

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

(19) Organización Mundial de la Propiedad  
Intelectual  
Oficina internacional



(43) Fecha de publicación internacional  
23 de diciembre de 2010 (23.12.2010)

PCT

(10) Número de Publicación Internacional  
**WO 2010/146216 A1**

(51) Clasificación Internacional de Patentes:  
C08K 13/00 (2006.01)

(21) Número de la solicitud internacional:  
PCT/ES2010/070404

(22) Fecha de presentación internacional:  
16 de junio de 2010 (16.06.2010)

(25) Idioma de presentación: español

(26) Idioma de publicación: español

(30) Datos relativos a la prioridad:  
P 200930326 17 de junio de 2009 (17.06.2009) ES

(71) Solicitante (para todos los Estados designados salvo US): **CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS (CSIC)** [ES/ES]; C/ Serrano, 117, E-28006 Madrid (ES).

(72) Inventores; e

(75) Inventores/Solicitantes (para US solamente): **RUIZ HITZKY, Eduardo** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **ARANDA GALLEGO, Pilar** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **DARDER COLOM, Margarita** [ES/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **SANTOS DE LA ALCÁNTARA, Ana Clecia** [BR/ES]; Instituto De Ciencia De Materiales De Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES).

(74) Mandatario: **PONS ARIÑO, Ángel**; Glorieta de Rubén Dario, 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, RO, RS, RU, 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, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, 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, 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))

(54) Title: COMPOSITE MATERIALS BASED ON ZEINE-CLAY BIOHYBRIDS, THE METHOD FOR PRODUCTION THEREOF AND USES OF THESE MATERIALS

(54) Título : MATERIALES COMPOSITOS BASADOS EN BIO-HÍBRIDOS ZEÍNA-ARCILLA, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USOS DE ESTOS MATERIALES

(57) Abstract: The present invention describes a composite material that comprises a biohybrid of zeine and clay with a polymer of potentially diverse nature, and also a method for producing said material. The characteristic composition of this type of material makes it suitable for various uses, such as material for packaging and packing foods, as substrate for drugs, substrate for herbicides, insecticides, fungicides and other pesticides, as absorbent or sequestrant for microtoxins, as substrate for cell growth or mechanical, acoustic or thermal insulator.

(57) Resumen: La presente invención describe un material composite que comprende un bio-híbrido de zeína y arcilla con un polímero que puede ser de diversa naturaleza, así como un procedimiento de obtención de dicho material. La composición característica de este tipo de materiales los hace idóneos para diversos usos tales como material de embalaje y envasado de alimentos, soporte de medicamentos, soporte de herbicidas, insecticidas, fungicidas y otros plaguicidas, absorbente o secuestrante de micotoxinas, soporte para el crecimiento de células o aislante mecánico, acústico o térmico.



WO 2010/146216 A1

**MATERIALES COMPOSITES BASADOS EN BIO-HÍBRIDOS ZEÍNA-  
ARCILLA, SU PROCEDIMIENTO DE OBTENCIÓN Y USOS DE ESTOS  
MATERIALES**

Se describe la preparación y aplicaciones de nuevos materiales composites  
5 basados en la combinación de compuestos zeína-arcilla con diversos tipos de  
polímeros. Los materiales composites resultantes de esta combinación pueden  
ser procesados y conformados como películas o láminas, sistemas densos y  
espumas rígidas, así como materiales particulados incluyendo microesferas,  
siendo de interés para aplicaciones en embalaje y envasado en el sector  
10 alimentario, para la aplicación de plaguicidas en el sector agrario, como  
absorbente y adsorbente en la depuración de aguas, en el sector farmacéutico  
y en biomedicina, o como aislante mecánico, acústico o térmico, entre otras.

**SECTOR DE LA TÉCNICA**

Dentro del sector químico, esta invención se refiere a materiales composites  
15 (nanocomposites) con potenciales aplicaciones como plásticos biodegradables,  
películas para envasado y conservación de alimentos, fases activas de  
membranas de separación de gases y pervaporación, en depuración de aguas,  
secuestrante de micotoxinas, en aplicaciones biomédicas como soporte o  
portador (*carrier*) de fármacos, vendajes o como material soporte para el  
20 crecimiento celular en la regeneración de tejidos, así como en el sector agrario  
para la liberación controlada de plaguicidas, o como aislante mecánico,  
acústico o térmico.

**ESTADO DE LA TÉCNICA**

La nanotecnología de biomateriales es un campo relativamente reciente en el  
25 cual se encuentran los llamados bio-nanocomposites, materiales resultantes de  
la combinación a escala nanométrica de biopolímeros y sólidos inorgánicos. La  
preparación de materiales bio-híbridos nanoestructurados basados en la  
combinación de silicatos (arcillas) y polímeros de origen natural (biopolímeros)  
es una temática de enorme interés debido a su impacto en el desarrollo de

nuevos materiales avanzados tanto estructurales como funcionales a partir de materias primas baratas y ecológicas, presentando además el carácter biocompatible y biodegradable asociados al biopolímero (M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Bio-nanocomposites: a new concept of ecological, bioinspired and functional hybrid materials" Adv. Mater. 2007, 19, 1309-1319). Dentro de la amplia gama de biopolímeros extraídos directamente de la biomasa podemos citar la zeína, una proteína de almacenamiento encontrada en abundancia en el maíz, la cuál se caracteriza por su naturaleza hidrofóbica debido a su alto contenido en aminoácidos no polares. En la ultima década la zeína ha recibido gran interés tanto desde el punto de vista científico como del industrial, debido a sus propiedades de formación de películas biodegradables y de revestimientos comestibles para productos alimenticios (Wasa, T. Takahashi, H., 1998. Coating agent for food excelent in workability in coating. Patent WO 98/14076), así como por su uso en sistemas dispensadores de fármacos, siendo recientemente utilizado en la preparación de microesferas para la liberación de insulina, heparina e ivermectina (Liu, X., Sun, Q., Wang, H., Zhang, L., Wang, J. Y. Microspheres of corn protein, zein, for an ivermectin drug delivery system. Biomaterials, 2005, 26, 109-115).

Uno de los principales usos de la zeína se da en el área de los alimentos con respecto a la utilización de envases y como revestimiento. Tal biopolímero puede ser procesado en forma de película y ser utilizado en el sector alimentario, como plástico biodegradable para el recubrimiento y embalaje de alimentos, donde presenta buena biodegradabilidad, biocompatibilidad, actividad anti-bacteriana y propiedades de barrera al paso de gases y vapor de agua, siendo una alternativa para mejorar la calidad y conservación de alimentos. Aún así, las películas de zeína presentan fragilidad una vez secas, por lo que generalmente se requiere la adición de plastificantes (propilenglicol, glicerol, polietilenglicol, sorbitol, azúcares) para mejorar su flexibilidad.

A pesar de que son bien conocidas las potenciales aplicaciones de la zeína para bioplásticos y películas dirigidas al sector alimentario y farmacéutico, no se tiene constancia de estudios sobre el desarrollo de nanocomposites o

materiales híbridos basados en zeína y minerales de la arcilla para estas y otras aplicaciones. En el ámbito de la biomedicina, hasta este momento solamente se ha encontrado un estudio de biocompatibilidad y propiedades mecánicas de zeína asociada a hidroxiapatito, para su uso como soporte

5 (scaffold) en ingeniería de tejidos. En cuanto a la asociación de zeína con arcillas sólo se tiene constancia de un reciente trabajo donde se describe la adsorción de zeína en montmorillonita, sepiolita y palygorskita aunque estos sistemas no presentan buenas propiedades para ser empleados como bioplásticos por sí mismos (A.C.S. Alcántara, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-

10 Hitzky, "Interacciones de zeína con minerales de la arcilla" MACLA, núm. 9, 25-26 (2008)). Sin embargo, es posible que los materiales híbridos resultantes de la combinación de la zeína con montmorillonita, sepiolita y otras arcillas puedan ser usados como carga de polímeros y biopolímeros dando lugar a materiales compuestos y nanocompuestos (*composites* y *nanocomposites*) para diversas

15 aplicaciones, como por ejemplo para la preparación de bioplásticos que actúen como barrera al paso de gases y vapor de agua, muy útiles para la conservación de alimentos. En este sentido, la combinación de bio-híbridos zeína-arcilla con otros polímeros y biopolímeros que aporten flexibilidad, funcionalidad y resistencia mecánica al sistema puede resultar de gran interés

20 al facilitar su manejo en distintas aplicaciones, tales como membranas de separación de gases y pervaporación, soporte para el crecimiento celular o sistemas dispensadores de fármacos.

## DESCRIPCIÓN DE LA INVENCION

### Descripción breve de la invención

25 La presente invención se basa en tres aspectos fundamentales:

Un primer aspecto de la invención es el desarrollo de materiales composites basados en la dispersión de bio-híbridos zeína-arcilla en matrices poliméricas.

Un segundo aspecto de la invención es el procedimiento de preparación de este tipo de material composite que comprende tres etapas: 1) etapa de

preparación del bio-híbrido mediante compatibilización de los distintos componentes utilizando los disolventes más adecuados dependiendo de la naturaleza de la arcilla que se asocia a la zeína; 2) una segunda etapa que implica la dispersión de las cargas zeína-arcilla, obtenidas tras la separación del disolvente en el primer paso, en una disolución del polímero escogido; y 3) una tercera etapa en la que se lleva a cabo la eliminación del disolvente por secado a temperatura ambiente y presión atmosférica, o bien mediante técnicas de liofilización o de secado supercrítico.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso de este nuevo tipo de materiales composite para aplicaciones como material de embalaje y envasado de alimentos, liberación controlada de fármacos, soporte de herbicidas, insecticidas, fungicidas y otros plaguicidas para su posterior liberación controlada, absorbente o secuestrante de micotoxinas, soporte para el crecimiento de células en la regeneración de tejidos o como espumas para aislantes mecánicos, acústicos y térmicos.

### **Descripción detallada de la invención**

En un primer aspecto, la presente invención se refiere a un material composite que comprende un bio-híbrido de zeína-arcilla y un polímero.

El término “material composite” tal y como se usa en la presente invención, se refiere a un material sólido resultante de la combinación de dos o mas materiales simples que se presentan en fase continua (polímero, metal, cerámica..) y en fase dispersa (fibra de vidrio, microsferas de sílice, etc..) teniendo propiedades distintas, generalmente sinérgicas y mejoradas, con respecto a las de los componentes por separado. Cuando los componentes de la fase continua interaccionan con los de la fase dispersa a la escala nanométrica, se denominan “materiales nanocomposites”.

El denominado “bio-híbrido” es un material que resulta del ensamblaje de la zeína, una proteína de naturaleza hidrofóbica derivada del maíz, con diferentes sólidos inorgánicos del tipo de las arcillas. Estos últimos son silicatos, que

comprenden a las arcillas laminares de origen natural como la montmorillonita, hectorita, etc., o sintético, como la laponita o las fluorohectoritas, así como a arcillas de tipo fibroso, como son la sepiolita y la palygorskita.

5 En una realización preferida, en el material composite anteriormente mencionado el polímero es un biopolímero. En una realización más preferida, el biopolímero es un polisacárido. En una realización aún más preferida, el polisacárido se selecciona entre alginato, xantano, goma gellan, pectina, kappa-carragenato e iota-carragenato.

10 En otra realización más preferida, el polisacárido se selecciona de entre un derivado de celulosa, almidón o cualquiera de sus combinaciones entre ellos o con otros polisacáridos. En una realización aún más preferida el almidón es almidón de cualquier origen o cualquiera de sus derivados y en otra realización aún mas preferida el derivado de celulosa se selecciona de entre hidroxipropilmetil celulosa o carboximetilcelulosa.

15 En una realización preferida, en el material composite anteriormente mencionado la arcilla que forma parte del bio-híbrido se selecciona entre una arcilla de morfología fibrosa o una arcilla de estructura laminar.

En una realización más preferida, la arcilla de morfología fibrosa se selecciona entre sepiolita y palygorskita.

20 La sepiolita es un silicato cuyas partículas de morfología microfibrosa presentan una longitud (eje de las fibras) del orden de uno o varios micrómetros, pero cuyas otras dos dimensiones son submicrométricas. Estos silicatos, además contienen grupos silanoles (Si-OH) en su superficie externa que facilitan la interacción con la proteína a través de enlaces de hidrógeno. La  
25 palygorskita, también conocida como atapulgita, es otro silicato que está emparentado estructural y morfológicamente con la sepiolita.

En una realización más preferida, la arcilla de estructura laminar se selecciona entre montmorillonita, saponita, estevensita, hectorita, beidellita, illita, clorita,

talco, pirofilita, caolinita, halloisita, vermiculita o entre arcillas sintéticas. Aún más preferiblemente, la arcilla de estructura laminar está modificada con un compuesto orgánico.

5 Cuando se combina la zeína con silicatos de tipo laminar como la montmorillonita, la saponita, la estevensita, la beidellita o la vermiculita, la estrategia de síntesis requiere la modificación previa del silicato con cationes orgánicos, por ejemplo de tipo alquilamonio o arilamonio, que mejoren su compatibilidad con la proteína hidrofóbica. Por ello es habitual recurrir a arcillas modificadas disponibles comercialmente. Por tanto, una realización particular  
10 de la presente invención es la carga bio-híbrida de la invención en la que la arcilla es de estructura laminar modificada con especies amonio cuaternario como son los alquilamonios, arilamonios o alquil-aril-amonios, que son materiales híbridos conocidos como organo-arcillas (*organoclays*).

En una realización preferida, el material composite objeto de la presente  
15 invención comprende además al menos un aditivo.

En la presente invención, se entiende como aditivo un compuesto orgánico o inorgánico que se incorpora al material composite con el fin de conferirle una nueva propiedad o funcionalidad específica adicional de la que carece inicialmente el material composite, por ejemplo compuestos del tipo de, pero  
20 sin limitarse a, antioxidantes, fármacos, antibióticos, fungicidas, pesticidas, colorantes o nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos.

La incorporación como aditivos de otros compuestos a la carga bio-híbrida de la invención puede dotar al material composite final de alguna propiedad específica. Entre los compuestos que pueden ser incorporados se incluyen  
25 fármacos, pesticidas de distinto tipo, colorantes, nanopartículas metálicas o de óxidos metálicos, etc. Estos compuestos podrían ser adicionados mediante asociación a la arcilla antes de la preparación de la carga de la invención o una vez formada ésta.

En un segundo aspecto, la presente invención se refiere a un procedimiento de obtención de un material composite según descrito anteriormente, que comprende las siguientes etapas:

- 5 a) Mezcla de una suspensión de arcilla en un disolvente polar y una disolución de zeína en un disolvente polar y posterior secado.
- b) Mezcla de una suspensión que comprende el material bio-híbrido zeína-arcilla obtenido en la etapa a) y un disolvente polar, y una disolución que comprende el polímero o un monómero precursor del polímero y un disolvente polar, y posterior agitación de la mezcla.
- 10 c) Eliminación del disolvente del material composite obtenido en la etapa b)

En una realización preferida, en la etapa a) en las proporciones relativas en peso de zeína frente al peso de arcilla están comprendidas entre 0,1:1 y 5:1.

En una realización preferida, la etapa b) del procedimiento mencionado anteriormente las proporciones relativas en peso del bio-híbrido zeína-arcilla  
15 frente al peso del polímero están comprendidas entre 1:0,3 y 1:1.

En una realización preferida, el disolvente polar utilizado en el procedimiento mencionado anteriormente se selecciona entre agua, un alcohol o mezclas de ambos. En una realización más preferida, el alcohol se selecciona entre etanol o isopropanol.

20 En una realización preferida, en la etapa a) del procedimiento mencionado anteriormente se incorpora al menos un aditivo.

En otra realización preferida, la arcilla incorporada en la etapa a) contiene al menos un aditivo. Este aditivo puede ser, sin limitarse a, antioxidantes, fármacos, antibióticos, fungicidas, pesticidas, colorantes o nanopartículas  
25 metálicas y de óxidos metálicos.

En otra realización preferida, en la etapa b) del procedimiento mencionado anteriormente se incorpora al menos un aditivo. Este aditivo puede ser, sin

limitarse a, antioxidantes, fármacos, antibióticos, fungicidas, pesticidas, colorantes o nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos. Y en una realización más preferida el aditivo es un plastificante, siendo en una realización aún más preferida el plastificante glicerol.

- 5 En una realización preferida, la etapa c) del procedimiento mencionado anteriormente se realiza a una temperatura comprendida entre 15 y 35°C y a una presión menor o igual a 1 atmósfera.

En una realización preferida, la etapa c) del procedimiento mencionado anteriormente se realiza mediante congelación y posteriormente un proceso de  
10 liofilización. En una realización más preferida, la etapa c) se realiza en un molde.

- El material composite en forma de gel obtenido en la etapa b) es posteriormente secado para eliminar el disolvente pudiéndose realizar esta etapa al aire estático o dinámico, a vacío o mediante técnicas de liofilización.
- 15 La conformación del material composite de la invención se puede llevar a cabo como película o en un molde donde se conforma como bloque o como espuma rígida. El molde utilizado para conformar el material composite de la invención puede ser de naturaleza polimérica, metálica o vítrea. Un aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa c)  
20 se realiza por evaporación del disolvente del material composite obtenido en b) a temperatura ambiente y presión atmosférica, obteniéndose material en forma de capa delgada o película.

- En una realización preferida, el procedimiento mencionado anteriormente además comprende una etapa de entrecruzamiento con un agente entrecruzante que se realiza después de la etapa b) o después de la etapa c).
- 25 En una realización más preferida, el agente entrecruzante empleado se selecciona entre sales de calcio, sales de potasio, glutaraldehído o isocianatos. En una realización aún más preferida, cuando el agente entrecruzante es una sal de calcio o de potasio, se selecciona entre cloruro de calcio o cloruro de  
30 potasio.

El uso de agentes entrecruzantes se puede utilizar para reducir la solubilidad del material composite de la invención en agua, o incluso para ser estabilizados en forma de hidrogel.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material composite de la invención como material de embalaje y envasado de alimentos.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material composite de la invención como soporte de medicamentos para su posterior liberación controlada.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material composite de la invención como soporte de herbicidas, insecticidas, fungicidas y otros plaguicidas para su posterior liberación controlada.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material composite de la invención como absorbente o secuestrante de micotoxinas presentes en alimentos destinados al uso humano o a alimentación animal.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material composite de la invención como soporte para el crecimiento de células en la regeneración de tejidos.

Otro aspecto de la presente invención es el uso del material composite de la invención como aislante mecánico, acústico o térmico.

El material composite de la invención presenta buenas propiedades mecánicas y paso restringido a gases y vapores de agua por lo que puede tener interés en aplicaciones diversas tales como, soporte y adsorbente de especies orgánicas, membranas de separación, para uso en envases y otros envoltorios en la conservación de alimentos, y/o en la liberación controlada de fármacos de administración oral, intranasal o transdérmica.

## **EJEMPLOS**

**Ejemplo 1. Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden alginato y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprenden el biopolímero aniónico alginato y el bio-híbrido zeína-sepiolita.

- 5 Para la preparación de las partículas del bio-híbrido zeína-arcilla se mezcla una suspensión acuosa de sepiolita y una disolución de zeína en etanol. Típicamente para la obtención del bio-híbrido zeína-sepiolita 20 ml de una suspensión acuosa que contiene 300 mg de sepiolita Pangel® (suministrada por la empresa TOLSA S.A.) se añaden sobre una suspensión de zeína en 80 ml
- 10 de etanol absoluto que contiene una cantidad variable de la proteína (por ejemplo 0,03, 0,06, 0,12, 0,20, 0,30, 0,50, 1,00 y 1,50 g) para alcanzar distintas proporciones en peso respecto a la sepiolita (por ejemplo 0,1:1, 0,2:1, 0,4, 0,67:1, 1:1, 1,6:1, 3,3:1 y 5:1, respectivamente). Esta mezcla se agita durante 48 h a temperatura ambiente y posteriormente se centrifuga durante 40 minutos
- 15 a 8.000 rpm. Dicho bio-híbrido es secado a temperatura ambiente y el sobrenadante descartado. Una vez secos, los bio-híbridos sintetizados son molidos y caracterizados por diversas técnicas físico-químicas tales como espectroscopia infrarroja por transformada de Fourier (FTIR), análisis térmico diferencial y termogravimétrico, medidas de superficie específica y porosidad,
- 20 análisis químico elemental, resonancia magnética nuclear de  $^{13}\text{C}$  y microscopía electrónica de barrido. Para la preparación del material composite zeína-sepiolita/alginato en la proporción de 1:1, se prepara una suspensión A a partir de 1,0 g del bio-híbrido zeína-sepiolita obtenido anteriormente en 30 ml de agua doblemente destilada. Por otro lado, se prepara una disolución B que
- 25 contiene 1,0 g de alginato en 70 ml de agua bidestilada, a 50°C. A continuación, la suspensión A del bio-híbrido es lentamente añadida sobre la disolución B, la cual es sometida a agitación mecánica o magnética durante 24 h a temperatura ambiente, obteniéndose un material composite en forma de gel. La preparación de películas delgadas a partir de este gel se lleva a cabo
- 30 depositando el gel sobre placas Petri de vidrio y dejando evaporar los disolventes a temperatura ambiente y presión atmosférica. Una vez secas, las

películas son sometidas a reacciones de entrecruzamiento mediante inmersión en una disolución de 5,0 g de  $\text{CaCl}_2$  en 100 ml, durante 15 minutos. Posteriormente las películas son lavadas varias veces con agua destilada para la eliminación de los iones  $\text{Ca}^{2+}$  residuales y secadas al aire.

- 5 El material composite resultante presenta un módulo elástico de tracción de 2,6 GPa, obtenido en ensayos de tracción. Dicho valor de módulo puede variar dependiendo de la proporción de los precursores que forman el bio-híbrido, así como de la proporción en masa del bio-híbrido con respecto al peso de alginato. La incorporación del bio-híbrido zeína-arcilla en la matriz polimérica de
- 10 alginato reduce la solubilidad de la película, optimizando sus propiedades de barrera al paso de vapor de agua. Las películas además pueden presentar el carácter anti-bacteriano asociado a la presencia de la zeína, siendo por lo tanto materiales prometedores en el sector alimentario. Se han realizado también medidas de paso de vapor de agua (ensayo realizado según aparato y método
- 15 descrito por la norma ASTM E96-80), obteniéndose valores de aproximadamente  $0,40 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para las películas del material composite zeína-sepiolita/alginato para el material composite preparado a partir del bio-híbrido zeína-sepiolita de proporción 0,67:1, que comparados con los de películas de alginato no modificadas ( $1,14 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) indican mejores
- 20 propiedades de barrera.

**Ejemplo 2. Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden alginato y como carga el bio-híbrido zeína-palygorskita.**

- En primer lugar se prepara el bio-híbrido zeína-palygorskita, para lo cual se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en lugar de sepiolita se emplea
- 25 palygorskita y se usan 0,06g de zeína para obtener el bio-híbrido en una proporción en peso zeína: palygorskita de 0,2:1. Los sistemas híbridos sintetizados son caracterizados por diversas técnicas físico-químicas. Para la preparación de un material composite zeína-palygorskita/alginato en la proporción de 1:0,5, se prepara una suspensión A con 1,33 g del bio-híbrido
- 30 zeína-palygorskita obtenido anteriormente en 30 ml de agua doblemente

destilada. Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 0,66 g de alginato en 70 ml de agua bidestilada a 50°C. A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, siendo sometida la mezcla a agitación magnética durante 24 h a temperatura ambiente, obteniéndose un material composite en forma de gel.

La preparación de películas delgadas a partir de este gel y la posterior reacción de entrecruzamiento se llevan a cabo como se describe en el ejemplo 1. El material bio-nanocomposite resultante presenta un módulo de elástico de tracción de aproximadamente 1,0 GPa. La incorporación del bio-híbrido zeína-arcilla en la matriz polimérica de alginato reduce la solubilidad de la película, optimizando sus propiedades de barrera al paso de vapor de agua. Las películas además, pueden presentar el carácter anti-bacteriano naturalmente asociado a la zeína, siendo por lo tanto materiales prometedores para aplicaciones en el sector alimentario. Se han realizado medidas de paso de vapor de agua (ensayo realizado según aparato y método descrito por la norma ASTM E96-80), obteniéndose valores de aproximadamente  $0,51 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para las películas del material composite zeína-palygorskita/alginato que comparados con los de películas de alginato no modificadas ( $1,14 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ) indican mejores propiedades de barrera.

**Ejemplo 3. Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden alginato y como carga el bio-híbrido zeína-Cloisite30B®.**

Se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en lugar del compositivo-híbrido zeína-sepiolita se emplea el bio-híbrido zeína-Cloisite30B®. Típicamente, para la preparación del bio-híbrido zeína-Cloisite30B® en una proporción en peso de 0,67:1, se prepara una suspensión partiendo de 0,2 g de zeína disueltos en 80 ml de una mezcla etanol/agua al 75% (v/v) y a continuación se añaden poco a poco 20 ml de una suspensión alcohólica que contiene 0,3 g de Cloisite30B® (una montmorillonita modificada con cationes alquilamonio suministrada por Southern Clay Products) en etanol. Esta mezcla se agita durante 48 h a temperatura ambiente y posteriormente se centrifuga

durante 40 minutos a 8.000 rpm y se seca el bio-híbrido a temperatura ambiente, descartándose el sobrenadante. Una vez secos, los bio-híbridos sintetizados son molidos y caracterizados por diversas técnicas físico-químicas.

Para la preparación del material composite zeína-Cloisite30B®/alginato en la  
5 proporción de 1:1, se prepara una suspensión A con 1,0 g del bio-híbrido zeína-Cloisite30B® obtenidas anteriormente en 30 ml de una mezcla etanol/agua al 80% (v/v). Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 1,0 g de alginato en 70 ml de agua bidestilada a 50°C. A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, siendo sometida la mezcla a  
10 agitación magnética durante 24 h a temperatura ambiente, obteniéndose un material composite en forma de gel.

La preparación de películas delgadas a partir de este gel y la posterior reacción de entrecruzamiento se llevan a cabo como se describe en el ejemplo 1. El material composite zeína-Cloisite30B®/alginato resultante presenta un módulo  
15 de elástico de tracción de aproximadamente 2,0 GPa, obtenido en ensayos de tracción. La incorporación del bio-híbrido zeína-Cloisite30B® en la matriz polimérica de alginato reduce la solubilidad de la película, optimizando sus propiedades de barrera al paso de vapor de agua. Las películas además pueden presentar el carácter anti-bacteriano asociado a la zeína, siendo por lo  
20 tanto materiales prometedores en el sector alimentario. Se han realizado también medidas de paso de vapor del agua (ensayo realizado según aparato y método descrito por la norma ASTM E96-80), obteniéndose valores de aproximadamente  $0,57 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$  para las películas del material composite zeína- Cloisite30B®/alginato que, comparados con los de películas de alginato  
25 no modificadas ( $1,14 \text{ mg h}^{-1} \text{ cm}^{-2}$ ), indican mejores propiedades de barrera.

**Ejemplo 4. Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden iota-carragenato y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero aniónico iota-carragenato y el bio-híbrido zeína-sepiolita. En primer lugar para la preparación del bio-híbrido zeína-sepiolita se  
30

procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se usan 1,5 g de zeína para obtener una proporción en peso de 5:1 zeína-sepiolita.

Para la preparación del material composite zeína-sepiolita/iota-carragenato en la proporción de 1:1, se prepara una suspensión A con 0,5 g del bio-híbrido zeína-sepiolita obtenidas en 20 ml de agua bidestilada. Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 0,5 g de alginato en 30 ml de agua bidestilada a 80°C. A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, siendo sometida la mezcla a agitación magnética durante 1 h a 65°C, obteniéndose un material composite en forma de gel. La preparación de películas delgadas a partir de este gel se lleva a cabo como se describe en el ejemplo 1.

**Ejemplo 5. Preparación de una espuma rígida que comprende alginato y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero aniónico alginato y el bio-híbrido zeína-sepiolita y es procesado como espuma. Para la preparación del bio-híbrido zeína-sepiolita se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se han utilizado 1,5 g de zeína para obtener una proporción en peso de 5:1 zeína-sepiolita. Para la preparación del material composite zeína-sepiolita/alginato en la proporción de 1:1, se prepara una suspensión A con 0,5 g de las partículas del bio-híbrido zeína-sepiolita en 15 ml de agua bidestilada. Por otro lado, se prepara una suspensión B que contiene 0,5 g de alginato en 35 ml de agua bidestilada a 50°C. A continuación, la suspensión A es lentamente añadida sobre la suspensión B, sometiendo la mezcla a agitación magnética durante 2 h a temperatura ambiente, obteniéndose un material composite en forma de gel. La preparación de las espumas rígidas se lleva a cabo depositando el gel en moldes de metacrilato y sometiénolo a congelación a -20°C durante 48 h. El secado se realiza mediante liofilización durante 24 h a una temperatura de -80°C y una presión de 0,030 mbar.

El material composite resultante presenta bajo observación al microscopio electrónico de barrido una textura porosa formada por zonas compactas, donde partículas del bio-híbrido se integran en la matriz del alginato, observándose zonas vacías sin contenido del material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño del orden de los micrómetros y están interconectados. Estos materiales presentan una densidad de  $0,021 \text{ g/cm}^3$ .

**Ejemplo 6. Preparación de una espuma rígida que comprende kappa-carragenato y como carga el bio-híbrido zeína-palygorskita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero aniónico kappa-carragenato y el bio-híbrido zeína-palygorskita y es procesado como espuma. Para la preparación de las partículas del bio-híbrido zeína-palygorskita se procede igual que en el ejemplo 2, excepto que en este caso se han empleado 0,5 g de zeína, para obtener una proporción teórica 1,6:1 de zeína-palygorskita en el bio-híbrido final.

Para la preparación del material composite zeína-palygorskita/kappa-carragenato en la proporción de 1:1, se prepara una suspensión con 0,5 g de las partículas del bio-híbrido zeína-palygorskita obtenidas en 30 ml de agua doblemente destilada. Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 0,5 g de kappa-carragenato en 70 ml de agua bidestilada a  $80^\circ\text{C}$ . A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, siendo sometida la mezcla a agitación magnética durante 2 h a  $65^\circ\text{C}$ , obteniéndose un material composite en forma de gel. El procesado del gel para la obtención de espumas rígidas se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5.

El material composite resultante presenta bajo observación al microscopio electrónico de barrido una textura porosa formada por zonas compactas, donde partículas del bio-híbrido se integra en la matriz del kappa-carragenato, observándose zonas vacías sin contenido de material denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de

liofilización, son de tamaño en la escala de los micrómetros y están interconectados. Estos materiales presentan una densidad de  $0,026 \text{ g/cm}^3$ .

**Ejemplo 7. Preparación de una espuma rígida que comprende xantano y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

- 5 Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero aniónico xantano y el bio-híbrido zeína-sepiolita y es procesado como espuma. Para la preparación del bio-híbrido zeína-sepiolita se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se ha utilizado 0,5 g de zeína para obtener una proporción en peso final 1,6:1 de zeína-sepiolita
- 10 en el bio-híbrido final.

- Para la preparación del bio-híbrido zeína-sepiolita/xantano en la proporción de 1:1, se prepara una suspensión A con 0,5 g del bio-híbrido zeína-sepiolita obtenidas en 30 ml de agua doblemente destilada. Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 0,5 g de xantano en 70 ml de agua bidestilada a
- 15  $80^\circ\text{C}$ . A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, la cual es sometida a agitación magnética durante 1 h a  $40^\circ\text{C}$ , obteniéndose un material composite en forma de gel. El procesado del gel para la obtención de espumas rígidas se lleva a cabo siguiendo el mismo procedimiento descrito en el ejemplo 5.

- 20 El material composite resultante presenta bajo observación al microscopio electrónico de barrido una textura porosa formada por zonas compactas, donde partículas del bio-híbrido se integran en la matriz de kappa-carragenato, observándose zonas vacías sin contenido de material denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de
- 25 liofilización, son de tamaño en la escala de los micrómetros y están interconectados. Estos materiales presentan una densidad de  $0,021 \text{ g/cm}^3$ .

**Ejemplo 8. Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden alginato y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita y como aditivo ácido ascórbico.**

La preparación del bio-híbrido zeína-sepiolita se realiza igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se han utilizado 0,2 g de zeína, para alcanzar una proporción en peso final 0,6:1 de zeína-sepiolita en el bio-híbrido final. Para la preparación del material composite zeína-sepiolita/ácido ascórbico/alginato en la proporción de 1:1, se prepara una suspensión con 1,0 g del bio-híbrido zeína-sepiolita obtenidas anteriormente en 30 ml de agua bidestilada a los que se han adicionado 60 mg de ácido ascórbico. Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 1,0 g de alginato en 70 ml de agua bidestilada, a 50°C. A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, la cual es sometida a agitación magnética durante 24 h a temperatura ambiente, obteniéndose un material composite en forma de gel.

Para la preparación y posterior entrecruzamiento de las películas delgadas se procede igual que se describe en el ejemplo 1. El material composite resultante presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura compacta donde las partículas del bio-híbrido aparecen homogéneamente dispersas en la matriz de alginato. La incorporación del bio-híbrido zeína-arcilla en la matriz polimérica de alginato reduce la solubilidad de la película, optimizando sus propiedades de barrera al paso de vapor de agua. Las películas además pueden presentar el carácter anti-bacteriano asociado a la zeína y propiedades antioxidantes debidas al ácido ascórbico, siendo por lo tanto materiales prometedores en el sector alimentario.

**Ejemplo 9. - Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden carboximetilcelulosa y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero carboximetilcelulosa y el bio-híbrido zeína-sepiolita. En primer lugar se prepara el bio-híbrido zeína-sepiolita, para lo cual se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se ha utilizado 0,06 g de zeína para obtener una proporción en peso final 0,2:1 de zeína-sepiolita en el bio-híbrido final, que fue caracterizado por diversas técnicas

físico-químicas (FTIR, TG-ATD, etc.). Para la preparación de un material composite zeína-sepiolita/carboximetilcelulosa en la proporción de 1:1, se prepara por un lado una suspensión A con 1,0 g del bio-híbrido zeína-sepiolita obtenido anteriormente en 30 ml de agua doblemente destilada. Por otro lado, se prepara una disolución B que contiene 1,0 g de carboximetilcelulosa en 70 ml de agua bidestilada a 50°C. A continuación y sin dejar esta última mezcla enfriarse, se añade la suspensión A lentamente sobre la disolución B, siendo sometida la mezcla a agitación magnética durante 24h a temperatura ambiente, obteniéndose un gel a partir del cual se procesa el material composite. Así, a partir de este gel se preparan películas delgadas depositando el mismo sobre placas Petri de vidrio y dejando evaporar los disolventes a temperatura ambiente y presión atmosférica. El material bio-nanocomposite resultante presenta un módulo elástico de tracción de aproximadamente 5,5 GPa. Estas películas pueden presentar además un carácter anti-bacteriano sin necesidad de otros aditivos debido a la presencia de zeína, siendo por lo tanto materiales prometedores para aplicaciones en el sector alimentario.

**Ejemplo 10. - Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden hidroxipropilmetilcelulosa y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero hidroxipropilmetilcelulosa y el bio-híbrido zeína-sepiolita. En primer lugar se prepara el bio-híbrido zeína-sepiolita, para lo cual se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se ha utilizado 0,2 g de zeína para obtener una proporción en peso final 0,6:1 de zeína-sepiolita en el bio-híbrido final, que fue caracterizado por diversas técnicas físico-químicas (FTIR, TG-ATD, etc.). Para la preparación de un material composite zeína-sepiolita/hidroxipropilmetilcelulosa en la proporción de 1:1, se procede como se ha descrito en el ejemplo 9, excepto que la disolución B utilizada contiene 1,0 g de hidroxipropilmetilcelulosa en 70 ml de agua bidestilada y se prepara a temperatura ambiente.

Para la preparación de las películas delgadas a partir del gel se procede igual que en el ejemplo 9, determinándose que módulo elástico de tracción del material es en este caso de aproximadamente 3,2 GPa. Estas películas pueden presentar además un carácter anti-bacteriano sin necesidad de otros aditivos debido a la presencia de la zeína, siendo por lo tanto materiales prometedores para aplicaciones en el sector alimentario.

**Ejemplo 11. - Preparación de películas delgadas autosoportadas que comprenden en almidón de maíz y como carga el bio-híbrido zeína-sepiolita.**

Este ejemplo se refiere a la elaboración de un material composite que comprende el biopolímero almidón de maíz y el bio-híbrido zeína-sepiolita. En primer lugar se prepara el bio-híbrido zeína-sepiolita, para lo cual se procede igual que en el ejemplo 1, excepto que en este caso se ha utilizado 0,3 g de zeína para obtener una proporción en peso final 1:1 de zeína-sepiolita en el bio-híbrido final que fue caracterizado por diversas técnicas físico-químicas (FTIR, TG-ATD, etc.). Para la preparación de un material composite zeína-sepiolita/almidón de maíz en la proporción de 1:0,5, se procede como se ha descrito en el ejemplo 9 excepto que la suspensión A contiene 1,33 g del bio-híbrido zeína-sepiolita y la disolución B utilizada contiene 0,66 g de almidón de maíz en 70 ml de agua bidestilada a temperatura 80°C. Bajo agitación magnética y temperatura de 80°C, se añaden 0,16g de glicerol a la suspensión B como plastificante. A continuación, la suspensión A se añade lentamente sobre la disolución B, siendo sometida la mezcla a agitación magnética durante 24h a temperatura ambiente, obteniéndose un gel a partir del cual se procesa el material composite. Así, a partir de este gel se preparan películas delgadas como se ha descrito en el ejemplo 9 excepto que las placas utilizadas fueron de metacrilato.

**REIVINDICACIONES**

1. Material composite que comprende un bio-híbrido de zeína-arcilla y un polímero.
- 5 2. Material composite según la reivindicación 1, caracterizado porque el polímero es un biopolímero.
3. Material composite según la reivindicación 2, caracterizado porque el biopolímero es un polisacárido.
- 10 4. Material composite según la reivindicación 3, caracterizado porque el polisacárido se selecciona entre alginato, xantano, goma gellan, pectina, kappa-carragenato y iota-carragenato.
5. Material composite según la reivindicación 3, caracterizado porque el polisacárido se selecciona de entre un derivado de celulosa, almidón o cualquiera de sus combinaciones entre ellos o con otros polisacáridos.
- 15 6. Material composite según la reivindicación 5, caracterizado porque el polisacárido es almidón o cualquiera de sus derivados.
7. Material composite según la reivindicación 5, caracterizado porque el derivado de celulosa se selecciona de entre hidroxipropilmetilcelulosa o carboximetilcelulosa.
- 20 8. Material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado porque la arcilla que forma parte del bio-híbrido se selecciona entre una arcilla de fibrosa o una arcilla laminar.
9. Material composite según la reivindicación 8, caracterizado porque la arcilla de morfología fibrosa se selecciona entre sepiolita y palygorskita.
- 25 10. Material composite según la reivindicación 8, caracterizado porque la arcilla de estructura laminar se selecciona entre montmorillonita, saponita,

estevensita, hectorita, beidellita, illita, clorita, talco, pirofillita, caolinita, halloisita, vermiculita o arcillas sintéticas.

11. Material composite según la reivindicación 8 ó 10 caracterizado porque la arcilla de estructura laminar está modificada con un compuesto orgánico.
- 5 12. Material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, caracterizado porque además comprende al menos un aditivo.
13. Material composite según la reivindicación 12 caracterizado porque el aditivo se selecciona entre antioxidantes, fármacos, antibióticos, fungicidas, pesticidas, colorantes o nanopartículas metálicas y de óxidos metálicos.
- 10 14. Procedimiento de preparación de un material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, que comprende las siguientes etapas:
  - a) Mezcla de una suspensión de arcilla en un disolvente polar y una disolución de zeína en un disolvente polar y posterior secado.
  - b) Mezcla de una suspensión que comprende el material bio-híbrido zeína-arcilla obtenido en la etapa a) y un disolvente polar, y una disolución que comprende el polímero o un monómero precursor del polímero y un disolvente polar, y posterior agitación de la mezcla.
  - c) Eliminación del disolvente del material composite obtenido en la etapa
- 15 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado porque en la etapa a) las proporciones relativas en peso de zeína frente al peso de arcilla están comprendidas entre 0,1:1 y 5:1.
- 20 16. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 ó 15, caracterizado porque en la etapa b) las proporciones relativas en peso del bio-híbrido zeína-arcilla frente al peso del polímero están comprendidas entre 1:0,3 y 1:1.
- 25

17. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 16, caracterizado porque el disolvente polar se selecciona entre agua, un alcohol o mezclas de ambos.
18. Procedimiento según la reivindicación 17, donde el alcohol se selecciona entre etanol o isopropanol.
19. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 18, caracterizado porque en la etapa a) se incorpora al menos un aditivo.
20. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 19, caracterizado porque la arcilla incorporada en la etapa a) contiene al menos un aditivo.
21. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 20, caracterizado porque en la etapa b) se incorpora al menos un aditivo.
22. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 20 ó 21, donde el aditivo es un plastificante.
23. Procedimiento según la reivindicación 22, donde el aditivo es glicerol.
24. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 23, caracterizado porque la etapa c) se realiza a una temperatura comprendida entre 15 y 35°C y a una presión menor o igual a 1 atmósfera.
25. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 24, caracterizado porque la etapa c) se realiza mediante congelación y posteriormente un proceso de liofilización.
26. Procedimiento según la reivindicación 25 caracterizado porque la etapa c) se realiza en un molde.
27. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 14 a 26 caracterizado porque además comprende una etapa de entrecruzamiento

con un agente entrecruzante que se realiza después de la etapa b) o después de la etapa c).

- 5 28. Procedimiento según la reivindicación 27 donde el agente entrecruzante empleado se selecciona entre sales de calcio, sales de potasio, glutaraldehído o isocianatos.
29. Procedimiento según la reivindicación 28 caracterizado porque cuando el agente entrecruzante es una sal de calcio o de potasio, se selecciona entre cloruro de calcio o cloruro de potasio.
- 10 30. Uso del material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como material de embalaje y envasado de alimentos.
31. Uso del material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como soporte de medicamentos para su posterior liberación controlada.
- 15 32. Uso del material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como soporte de herbicidas, insecticidas, fungicidas y otros plaguicidas para su posterior liberación controlada.
33. Uso del material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como absorbente o secuestrante de micotoxinas presentes en alimentos destinados al uso humano o a alimentación animal.
- 20 34. Uso del material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como soporte para el crecimiento de células.
35. Uso del material composite según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13 como aislante mecánico, acústico o térmico.

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.  
PCT/ ES 2010/070404

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

**C08K 13/00** (2006.01)

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)

C08K

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)

INVENES,EPODOC,XPESP,NPL.CAPLUS

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                                                                                                                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | MARTUCCI,J.F., et al., Biodegradation of three-layer laminated films based on gelatin under indoor soil conditions, Polymer Degradation and Stability, 2009, Vol.94, pp.1307-1313. Available on line the 01-04-2009. Paragraphs: "Abstract" and "1.Introduction". | 1-35                  |
| A         | PINCK,L.A., Adsorption of proteins, inzymes and antibiotics by montmorillonite, Clays and Clay Minerals, 1960, Vol.9, pp.520-529. Paragraph: "Results. Protein-Montmorillonite Complexes".                                                                        | 1-35                  |
| A         | ANGELLIER-COUSSY, H., et al., Functional properties of thermoformed wheat gluten/ montmorillonite materials with respect to formulation and processing conditions, Journal of Applied Polymer Science, 2008, Vol.107, pp. 487-496. Abstract.                      | 1-35                  |

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

|                                                                                                                                                                         |                                                                                                                                                                                                                                              |
|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Special categories of cited documents:                                                                                                                                | "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                                          |
| "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance.                                                               |                                                                                                                                                                                                                                              |
| "E" earlier document but published on or after the international filing date                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                                              |
| "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) | "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                                                                 |
| "O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means                                                                                            | "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 documents , such combination being obvious to a person skilled in the art |
| "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed                                                                  |                                                                                                                                                                                                                                              |
|                                                                                                                                                                         | "&" document member of the same patent family                                                                                                                                                                                                |

Date of the actual completion of the international search

13 September 2010 (13.09.2010)

Date of mailing of the international search report

(16/09/2010)

Name and mailing address of the ISA/  
O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.  
Facsimile No. 34 91 3495304

Authorized officer

M. García Poza

Telephone No. +34 91 349 55 68

# INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2010/070404

C (continuation).

DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

| Category* | Citation of documents, with indication, where appropriate, of the relevant passages                                                | Relevant to claim No. |
|-----------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| A         | DE ALCANTARA, A.C.S., et al., Interacciones of zeína con minerales from arcilla, Macla, 2008, Vol.9, pp.25-26. The whole document. | 1-35                  |
| A         | US 2007208124 A1 (SCHIRALDI D.A. et al.) 06.09.2007, paragraphs [0015], [0028], [0030], [0042], [0043].                            | 1-35                  |

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

### Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2010/070404

| Patent document cited<br>in the search report | Publication<br>date | Patent family<br>member(s) | Publication<br>date |
|-----------------------------------------------|---------------------|----------------------------|---------------------|
| US 2007208124 A                               | 06.09.2007          | US 2008132632 A            | 05.06.2008          |
| <hr/>                                         |                     |                            |                     |
|                                               |                     |                            |                     |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°  
PCT/ ES 2010/070404

## A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

**C08K 13/00** (2006.01)

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)  
C08K

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)

INVENES,EPODOC,XPESP,NPL.CAPLUS

## C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

| Categoría* | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                                                                                                                                                          | Relevante para las reivindicaciones N° |
|------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| A          | MARTUCCI,J.F., et al., Biodegradation of three-layer laminated films based on gelatin under indoor soil conditions, Polymer Degradation and Stability, 2009, Vol.94, págs.1307-1313. Disponible en línea el 01-04-2009. Apartados: "Abstract" y "1.Introduction". | 1-35                                   |
| A          | PINCK,L.A., Adsorption of proteins, enzymes and antibiotics by montmorillonite, Clays and Clay Minerals, 1960, Vol.9, págs.520-529. Apartado: "Results. Protein-Montmorillonite Complexes".                                                                       | 1-35                                   |
| A          | ANGELLIER-COUSSY, H., et al., Functional properties of thermoformed wheat gluten/ montmorillonite materials with respect to formulation and processing conditions, Journal of Applied Polymer Science, 2008, Vol.107, págs. 487-496. Resumen.                     | 1-35                                   |

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

|                                                                                                                                                                                              |     |                                                                                                                                                                                                                                                                            |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| * Categorías especiales de documentos citados:                                                                                                                                               | "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.     |
| "A" documento que define el estado general de la técnica no considerado como particularmente relevante.                                                                                      | "X" | documento particularmente relevante; la invención reivindicada no puede considerarse nueva o que implique una actividad inventiva por referencia al documento aisladamente considerado.                                                                                    |
| "E" solicitud de patente o patente anterior pero publicada en la fecha de presentación internacional o en fecha posterior.                                                                   | "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. |
| "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). | "&" | documento que forma parte de la misma familia de patentes.                                                                                                                                                                                                                 |
| "O" documento que se refiere a una divulgación oral, a una utilización, a una exposición o a cualquier otro medio.                                                                           |     |                                                                                                                                                                                                                                                                            |
| "P" documento publicado antes de la fecha de presentación internacional pero con posterioridad a la fecha de prioridad reivindicada.                                                         |     |                                                                                                                                                                                                                                                                            |

|                                                                                                                                                                                  |                                                                                                     |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Fecha en que se ha concluido efectivamente la búsqueda internacional.<br><b>13 Septiembre 2010 (13.09.2010)</b>                                                                  | Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional<br><b>16-SEPTIEMBRE-2010 (16/09/2010)</b> |
| Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional<br>O.E.P.M.<br>Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.<br>N° de fax 34 91 3495304 | Funcionario autorizado<br><b>M. García Poza</b><br>N° de teléfono +34 91 349 55 68                  |

# INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070404

| C (continuación). DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES |                                                                                                                                      |                                        |
|------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|----------------------------------------|
| Categoría*                                           | Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes                                                             | Relevante para las reivindicaciones N° |
| A                                                    | DE ALCANTARA, A.C.S., et al., Interacciones de zeína con minerales de la arcilla, Macla, 2008, Vol.9, págs.25-26. Todo el documento. | 1-35                                   |
| A                                                    | US 2007208124 A1 (SCHIRALDI D.A. et al.) 06.09.2007, párrafos [0015], [0028], [0030], [0042], [0043].                                | 1-35                                   |

## INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

### Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2010/070404

| Documento de patente citado<br>en el informe de búsqueda | Fecha de<br>Publicación | Miembro(s) de la<br>familia de patentes | Fecha de<br>Publicación |
|----------------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|-------------------------|
| US 2007208124 A                                          | 06.09.2007              | US 2008132632 A                         | 05.06.2008              |
| <hr/>                                                    |                         |                                         |                         |