
EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	ES 2 335 847 A1 (NNANOBIOMATTERS S L [ES] NANOBIOMATTERS S L [ES]) 5 April 2010 (2010-04-05) page 3, line 30 page 3, line 45 page 4, line 36 - page 7, line 28	1-44
X,P	WO 2011/101508 A1 (NANOBIOMATTERS IND S L [ES]; LAGARON CABELLO JOSE MARIA [ES]; LAGARON) 25 August 2011 (2011-08-25) page 11, line 31 - page 12, line 11; claims 1-6,16	1-44
X	US 4 176 090 A (LUSSIER ROGER J [US] ET AL) 27 November 1979 (1979-11-27) column 3, line 25 - line 34; claims 1,6,8,13,14	1-44
	----- -/--	

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents :

<p>"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance</p> <p>"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date</p> <p>"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)</p> <p>"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means</p> <p>"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed</p>	<p>"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention</p> <p>"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone</p> <p>"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art</p> <p>"&" document member of the same patent family</p>
---	---

Date of the actual completion of the international search 22 October 2012	Date of mailing of the international search report 29/10/2012
--	--

Name and mailing address of the ISA/ European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Fax: (+31-70) 340-3016	Authorized officer Sala, Paolo
--	---------------------------------------

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No
PCT/ES2012/070391

C(Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 4 436 832 A (JACOBS PIERRE [BE] ET AL) 13 March 1984 (1984-03-13) column 2, line 36 - line 64; claims 1-3,40; examples 1,3,4 -----	1-44

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No PCT/ES2012/070391

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
ES 2335847	A1	05-04-2010	EP 2332885 A1 15-06-2011
			ES 2335847 A1 05-04-2010
			JP 2012504671 A 23-02-2012
			US 2012039975 A1 16-02-2012
			WO 2010037890 A1 08-04-2010

WO 2011101508	A1	25-08-2011	AU 2010346312 A1 06-09-2012
			CA 2789516 A1 25-08-2011
			ES 2364211 A1 29-08-2011
			WO 2011101508 A1 25-08-2011

US 4176090	A	27-11-1979	NONE

US 4436832	A	13-03-1984	CA 1177224 A1 06-11-1984
			DE 73718 T1 21-07-1983
			EP 0073718 A1 09-03-1983
			FR 2512043 A1 04-03-1983
			JP 58045153 A 16-03-1983
			US 4436832 A 13-03-1984
			US 4465892 A 14-08-1984
