

(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 2010/081918 A1

(43) Fecha de publicación internacional
22 de julio de 2010 (22.07.2010)

PCT

- (51) Clasificación Internacional de Patentes:
C08J 9/28 (2006.01) C08K 3/34 (2006.01)
- (21) Número de la solicitud internacional:
PCT/ES2009/070542
- (22) Fecha de presentación internacional:
1 de diciembre de 2009 (01.12.2009)
- (25) Idioma de presentación: español
- (26) Idioma de publicación: español
- (30) Datos relativos a la prioridad:
P200900104 14 de enero de 2009 (14.01.2009) 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). **MOREIRA MARTINS FERNANDES, Francisco Miguel** [PT/ES]; Instituto de Ciencia de Materiales de Madrid (ICMM), Campus de Cantoblanco, E-28049 Madrid (ES). **SANTOS MATOS, Charlene Regina** [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 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, RO, RS, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, 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, LS, MW, MZ, NA, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), euroasiática (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), europea (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: RIGID FOAMS OF COMPOSITE TYPE BASED ON BIOPOLYMERS COMBINED WITH FIBROUS CLAYS AND METHOD FOR THE PREPARATION THEREOF

(54) Título : ESPUMAS RÍGIDAS DE TIPO COMPOSITE BASADAS EN BIOPOLIMEROS COMBINADOS CON ARCILLAS FIBROSAS Y SU MÉTODO DE PREPARACIÓN

(57) Abstract: The present invention relates to rigid foams of composite type comprising a biopolymer matrix and particles of silicates belonging to the fibrous clays family (sepiolite and palygorskite). The invention furthermore relates to the procedure for preparation of these materials wherein the phase of drying through lyophilisation or supercritical drying is fundamental for the obtainment of materials having high porosity, together with the use thereof in diverse applications such as acoustic and thermal insulation, packing material, support for solids having electrical, magnetic and optical properties and for drugs and biological species.

(57) Resumen: La presente invención se refiere a espumas rígidas de tipo composite que comprenden una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita). La invención también se refiere al procedimiento de preparación de estos materiales, en el que la etapa de secado mediante liofilización o secado supercrítico es fundamental para obtener materiales de alta porosidad, así como a su uso en aplicaciones diversas tales como aislamiento acústico y térmico, material de embalaje, soporte de sólidos con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas, así como de fármacos y especies biológicas.



WO 2010/081918 A1

ESPUMAS RIGIDAS DE TIPO COMPOSITE BASADAS EN BIOPOLIMEROS
COMBINADOS CON ARCILLAS FIBROSAS Y SU MÉTODO DE
PREPARACIÓN

5 SECTOR DE LA TÉCNICA

La presente invención se refiere a materiales compuestos, también conocidos como composites, de alta porosidad que se presentan como espumas rígidas y que comprenden arcillas fibrosas (sepiolita y palygorskita) y biopolímeros que pueden funcionar como aislantes acústicos y térmicos, protectores en envasado o empaquetado de mercancías, soporte de fármacos y especies biológicas, implantes para regeneración de tejidos. Por tanto, la invención se encuentra dentro del sector de los nuevos materiales, mientras que su aplicación se ubica principalmente en el sector de la construcción, transporte, envasado y biomedicina.

15

ESTADO DE LA TÉCNICA

Las espumas rígidas o materiales celulares ampliamente aplicados para aislamiento y embalaje, están generalmente asociados a polímeros como el poliuretano o el poliestireno preparados de forma que el material polimérico se conforma embebiendo burbujas de tamaño variable (nanómetros a milímetros) de un gas como el aire. En la presente patente, las espumas rígidas objeto de la invención están basadas en materiales composites en lugar de polímeros. Se denominan materiales composites, aquellos constituidos por dos o más fases sólidas, siendo los más comunes aquellos constituidos por un polímero orgánico que constituye la fase continua (matriz) y un sólido inorgánico como fase dispersa que actúa como agente o carga reforzante del polímero. Típicamente, dichos materiales composites presentan mejoras sustanciales de sus propiedades con respecto a los componentes de partida debido a un efecto sinérgico de los mismos. En el caso particular en que el componente de refuerzo, comúnmente denominado "carga" o "filler", presenta dimensiones nanométricas, los materiales composites resultantes se denominan

30

“nanocomposites”, y presentan mejoras aún más notables en muchas de sus propiedades en comparación con los composites convencionales. Dichas mejoras son originadas por un contacto más eficiente entre las partículas de refuerzo y el polímero, que se produce debido a un relativamente elevado valor de la razón entre el área superficial de las partículas y su masa. Un ejemplo de materiales nanocomposites, así como su método de preparación (US2008039570, 2008-02-14, N. Bhiwankar Nikhil, A. Weiss Robert, “Polymer-clay nanocomposites and methods for making the same”, University of Connecticut) utiliza una arcilla laminar y poliestireno modificado para favorecer la intercalación en fase fundida del polímero en el espacio interlaminar de la arcilla, generando láminas de espesor nanométrico que pueden dispersarse aisladamente en el material composite. El nanocomposite generado presenta mejoras significativas en sus propiedades térmicas. Aunque las matrices poliméricas más ampliamente aplicadas en el desarrollo de nanocomposites sean poliolefinas, como el polipropileno y el polietileno, otros polímeros vinílicos como el poliestireno y el policloruro de vinilo, así como otro tipo de polímeros, como las resinas epoxi, las resinas fenólicas, los polilactatos o los poliuretanos han sido de gran interés para producir nanocomposites.

Se está verificando recientemente un auge en la utilización de matrices de origen biológico como son los polipéptidos, los lípidos y los polisacáridos, es decir polímeros de origen natural (biopolímeros) para preparar materiales nanocomposites. Dichos materiales están constituidos por una matriz de origen biológico o bien por un polímero sintético biocompatible, así como de un sólido particulado de dimensiones nanométricas, se denominan bionanocomposites (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). Estos materiales tienen particular interés para aplicación en el envasado de alimentos y aplicaciones biomédicas.

En el área de los materiales nanocomposites la porosidad es una característica textural de elevada importancia en innumerables aplicaciones. La generación de macroporosidad (definida según las normas IUPAC como existencia de poros de dimensiones superiores a 50 nm) en estos materiales imparte

características relevantes en distintos campos de aplicación. Un ejemplo paradigmático de la utilidad de los poros en materiales composites se refiere a la generación de implantes óseos que compaginen excelentes propiedades mecánicas con una arquitectura de poros estructurada de forma que se pueda promover la funcionalidad del órgano a sustituir (osteogénesis, osteoinducción, etc.) (V. Thomas, D.R. Dean, Y.K. Vohra, "Nanostructured Biomaterials for regenerative medicine", *Current Nanoscience*, 2006, 2, 155–177). Otros ejemplos de la importancia de la generación de estructuras con alta macroporosidad consiste en el desarrollo de materiales macroporosos, también conocidos como espumas rígidas o materiales celulares, que presentan baja densidad y buenas propiedades como aislantes térmicos (WO2005082993, 2005-09-09, K. Woo-Nyon, S. Won-Jin, H. Jae-Sung, "Clay-polyurethane nanocomposite and method for preparing the same", Korea University Industry, K. Woo-Nyon, S. Won-Jin, H. Jae-Sung), y aislantes acústicos (JP3247546, 1991-11-05, U. Kazuaki, O. Yuzo, O. Masayuki, K. Yoshitaka, N. Takashi, Y. Wakio, "Sound insulation panel", Matsushita Electric Works Ltd.), así como sustratos que favorecen el crecimiento celular de utilidad en ingeniería de tejidos (*scaffolds*) (J. P. Zheng, C. Z. Wang, X. X. Wang, H. Y. Wang, H. Zhuang, K. D. Yao, "Preparation of biomimetic three-dimensional gelatin/montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering", *React. Funct. Polym.* 67 (2007) 780-788).

Dada la importancia de la macroporosidad en los materiales, se han desarrollado distintas técnicas de generación de poro. Entre las técnicas más relevantes se destaca la liofilización, que consiste en la generación de poros por sublimación del hielo y el secado supercrítico, técnica que induce el secado de la muestra por inyección de CO₂ o de otros disolventes en las denominadas "condiciones supercríticas".

Recientemente se han preparado bionanocomposites procesados como espumas rígidas que comprenden un biopolímero y una arcilla en los que la arcilla es de tipo laminar (montmorillonita) y el polisacárido es agar, gelatina, almidón, alginato sódico o carboximetil celulosa (S. Ohta, H. Nakazawa, "Porous clay-organic composites: potencial substitutes for polystyrene foam",

Appl. Clay Sci. 9 (1995) 425-431). Algunos de estos materiales han sido objeto de una patente, concretamente aquellos que incorporan almidón, alginato sódico o carboximetil celulosa (US 6,228,501 B1, 2001-05-08, "Porous body of polysaccharide or polysaccharide-clay composite, and process for its production" H. Nakazawa, S. Ohta, National Institute for Research in Inorganic Materials).

También se ha descrito la preparación de materiales macroporosos de tipo ternario por combinación de montmorillonita con gelatina y quitosano y su aplicación como soporte para el crecimiento de células en ingeniería de tejidos (J. P. Zheng, C. Z. Wang, X. X. Wang, H. Y. Wang, H. Zhuang, K. D. Yao, "Preparation of biomimetic three-dimensional gelatin/montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering", React. Funct. Polym. 67 (2007) 780-788).

El empleo de arcillas de tipo fibroso en la preparación de bionanocomposites ha sido descrito para el desarrollo de materiales que implican biopolímeros como el colágeno (N. Olmo, M. A. Lizarbe, J. G. Gavilanes, "Biocompatibility and degradability of sepiolite collagen complex" Biomaterials 1987, 8, 67-69.), el quitosano (M. Darder, M. López-Blanco, P. Aranda, A. J. Aznar, J. Bravo, E. Ruiz-Hitzky, "Microfibrous chitosan-sepiolite nanocomposites" Chem. Mater. 2006, 18, 1602-1610) o la gelatina (F. M. Fernandes, A. I. Ruiz, M. Darder, P. Aranda, E. Ruiz-Hitzky, "Gelatin-Clay Bio-Nanocomposites: Structural and Functional Properties as Advanced Materials" J. Nanosci. Nanotechnol. 2009, 9, 221-229), pero en ninguno de estos casos se han empleado técnicas de secado que originen espumas rígidas de elevada porosidad.

No se tiene constancia de materiales composites altamente porosos del tipo de las espumas rígidas objeto de la presente invención que comprenden biopolímeros y arcillas fibrosas. De hecho, el uso de arcillas fibrosas en este tipo de materiales es totalmente novedoso.

DESCRIPCIÓN BREVE

La presente invención se basa en tres aspectos fundamentales:

Un primer aspecto de la invención es la espuma rígida de tipo composite que comprende una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas.

Un segundo aspecto de la invención es el procedimiento de preparación este tipo de material que comprende las etapas de mezcla de una dispersión coloidal de biopolímero con una dispersión coloidal de arcilla, homogenización de la mezcla obtenida hasta obtener un gel y eliminación del agua del gel preparado mediante técnicas de liofilización o de secado supercrítico.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso de este tipo este tipo de espumas como aislantes acústicos y térmicos, material de embalaje, soporte de sólidos con propiedades específicas, así como de fármacos y especies biológicas.

Estos materiales presentan la ventaja, frente a otras espumas rígidas de tipo polimérico, de ser respetuosas con el medioambiente e incluso en ciertos casos biocompatibles, junto con la propiedad de ser ignífuga.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCIÓN

La presente invención se basa en la preparación mediante aplicación de técnicas de liofilización o de secado supercrítico de nuevos materiales nanocomposites que comprenden biopolímeros hidrofílicos (proteínas estructurales y polisacáridos), como matriz de base biológica, y micro- o nanopartículas de uno o varios silicatos del tipo de las arcillas de morfología fibrosa, es decir sepiolita y palygorskita (esta última también conocida como atapulgita). El uso de arcillas fibrosas objeto de la presente invención supone una ventaja frente al uso ya descrito de arcillas de morfología laminar como la montmorillonita y otras esmectitas, ya que las arcillas fibrosas aquí consideradas contienen grupos silanoles superficiales, que junto a su

morfología proporcionan una mayor eficiencia en su interacción con biopolímeros hidrofílicos.

Por tanto, un primer aspecto de la presente invención es la espuma rígida de tipo composite, en adelante espuma composite de la invención, que comprende
5 una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas. Este tipo de espumas composites se obtienen a partir de los componentes (arcilla y biopolímero) que se combinan en medio acuoso, preferentemente como geles o coloides estables, eliminándose ulteriormente el agua de la dispersión mediante tratamientos de liofilización o de secado en
10 condiciones supercríticas.

Un aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en el que la arcilla fibrosa es sepiolita. El uso de sepiolita se considera ventajoso frente a otras arcillas porque existen productos comerciales de sepiolita denominados de grado reológico que forman geles
15 muy estables en agua o en líquidos polares y esto facilita la preparación de los materiales objeto de la presente invención.

Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en el que la arcilla es palygorskita.

Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la
20 invención en la que la matriz biopolimérica es del tipo de las proteínas estructurales.

Un aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la proteína estructural de la matriz polimérica es gelatina.

25 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la proteína estructural de la matriz polimérica es colágeno.

Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que la matriz biopolimérica es del tipo de los polisacáridos
30 neutros.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es almidón.

5 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es agar.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es goma garrofín.

10 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido neutro de la matriz polimérica es goma guar.

Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención que comprende una matriz biopolimérica de polisacáridos cargados positivamente.

15 Un aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado positivamente de la matriz biopolimérica es quitosano.

20 Otro aspecto preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención que comprende una matriz biopolimérica de polisacáridos cargados negativamente.

Un aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado negativamente de la matriz biopolimérica es alginato.

25 Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado negativamente de la matriz biopolimérica es xantano.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es la espuma composite de la invención en la que el polisacárido cargado negativamente de la matriz biopolimérica es algún carragenato.

Las ventajas que presentan todos los biopolímeros aquí considerados son su biodegradabilidad y su alta biocompatibilidad.

Un segundo aspecto de la presente invención es el procedimiento de preparación de la espuma composite de la invención, en adelante
5 procedimiento de la invención, que comprende las siguientes etapas:

- a) Mezcla de una dispersión coloidal de un biopolímero con una dispersión coloidal de una arcilla fibrosa
- b) Homogenización de la mezcla obtenida en a) hasta obtener un gel
- c) Proceso de eliminación del agua del gel preparado en la etapa b)

10 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa c) se realiza mediante congelación del gel obtenido en b) aplicando posteriormente un proceso de liofilización consistente en la sublimación del hielo generado.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la
15 invención en el que la etapa de congelación previa al proceso de liofilización tiene lugar a una temperatura comprendida entre 77 K y 273 K.

Esta etapa de congelación previa al proceso de liofilización puede llevarse a cabo en distintos medios como por ejemplo al aire frío atmosférico, por inmersión en nitrógeno líquido o producida mediante enfriamiento por la acción
20 de un líquido de refrigeración, como por ejemplo el polietilenglicol termostatzado a baja temperatura y durante distintos periodos de tiempo, que se relacionan con el medio en el que se encuentra el composite a congelar.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la etapa c) se realiza mediante procesos de secado
25 supercrítico.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa a) las disoluciones o dispersiones coloidales del biopolímero y de la arcilla, son mezcladas de forma que produzcan una única dispersión coloidal, homogénea y estable.

Otro aspecto preferente de la presente invención es aquel en que las proporciones relativas en peso del biopolímero frente al de la arcilla en el procedimiento de la invención relativo a la etapa a) están comprendidas entre 1:10 y 10:1

- 5 Otro aspecto más preferente de la presente invención es aquel en que las proporciones relativas en peso de biopolímero frente al de la arcilla en el procedimiento de la invención relativo a la etapa a) están en torno a 1:1.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que en la etapa a) se utiliza una proporción relativa biopolímero inferior a la de arcilla.

10 La espuma composite obtenida a partir del procedimiento de la invención puede ser estabilizada mediante reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas por tratamiento con distintos agentes entrecruzantes monoméricos. En la presente invención se define como agente entrecruzante a especies como los dialdehídos, diacrilatos, diepóxidos, diaminas y diisocianatos, entre otros. Ejemplos de especies entrecruzantes son el formaldehído, el glutaraldehído, el dietilenglicoldiacrilato, el dietilenglicolmetacrilato, el etilenglicoldiacrilato, la N,N-metilenbisacrilamida, el diglicidilester del bisfenol A, entre otros.

20 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la espuma composite obtenida en c) es estabilizada mediante reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a través de las funciones amino, amida, hidroxilo y carboxilo por tratamiento con distintos agentes entrecruzantes monoméricos.

25 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que al gel generado en la etapa b) se le aplica un procedimiento de concentración o dilución, como son la centrifugación, el secado o la adición de disolvente respectivamente, en función de la densidad pretendida.

30 Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que las etapas b) y c) se realizan en un molde que imparta la forma final del composite.

Otro aspecto más preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que las etapas b) y c) se realiza en un molde de naturaleza polimérica o metálica, que presenta baja rugosidad, ausencia de irregularidades texturales y bajo coeficiente de expansión térmica.

- 5 La espuma composite preparada mediante el procedimiento de la invención puede ser sometida a modificaciones químicas para lograr alterar sus propiedades estructurales o funcionales.

Otro aspecto preferente de la presente invención es el procedimiento de la invención en el que la espuma composite obtenida en c) es posteriormente
10 modificada mediante la silanización de las funciones hidroxilo del material, para aumentar el carácter hidrofóbico de la espuma composite.

Un tercer aspecto de la presente invención es el uso de la espuma composite de la invención en aislamiento térmico y acústico de edificios y otras obras civiles, así como en medios de transporte como aviones, trenes y automóviles.

- 15 Asimismo, otro aspecto de la presente invención es el uso de la espuma composite de la invención para su aplicación como material de embalaje y como soporte de sólidos con propiedades específicas como eléctricas, magnéticas y ópticas, especies o fragmentos de especies de origen biológico como por ejemplo algas y virus, así como de medicamentos y otras especies
20 bioactivas como pesticidas. Presentan además frente a otras espumas rígidas de tipo polimérico las ventajas de ser respetuosas con el medioambiente e incluso en ciertos casos biocompatibles, junto con la propiedad de ser ignífugas.

25 **EJEMPLOS DEMOSTRATIVOS DE LA INVENCION**

Ejemplo 1. Preparación de la espuma composite que comprende gelatina y sepiolita concentrada por centrifugación

- Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 60°C. Paralelamente se mezclan 2,5 gramos de sepiolita Pangel[®] S9 suministrada por la empresa
30 TOLSA S.A. (secada a 120°C, 12h) con 2,5 gramos de gelatina tipo A de origen

porcino hasta obtener una mezcla de sólidos homogénea. Se añade a dicha mezcla la cantidad de agua previamente referida manteniendo la temperatura de 60°C durante 12h sin agitar hasta que se homogenice. Se efectúa enseguida un paso de centrifugación del gel obtenido a 5000 rpm durante 20 minutos, se descarta la fase sobrenadante. Se distribuye la fase resultante de la centrifugación en moldes de polimetilmetacrilato a 60°C y se enfría a 4°C durante 12 h. Se somete en seguida el conjunto a enfriamiento en un congelador con atmosfera de aire a -20°C durante 12h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h a una temperatura de -80 °C y presión de 0,030 mbar.

El composite resultante presenta una variación de la cantidad relativa de biopolímero frente a arcilla del 1:1 al 1:3, según datos obtenidos por análisis químico.

El composite resultante presenta un módulo elástico de compresión de 41,8 MPa obtenido en ensayos de compresión a una velocidad constante de 5 mm/min en experimentos de medida realizados por triplicado. Dicho valor representa una mejora superior al 300% respecto a un material composite preparado con una arcilla laminar (Cloisite, Southern Clay Sciences) siguiendo el mismo procedimiento.

El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

25

Ejemplo 2. Preparación de la espuma composite que comprende gelatina y sepiolita

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 60°C. Paralelamente se mezclan 2,5 gramos de sepiolita Pangel[®] S9 (secada a 120°C, 12h) con 2,5 gramos de gelatina tipo A de origen porcino hasta obtener una mezcla de sólidos homogénea. Se añade a dicha mezcla la cantidad de agua previamente

referida manteniendo la temperatura de 60°C durante 12h sin agitar hasta que se homogenice la mezcla. Posteriormente se distribuye el gel formado en moldes de polimetilmetacrilato a 60°C y se enfría a 4°C durante 12 h. Se somete enseguida el conjunto a enfriamiento en congelador en una atmosfera
5 de aire a -20°C durante 12h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h a una temperatura de -80 °C y una presión de 0,030 mbar.

El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos
10 poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

Ejemplo 3. Preparación de la espuma composite que comprende xantano y sepiolita

15 Se añaden 0,5 g de xantano a 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. Se dispersa 1 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2 h. A continuación, se mezcla la disolución de xantano con
20 la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla en un agitador magnético a 400 rpm durante 2 h a temperatura ambiente. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h a una temperatura de -80 °C y una presión de 0,030 mbar. Las espumas resultantes presentan macroporos de
25 aproximadamente 250 µm de diámetro según observación bajo microscopio óptico y una densidad de 0,02 g/cm³.

Ejemplo 4. Preparación de la espuma composite que comprende goma garrofín y sepiolita

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 75°C y se añaden 0,5 g de goma garrofín, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 75°C durante 16 h. Se dispersa 1 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de goma garrofín con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla en un agitador magnético a 400 rpm y 80 °C durante 2 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h a una temperatura de -80 °C y una presión de 0,030 mbar.

El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido, una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

Ejemplo 5. Preparación de la espuma composite que comprende goma garrofín y sepiolita concentrada por centrifugación

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 75°C y se añaden 0,5 g de goma garrofín, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 75°C durante 16 h. Se dispersa 1 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de goma garrofín con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla en un agitador magnético a 400 rpm y 80 °C durante 2 h. Posteriormente se centrifuga la preparación a 10000 rpm durante 15 min y se desecha el líquido sobrenadante. De esta forma se obtiene una mezcla de goma garrofín y sepiolita con una concentración próxima a 10%

(peso/volumen). Finalmente, se congela el gel resultante de la centrifugación a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h a una temperatura de -80 °C y una presión de 0,030 mbar.

El material presenta, bajo observación al microscopio electrónico de barrido,
5 una textura porosa formada por zonas compactas donde las fibras se integran en la matriz de la gelatina y zonas sin material, denominadas poros. Dichos poros, que se originan por sublimación del hielo en el proceso de liofilización, son de tamaño micrométrico y están interconectados.

10 **Ejemplo 6. Preparación de la espuma composite que comprende almidón y sepiolita**

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de almidón de patata, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 80°C durante 2h, hasta su homogenización. Se
15 dispersan 5 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de almidón con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80 °C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de
20 polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h.

Ejemplo 7. Preparación de la espuma composite que comprende almidón y palygorskita

25 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de almidón de patata, manteniendo la preparación bajo agitación magnética y temperatura constante de 80°C durante 2h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de palygorskita (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación
30 magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de almidón con

la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80 °C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h.

5

Ejemplo 8. Preparación de la espuma composite que comprende alginato y sepiolita

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de alginato de sodio, manteniendo la preparación bajo temperatura constante de
10 80°C y agitador de varillas durante 2h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de alginato con
15 rpm y 80 °C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h.

El composite resultante presenta un módulo elástico de compresión de 16,8 MPa obtenido en ensayos de compresión a una velocidad constante de 5
20 mm/min realizados por triplicado.

Ejemplo 9. Preparación de la espuma composite que comprende alginato y palygorskita

Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de alginato de sodio, manteniendo la preparación bajo temperatura constante de
25 80°C y agitador de varillas durante 2h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de palygorskita (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de alginato con la
30 suspensión de palygorskita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a

200 rpm y 80 °C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h.

El composite resultante presenta un módulo elástico de compresión de 21,5
5 MPa obtenido en ensayos de compresión a una velocidad constante de 5mm/min realizados por triplicado.

Ejemplo 10. Preparación de la espuma composite que comprende iota-carragenato y sepiolita

10 Se calientan 50 mL de agua ultrapura o destilada a 80°C y se añaden 5 g de iota-carragenato, manteniendo la preparación bajo temperatura constante de 80°C y agitador de varillas durante 2h, hasta su homogenización. Se dispersan 5 g de sepiolita Pangel® S9 (previamente secada a 100°C, 24h) en 50 mL de agua ultrapura o destilada, manteniendo la preparación bajo agitación
15 magnética durante 2h. A continuación, se mezcla la disolución de iota-carragenato con la suspensión de sepiolita, agitando la mezcla con un agitador de varillas a 200 rpm y 80 °C durante 24 h. Finalmente, se distribuye la mezcla en moldes de polimetilmetacrilato, se congela a -20°C durante 24 h y se elimina el disolvente mediante liofilización durante 24h.

20

25

REIVINDICACIONES

1. Espuma rígida de tipo composite caracterizada porque comprende una matriz biopolimérica y partículas de silicatos pertenecientes a la familia de las arcillas fibrosas.
5
2. Espuma composite según reivindicación 1 caracterizada porque la arcilla fibrosa es sepiolita.
3. Espuma composite según reivindicación 2 caracterizada porque la arcilla fibrosa es palygorskita.
10
4. Espuma composite según reivindicación 1 caracterizada porque la matriz biopolimérica es una proteína estructural.
5. Espuma composite según reivindicación 4 caracterizada porque la proteína estructural es gelatina.
15
6. Espuma composite según reivindicación 4 caracterizada porque la proteína estructural es colágeno.
20
7. Espuma composite según reivindicación 1 caracterizada porque la matriz biopolimérica es un polisacárido neutro.
8. Espuma composite según reivindicación 7 caracterizada porque el polisacárido neutro es almidón.
25

9. Espuma composite según reivindicación 7 caracterizada porque el polisacárido neutro es agar.
- 5 10. Espuma composite según reivindicación 7 caracterizada porque el polisacárido neutro es goma garrofín.
11. Espuma composite según reivindicación 7 caracterizada porque el polisacárido neutro es goma guar.
- 10 12. Espuma composite según reivindicación 1 caracterizada porque la matriz biopolimérica es un polisacárido cargado positivamente.
13. Espuma composite según reivindicación 12 caracterizada porque el polisacárido cargado positivamente es quitosano.
- 15 14. Espuma composite según reivindicación 1 caracterizada porque la matriz biopolimérica es un polisacárido cargado negativamente.
- 20 15. Espuma composite según reivindicación 14 caracterizada porque el polisacárido cargado negativamente es alginato.
16. Espuma composite según reivindicación 14 caracterizada porque el polisacárido cargado negativamente es xantano.
- 25 17. Espuma composite según reivindicación 14 caracterizada porque el polisacárido cargado negativamente es algún carragenato.

18. Procedimiento de preparación de la espuma composite descrita en las reivindicaciones anteriores caracterizado porque comprende las siguientes etapas:
- 5 a. Mezcla de una dispersión coloidal de biopolímero con una dispersión coloidal de arcilla
 - b. Homogenización de la mezcla obtenida en a) hasta obtener un gel
 - c. Proceso de eliminación del agua del gel preparado en la etapa b).
- 10 19. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque la etapa c) se realiza mediante congelación del gel obtenido en b) aplicando posteriormente un proceso de liofilización consistente en la sublimación del hielo generado.
- 15 20. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque la congelación tiene lugar a una temperatura comprendida entre 77 K y 273 K.
- 20 21. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque la etapa c) se realiza mediante procesos de secado supercrítico.
- 25 22. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque en la etapa a) las disoluciones o dispersiones coloidales del biopolímero y de la arcilla son mezcladas de forma que produzcan una única dispersión coloidal, homogénea y estable.
23. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque en la etapa a) las proporciones

relativas en peso del biopolímero frente al de la arcilla están comprendidas entre 1:10 y 10:1.

5 24.Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 23 caracterizado porque la proporción relativa en peso del biopolímero frente al de la arcilla es 1:1.

10 25.Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 23 caracterizado porque la proporción relativa de biopolímero es inferior a la de arcilla.

15 26.Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque la espuma composite obtenida en c) es estabilizada mediante reacción de entrecruzamiento de las cadenas poliméricas a través de las funciones amino, amida, hidroxilo o carboxilo por tratamiento con distintos agentes entrecruzantes.

20 27.Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque al gel generado en la etapa b) se le aplica un procedimiento de concentración o dilución, como son la centrifugación, el secado o la adición de disolvente respectivamente, en función de la densidad pretendida.

25 28.Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque las etapas b) y c) se realizan en un molde que imparta la forma final del composite.

29.Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 28 caracterizado porque el molde es de naturaleza

polimérica o metálica, que presenta baja rugosidad, ausencia de irregularidades texturales y bajo coeficiente de expansión térmica.

5 30. Procedimiento de preparación de la espuma composite según reivindicación 18 caracterizado porque la espuma composite obtenida en c) es posteriormente modificada mediante la silanización de las funciones hidroxilo del material para aumentar el carácter hidrofóbico de la espuma composite.

10 31. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como aislante termico y acústico y retardante de paso de llama en edificios y otras obras civiles, así como en medios de transporte como aviones, trenes y automóviles.

15 32. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como material de embalaje.

33. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como soporte de sólidos con propiedades eléctricas, magnéticas y ópticas.

20

34. Uso de la espuma composite descrita en las reivindicaciones 1-17 como soporte de especies o fragmentos de origen biológico, por ejemplo algas y virus, así como de medicamentos y otras especies bioactivas como pesticidas.

25

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ ES 2009/070542

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

see extra sheet

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)

C08J, 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, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS, ISI-WEB

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 20070208124 A1 (SCHIRALDI D.A. et al) 06.09.2007, paragraphs [0015], [0028], [0030], [0042], [0043].	1-34
A	J.P. ZHENG et al. "Preparation of biomimetic three dimensional gelatin/ montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering", Reactive and Functional Polymers, Volumen 67, (2000), pages 780-788.	1-34
A	JP 7286060 A (KAGG) 31.10.1995, (abstract) World Patent Index [online], London (Reino Unido), Thompson Publications, Ltd. [recuperado 10.02.2010] DW199601, N° acceso 1996-007005.	1-34
A	JP 8092485 A (KAGG) 09.04.1996, (abstract) World Patent Index [online], London (Reino Unido), Thompson Publications, Ltd. [recuperado 10.02.2010] DW199624, N° acceso 1996-236270.	1-34

Further documents are listed in the continuation of Box C.

See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"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)

"O" document referring to an oral disclosure use, exhibition, or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"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

"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

"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

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

23.February.2010 (23.02.2010)

Date of mailing of the international search report

(25/02/2010)

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. del Carmen Bautista Sanz

Telephone No. +34 91 349 85 53

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International application No.

PCT/ ES 2009/070542

Patent document cited in the search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
US 2007208124 A	06.09.2007	US 2008132632 A	05.06.2008
JP 7286060 A	31.10.1995	JP 2569427 B	08.01.1997
JP 8092485 A	09.04.1996	JP 2636185 B	30.07.1997

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/ES 2009/070542

CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

C08J 9/28 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Solicitud internacional N°
PCT/ ES 2009/070542

A. CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

Ver hoja adicional

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)

C08J, 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, WPI, NPL, XPESP, HCAPLUS, ISI-WEB

C. DOCUMENTOS CONSIDERADOS RELEVANTES

Categoría*	Documentos citados, con indicación, si procede, de las partes relevantes	Relevante para las reivindicaciones N°
X	US 20070208124 A1 (SCHIRALDI D.A. et al) 06.09.2007, párrafos [0015], [0028], [0030], [0042], [0043].	1-34
A	J.P. ZHENG et al. "Preparation of biomimetic three dimensional gelatin/ montmorillonite-chitosan scaffold for tissue engineering", Reactive and Functional Polymers, Volumen 67, (2000), páginas 780-788.	1-34
A	JP 7286060 A (KAGG) 31.10.1995, (resumen) World Patent Index [en línea], Londres (Reino Unido), Thompson Publications, Ltd. [recuperado 10.02.2010] DW199601, N° acceso 1996-007005.	1-34
A	JP 8092485 A (KAGG) 09.04.1996, (resumen) World Patent Index [en línea], Londres (Reino Unido), Thompson Publications, Ltd. [recuperado 10.02.2010] DW199624, N° acceso 1996-236270.	1-34

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.

23.Febrero.2010 (23.02.2010)

Fecha de expedición del informe de búsqueda internacional

25-FEBRERO-2010 (25/02/2010)

Nombre y dirección postal de la Administración encargada de la búsqueda internacional O.E.P.M.

Paseo de la Castellana, 75 28071 Madrid, España.
N° de fax 34 91 3495304

Funcionario autorizado

M. del Carmen Bautista Sanz

N° de teléfono +34 91 349 85 53

INFORME DE BÚSQUEDA INTERNACIONAL

Información relativa a miembros de familias de patentes

Solicitud internacional N°

PCT/ES 2009/070542

Documento de patente citado en el informe de búsqueda	Fecha de Publicación	Miembro(s) de la familia de patentes	Fecha de Publicación
US 2007208124 A	06.09.2007	US 2008132632 A	05.06.2008
JP 7286060 A	31.10.1995	JP 2569427 B	08.01.1997
JP 8092485 A	09.04.1996	JP 2636185 B	30.07.1997

CLASIFICACIÓN DEL OBJETO DE LA SOLICITUD

C08J 9/28 (2006.01)

C08K 3/34 (2006.01)