

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 914 839**

21 Número de solicitud: 202031251

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/105 (2008.01)
C08K 3/015 (2008.01)
B82Y 30/00 (2011.01)

12

PATENTE DE INVENCION CON EXAMEN

B2

22 Fecha de presentación:

15.12.2020

43 Fecha de publicación de la solicitud:

16.06.2022

Fecha de modificación de las reivindicaciones:

07.02.2023

Fecha de concesión:

09.03.2023

45 Fecha de publicación de la concesión:

16.03.2023

73 Titular/es:

UNIVERSIDAD CARLOS III DE MADRID (51.0%)
Área de Transferencia de Tecnología, Parque
Científico Universidad Carlos III Leganés
Tecnológico
28918 LEGANES (Madrid) ES y
UNIVERSIDAD DE ALCALÁ (49.0%)

72 Inventor/es:

MONTALVO GARCÍA, Gemma;
MARTÍN CÁDIZ, Olga y
BASELGA LLIDÓ, Juan

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

54 Título: **MATERIAL COMPUESTO ANTIMICROBIANO Y SU USO COMO MATERIAL DE ENVASADO PARA ALIMENTOS FRESCOS**

57 Resumen:

Material compuesto antimicrobiano y su uso como material de envasado para alimentos frescos. La presente invención se refiere a material compuesto antimicrobiano, formado por una matriz de polímero y un relleno de sal doble de cobre soportada en sílice pirogénica. El material compuesto de la presente invención presenta bajos niveles de migración debido a la fuerte unión de las partículas de cobre dentro de la matriz de sílice pirogénica, además de una gran actividad antimicrobiana. Gracias a esta combinación, el material de la presente invención puede ser utilizado como material de envasado de alimentos frescos, proporcionando una extensión de la vida útil de dichos alimentos durante el almacenamiento y el transporte al garantizar la seguridad y calidad de estos, y a su vez disminuyendo la pérdida y el desperdicio de alimentos.

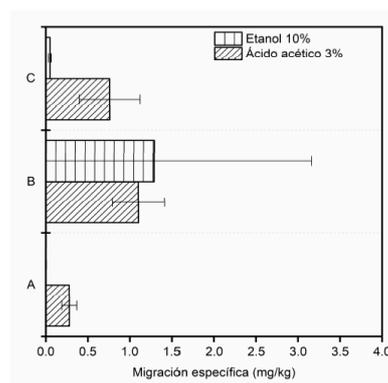


FIG. 1

Aviso: Se puede realizar consulta prevista por el art. 41 LP 24/2015. Dentro de los seis meses siguientes a la publicación de la concesión en el Boletín Oficial de la Propiedad Industrial cualquier persona podrá oponerse a la concesión. La oposición deberá dirigirse a la OEPM en escrito motivado y previo pago de la tasa correspondiente (art. 43 LP 24/2015).

ES 2 914 839 B2

DESCRIPCIÓN

MATERIAL COMPUESTO ANTIMICROBIANO Y SU USO COMO MATERIAL DE ENVASADO PARA ALIMENTOS FRESCOS

5

CAMPO DE LA INVENCION

La presente invención pertenece al campo técnico de nuevos materiales en el sector de la alimentación y, más específicamente, a un material compuesto antimicrobiano, formado por una matriz polimérica y una sal doble de cobre soportada en sílice pirogénica, que puede ser utilizado como material de envasado para alimentos frescos.

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

15 Actualmente, existe una alta demanda sobre la mejora de las propiedades de los envases de plástico para reducir la pérdida y el desperdicio de alimentos.

Hoy en día, la pérdida y el desperdicio de alimentos siguen siendo un tema muy problemático. La FAO (Organización de las Naciones Unidas para la Agricultura y la Alimentación), en un informe de 2019, presentó que cerca de un tercio de los alimentos del mundo destinados al uso humano (aproximadamente 1.300 millones de toneladas de alimentos por año) se pierde o desperdicia. Esta fue una aproximación de 2011 y todavía se considera la única estimación global que cubre todos los sectores de producción y suministro de alimentos [1].

25 El envasado de alimentos es muy importante en su conservación y prolongación de la vida útil, reduciendo su pérdida o desperdicio. Sin embargo, se culpa a los materiales de embalaje (en su mayoría plásticos) por su impacto ambiental. Pero dado que los envases mejorados se pueden utilizar para reducir los desechos de productos con una gran huella (como la carne y los productos lácteos), puede coexistir un equilibrio que conduzca a mayores beneficios medioambientales por el uso de tecnologías de envasado a base de plástico [1].

Otro aspecto importante relacionado con la seguridad alimentaria, y asociado al desperdicio de alimentos, es el crecimiento microbiano en los alimentos, que conduce a otro problema de salud pública, que son las enfermedades de transmisión alimentaria. *Staphylococcus aureus* y *Salmonella entérica* se encuentran entre las bacterias responsables, la primera de las intoxicaciones alimentarias (intoxicaciones agudas) y la segunda como agente de enfermedades diarreicas [2].

En el estado del arte se encuentran descritos algunos materiales que son aplicables al envasado de alimentos. Una estrategia ya descrita es la dispersión de nano/micro-rellenos inorgánicos en una matriz de polímero para desarrollar envases activos con propiedades termomecánicas mejoradas, con barrera frente a gases y rayos UV, y capacidades antimicrobianas y/o de eliminación de moléculas de gas, etc. [3].

Dependiendo de las propiedades del relleno, estos pueden proporcionar sistemas de captación y / o liberación (de compuestos activos) responsables de un control adecuado de las propiedades de barrera (incluyendo oxígeno y humedad) y del crecimiento microbiano, respectivamente, dentro del envase, lo que lleva a la extensión de la vida útil del producto, seguridad alimentaria y calidad.

Para ello, se aplican innumerables cargas para fabricar materiales compuestos poliméricos binarios (carga / polímero) que pueden proporcionar las propiedades antes mencionadas. Estas cargas incluyen, entre otras:

- i) nanopartículas metálicas, por ejemplo, nanopartículas de plata (AgNPs) ([4], [5], [6] y [7]), nanopartículas de cobre (CuNPs) ([8], [9] y [10]),
- ii) aleaciones Ag-Cu ([11] y [12]), y
- iii) óxidos metálicos, por ejemplo, ZnO ([13], [14]), SiO₂ ([15]), TiO₂ ([16] y [17]).

Además, los materiales compuestos poliméricos ternarios (relleno de doble carga/polímero) a menudo compuestos por dos nanoestructuras o microestructuras conectadas física y/o químicamente (rellenos de doble carga) mezcladas con una matriz de polímero, también son materiales alternativos para mejorar las propiedades del envasado de alimentos.

El uso de rellenos de doble carga puede ofrecer una amplia gama de propiedades mejoradas debido al efecto sinérgico combinado que proviene de ambas estructuras presentes en el relleno.

Por ejemplo, la dispersión en una matriz polimérica de cargas que comprenden nanopartículas metálicas decoradas sobre óxidos metálicos puede proporcionar una actividad antibacteriana sinérgica y mejoras termomecánicas tanto del componente metálico como del óxido metálico, como se muestra en AgNPs / arcilla ([18]) y Ag-CuNPs/ZnO ([19]) en ácido poli (láctico) reforzado y, películas compuestas ternarias de polietileno reforzado con Ag/TiO₂ ([20]) y Ag/CuNPs/SiO₂ ([21] y [22]). En otro ejemplo, el polipropileno reforzado con FeNPs/arcilla que proporcionó un efecto de barrera de gas sinérgico de la dispersión de la arcilla y la actividad de eliminación de oxígeno del componente de hierro ([23]).

Sin embargo, las principales desventajas de los materiales actuales son la ecotoxicidad final del material y que muchos de ellos tienen un coste excesivo. Además, para su aplicación en el sector alimentario es necesario que cumplan una serie de requisitos (como el control de la migración de sus componentes para ser admitido como aditivo de contacto con alimentos), por lo que la interacción de los componentes tiene que ser evaluada minuciosamente para asegurar la calidad y seguridad del material.

Por lo tanto, existe la necesidad de mejorar el envasado de alimentos disponibles actualmente, con nuevos materiales que sean más económicos, más respetuosos con el medioambiente y que presenten unas cualidades adecuadas, como la reducción del crecimiento microbiano, y que ayuden a reducir la pérdida y el desperdicio de alimentos, mejorando su vida útil y seguridad.

15 DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN

La presente invención resuelve los problemas presentes en el estado de la técnica mediante la provisión de un material compuesto antimicrobiano, formado por una matriz de polímero y un relleno de sal doble de cobre soportada en sílice pirogénica, que presenta las características idóneas para producir productos de envasado activo. En la presente invención, el envasado activo sería sin cesión, esto quiere decir que el material compuesto no es un aditivo a ceder al alimento para que este modifique sus propiedades.

Las propiedades del material compuesto de la presente invención proporcionan una extensión de la vida útil de los alimentos frescos durante el almacenamiento y el transporte al garantizar la seguridad y calidad de estos, disminuyendo la pérdida y el desperdicio de alimentos.

El material compuesto de la presente invención presenta bajos niveles de migración debido a la fuerte unión de las partículas de cobre dentro de la matriz de sílice pirogénica, además de una gran actividad antimicrobiana. Se ha comprobado que el material de la presente invención es eficaz principalmente frente a *Staphylococcus aureus*, *Salmonella enterica* y *Listeria Monocytogenes*.

Además, el uso de una sílice pirogénica de grado alimenticio como matriz de dopaje para el material de relleno, permite su aplicación en el sector de la alimentación, debido a su clasificación como aditivo alimentario aprobado (conocido como E551) y sustancia para ser utilizada en materiales en contacto con alimentos [24].

Un primer aspecto de la presente invención se refiere a un material compuesto antimicrobiano, que comprende:

- 5
- i) una matriz formada por un material polimérico que se selecciona del grupo que consiste en polietileno de baja densidad, polipropileno, polietileno, tereftalato de polietileno, ácido poliláctico y poliestireno;
 - ii) un material de relleno que es una sal doble de cobre soportada en sílice pirogénica, donde dicho material de relleno se encuentra disperso en la matriz.

10 En una realización preferida, el material polimérico es polietileno de baja densidad y la sal doble de cobre es sal de hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$).

En otra realización preferida, el material polimérico es ácido poliláctico y la sal doble de cobre es sal de hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$).

15 En otro aspecto de la invención, la presente invención se refiere a una película de embalaje de alimentos frescos que comprende el material compuesto antimicrobiano anteriormente descrito.

Otro aspecto de la invención se refiere al uso del material compuesto anteriormente descrito como material de envasado para alimentos frescos.

20 En la presente invención debe entenderse como alimentos frescos aquellos alimentos que por sus características naturales conservan sus calidades aptas para la comercialización y el consumo durante un plazo inferior a 30 días o que precisan condiciones de temperatura regulada, de comercialización y de transporte.

25 En un último aspecto de la presente invención se refiere que los alimentos frescos pueden ser carne y derivados cárnicos, productos pesqueros, huevos, productos de panadería, productos lácteos, frutas y hortalizas.

30 En la presente invención se utilizan algunas abreviaturas que deben entenderse como: LDPE se refiere a polietileno de baja densidad, FS a sílice pirogénica (*fumed silica*) y CuH se refiere a la sal doble de hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$).

BREVE DESCRIPCIÓN DE LAS FIGURAS

35 Figura 1. Representación de la migración específica de LDPE-Ag/FS (A), LDPE-Cu/FS (B) y LDPE-CuH/FS (C) en disoluciones de etanol al 10% y ácido acético al 3%, para evaluar la

cantidad de material que podría migrar al simulante alimentario. Los resultados están expresados como mg de Ag o Cu por kg de simulante alimentario.

Figura 2. Representación de la tasa de supervivencia (%) del LDPE puro, LDPE-Ag/FS (A),
5 LDPE-Cu/FS (B) y LDPE-CuH/FS (C) frente *S. aureus* y *S. enterica*.

DESCRIPCIÓN DE MODOS DE REALIZACIÓN

Habiendo descrito la presente invención, se ilustra adicionalmente mediante los siguientes ejemplos. El propósito de los ejemplos indicados a continuación sirve para ilustrar la invención,
10 sin por ello limitar el alcance de esta.

Ejemplo 1. Preparación del material compuesto antimicrobiano de la presente invención

Para este ejemplo, el material polimérico elegido es el polietileno de baja densidad (LDPE,
15 Riblene MP30R, $d_{25^{\circ}\text{C}} = 0,925 \text{ g/cm}^3$, Versalis, Milán, Italia). La granza de polímero se utilizó sin pretratamiento.

Se sintetizaron materiales de relleno basados en plata metálica redonda (Ag, tamaño promedio de 210 nm), cobre (Cu, tamaño promedio de 310 nm) y sal de hidroxinitrato de cobre en forma de placa ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, tamaño medio de 930 x 60 nm de largo x ancho) soportados sobre una sílice pirogénica de grado alimentario (*fumed silica*, FS). Se utilizaron estos materiales de relleno para su incorporación en la matriz de polímero. Los componentes activos de dopaje tienen un porcentaje cuantificado (% en peso) de ~ 43%, 35% y 14% para Ag, Cu y $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$, respectivamente.
25

Los materiales de relleno basados en Ag y Cu no son objeto de la presente invención, pero son empleados para demostrar la actividad y propiedades mejoradas de la presente invención frente a otros compuestos.

30 La granza de LDPE se mezclaron en estado fundido a 120°C en un mezclador de tornillo Haake (Thermo Haake Rheomix PolyLab System) durante 40 min y a 40 rpm (rotaciones por minuto) con la cantidad apropiada de Ag, Cu y $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ soportados sobre sílice pirogénica para obtener una concentración final del 2% en peso. La optimización de los materiales de relleno se realizó en base a las características fisicoquímicas óptimas y al inicio
35 de la actividad antibacteriana con una carga del 2%.

Antes del procesamiento de la masa fundida, los diferentes materiales de relleno se secaron durante la noche a 75-80°C.

5 A continuación, los masterbatches se conformaron utilizando una prensa hidráulica de placas caliente (Fontijne Press) a 120°C y 120 kN durante 18 min, obteniéndose materiales compuestos que tiene como matriz el LDPE y como material de relleno Ag, Cu y $\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$ soportados sobre sílice pirogénica.

Ejemplo 2. Evaluación de la migración del material compuesto de la presente invención para su uso en alimentación.

10 La migración es un problema de seguridad crítico que debe tenerse en cuenta cuando se aplican rellenos para mejorar las propiedades de los polímeros para aplicaciones de envasado de alimentos. La migración a los alimentos de los rellenos inorgánicos dentro del polímero de envasado es uno de los principales problemas a la hora de utilizar este tipo de materiales, ya que podría conducir a la toxicidad humana [25,26].

15 Por lo tanto, es muy importante que los materiales de envasado cumplan con los límites de migración establecidos impuestos por las diversas agencias reguladoras mundiales dedicadas a la seguridad alimentaria, para que sean aceptados en el mercado.

20 En este ejemplo se evaluó la migración de los materiales compuestos obtenidos en el ejemplo 1. Para ello, se realizaron pruebas de migración específicas en disoluciones de etanol al 10% y ácido acético al 3%, para evaluar la cantidad de material que podría migrar al simulante alimentario. Los resultados expresados como mg de Ag o Cu por kg de simulante alimentario se muestran en la Figura 1.

25 Un simulante alimentario es un medio de ensayo que imita un alimento. En su comportamiento, el simulante alimentario imita la migración a partir de materiales en contacto con los alimentos.

30 Esta migración específica en mg de Ag o Cu por kg de simulante alimentario se midió a 40°C durante 10 días. Los valores estimados dan la relación superficie/masa estándar de 6 dm²/kg estipulada en el Reglamento (UE) n° 10/2011 de la Comisión, de 14 de enero de 2011 sobre materiales y objetos plásticos destinados a entrar en contacto con alimentos. Dicha ley realiza la asignación general y específica de los simulantes alimentarios a alimentos.

35 Para LDPE-Ag/FS (A), LDPE-Cu/FS (B) y LDPE-CuH/FS (C) se obtuvieron 0,28, 1,10 y 0,76 mg/kg del simulante alimentario ácido acético, y 0, 1,29 y 0,050 mg/kg del simulante alimentario etanol, respectivamente. Los valores medios obtenidos para el Cu migrado en los

materiales compuestos LDPE-Cu/FS y LDPE-CuH/FS están, respectivamente, dentro y por debajo del límite de 5 mg/kg (véase Figura 1) impuesto para el cobre por la Unión Europea [24]. Sin embargo, en el caso de LDPE-Ag/FS, específicamente en el simulante ácido acético, se obtuvieron valores superiores al límite establecido de migración específica para la plata de 0.05 mg/kg de simulante [27].

Por lo tanto, considerando la liberación específica en los diferentes simulantes, los materiales compuestos LDPE-Cu/FS y LDPE-CuHS/FS cumplen con los límites de migración establecidos para alimentos alcohólicos, ácidos y acuosos, y la película LDPE-Ag/FS solo para productos alimenticios alcohólicos y acuosos.

Gracias a la buena interacción derivado metálico-sílice, pero también a la adhesión de los rellenos Metal/FS a la matriz de LDPE, se obtuvieron límites de migración bajos.

15 Ejemplo 3. Evaluación del efecto antimicrobiano del material compuesto de la presente invención.

En este ejemplo se evaluó el efecto antimicrobiano de los materiales compuestos obtenidos en el ejemplo 1. Adicionalmente, se empleó LDPE puro como material de control. Todos los materiales compuestos se presentaron en forma de película, con un grosor de ~ 500 µm para facilitar su análisis.

Como se indicó anteriormente, las bacterias *S. aureus* (Gram-positivas) y *S. enterica* (Gram-negativas), son dos de las bacterias más habituales responsables de la aparición de enfermedades transmitidas por alimentos. Por lo tanto, restringir su crecimiento puede resultar una vía eficaz hacia la reducción de la diseminación de enfermedades transmitidas por los alimentos, mejorando también la seguridad y calidad de los alimentos.

En este ejemplo se evaluó la capacidad antibacteriana frente *S. aureus* y *S. enterica* del material compuesto de la presente invención (abreviado como LDPE-CuH/FS) y se comparó con los materiales compuestos cuyo material de relleno es Ag (abreviado como LDPE-Ag/FS) y Cu (abreviado como LDPE-Cu/FS), los cuales no son objeto de la presente invención.

Los resultados obtenidos se muestran en la Figura 2, donde se representa la tasa de migración total (%) y la tasa de supervivencia (%) del LDPE puro, LDPE-Ag/FS (A), LDPE-Cu/FS (B) y LDPE-CuH/FS (C) frente *S. aureus* y *S. enterica*. Se establece la unidad formadora de colonias del LDPE puro como la tasa de supervivencia del 100%.

- Los materiales compuestos LDPE-Cu/FS y LDPE-CuH/FS presentaron una reducción más efectiva de ambas bacterias, logrando una tasa de supervivencia de 0.3 y 0.4% contra *S. aureus*, respectivamente, y una tasa de supervivencia de 30.9 y 50.7% contra *S. enterica*, respectivamente. El material compuesto LDPE-Ag/FS, aunque tiene un relleno antibacteriano a base de plata, uno de los rellenos más efectivos para proporcionar actividad antibacteriana a una determinada matriz de polímero, presentó la peor reducción antibacteriana para ambas bacterias con ~ 88,7% y 19,6% de supervivencia. relación para *S. enterica* y *S. aureus*, respectivamente.
- 5
- 10 En resumen, se observó una mayor actividad antibacteriana contra *S. aureus* y *S. enterica*, por parte de los materiales compuestos a base de cobre. Estos resultados destacan la gran capacidad antimicrobiana del material de la presente invención.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] FAO. (2019). *“The state of food and agriculture 2019: moving forward on food loss and waste reduction”*. Rome: Food and Agriculture Organization of the United Nations.
- [2] WHO. (2015). WHO estimates of the global burden of foodborne diseases: foodborne disease burden epidemiology reference group 2007-2015. Geneva: World Health Organization.
- [3] Duncan, T. V. (2011). *“Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors”*. Journal of Colloid and Interface Science, 363(1),1-24.
- 10 [4] Azlin-Hasim, S., Cruz-Romero, M. C., Morris, M. A., Cummins, E., & Kerry, J. P. (2015). *“Effects of a combination of antimicrobial silver low density polyethylene nanocomposite films and modified atmosphere packaging on the shelf life of chicken breast fillets”*. Food Packaging and Shelf Life, 4, 26-35.
- [5] Bumbudsanpharoke, N., Lee, W., & Ko, S. (2018). *“A comprehensive feasibility study on the properties of LDPE-Ag nanocomposites for food packaging applications”*. Polymer Composites, 39(9), 3178-3186.
- 15 [6] Castro-Mayorga, J. L., Freitas, F., Reis, M. A. M., Prieto, M. A., & Lagaron, J. M. (2018). *“Biosynthesis of silver nanoparticles and polyhydroxybutyrate nanocomposites of interest in antimicrobial applications”*. International Journal of Biological Macromolecules, 108, 426-435.
- 20 [7] Jo, Y., Garcia, C. V., Ko, S., Lee, W., Shin, G. H., Choi, J. C., Kim, J. T. (2018). Characterization and antibacterial properties of nanosilver-applied polyethylene and polypropylene composite films for food packaging applications. Food Bioscience, 23, 83-90.
- [8] Grigoriadou, I., Paraskevopoulos, K. M., Karavasili, M., Karagiannis, G., Vasileiou, A., & Bikiaris, D. (2013). *“HDPE/Cu-nanofiber nanocomposites with enhanced mechanical and UV stability properties”*. Composites Part B: Engineering, 55, 407-420.
- 25 [9] Lomate, G. B., Dandi, B., & Mishra, S. (2018). *“Development of antimicrobial LDPE/Cu nanocomposite food packaging film for extended shelf life of peda”*. Food Packaging and Shelf Life, 16, 211-219.
- [10] Tamayo, L., Azócar, M., Kogan, M., Riveros, A., & Páez, M. (2016). *“Copper-polymer nanocomposites: an excellent and cost-effective biocide for use on antibacterial surfaces”*. Materials Science and Engineering: C, 69, 1391-1409.
- 30 [11] Ahmed, J., Mulla, M., Arfat, Y. A., Bher, A., Jacob, H., & Auras, R. (2018). *“Compression molded LLDPE films loaded with bimetallic (Ag-Cu) nanoparticles and cinnamon essential oil for chicken meat packaging applications”*. LWT, 93, 329-338.
- 35 [12] Ahmed, J., Arfat, Y. A., Bher, A., Mulla, M., Jacob, H., & Auras, R. (2018). *“Active chicken meat packaging based on polylactide films and bimetallic Ag–Cu nanoparticles and essential oil”*. Journal of Food Science, 83(5), 1299-459 1310.

- [13] Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2014). "ZnO-reinforced poly(3-hydroxybutyrate-co-3-hydroxyvalerate) bionanocomposites with antimicrobial function for food packaging". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 6(12), 9822-9834.
- [14] Shankar, S., Wang, L.-F., & Rhim, J.-W. (2018). "Incorporation of zinc oxide nanoparticles improved the mechanical, water vapor barrier, UV-light barrier, and antibacterial properties of PLA-based nanocomposite films". *Materials Science and Engineering: C*, 93, 289-298.
- [15] Zou, H., Wu, S., & Shen, J. (2008). "Polymer/silica nanocomposites: preparation, characterization, properties, and applications". *Chemical Reviews*, 108(9), 3893-3957.
- [16] Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2015a). "Development of linseed oil-TiO₂ green nanocomposites as antimicrobial coatings". *Journal of Materials Chemistry B*, 3(21), 4458-4471.
- [17] Díez-Pascual, A. M., & Díez-Vicente, A. L. (2015b). "Nano-TiO₂ reinforced PEEK/PEI blends as biomaterials for load-bearing implant applications". *ACS Applied Materials & Interfaces*, 7(9), 5561-5573.
- [18] Girdthep, S., Worajittiphon, P., Molloy, R., Lumyong, S., Leejarkpai, T., & Punyodom, W. (2014). "Biodegradable nanocomposite blown films based on poly(lactic acid) containing silver loaded kaolinite: a route to controlling moisture barrier property and silver ion release with a prediction of extended shelf life of dried longan". *Polymer*, 55(26), 6776-6788.
- [19] Vasile, C., Râpă, M., Stefan, M., Stan, M., Sergiu, M., Darie, R., Brebu, M. (2017). "New PLA/ZnO:Cu/Ag bionanocomposites for food packaging". *Express Polymer Letters*, 11, 531-544.
- [20] Becaro, A. A., Puti, F. C., Correa, D. S., Paris, E. C., Marconcini, J. M., & Ferreira, M. D. (2015). "Polyethylene films containing silver nanoparticles for applications in food packaging: characterization of physico-chemical and anti-microbial properties". *Journal of Nanoscience and Nanotechnology*, 15(3), 2148-2156.
- [21] Jeziorska, R., Szadkowska, A., Zielecka, M., Wenda, M., & Kepska, B. (2017). "Morphology and thermal properties of HDPE nanocomposites: effect of spherical silica surface modification and compatibilizer". *Polymer Degradation and Stability*, 145, 70-78.
- [22] Pavoski, G., Kalikoski, R., Souza, G., Brum, L. F. W., dos Santos, C., Abo Markeb, A., Galland, G. B. (2018). "Synthesis of polyethylene/silica-silver nanocomposites with antibacterial properties by in situ polymerization". *European Polymer Journal*, 106, 92-101.
- [23] Khalaj, M.-J., Ahmadi, H., Lesankhosh, R., & Khalaj, G. (2016). "Study of physical and mechanical properties of polypropylene nanocomposites for food packaging application: nano-clay modified with iron nanoparticles". *Trends in Food Science & Technology*, 51, 41-48.
- [24] EC. (2011). Commission Regulation (EU) No 10/2011 of 14 January 2011 on plastic materials and articles intended to come into contact with food. L12, 1-89.

[25] Duncan, T. V. (2011). "*Applications of nanotechnology in food packaging and food safety: Barrier materials, antimicrobials and sensors*". Journal of Colloid and Interface Science, 363(1), 510 1-24.

5 [26] Duncan, T. V., & Pillai, K. (2015). "*Release of engineered nanomaterials from polymer nanocomposites: diffusion, dissolution, and desorption*". ACS Applied Materials & Interfaces, 7(1), 2-19.

[27] FSVO. (2016). Annex 10 of the ordinance of the Swiss Federal Department of Home Affairs (FDHA) on materials and articles intended to come into contact with food-stuffs: list of permitted substances for the production of packaging inks and related requirements. Bern:
10 Food Safety and Veterinary Office.

REIVINDICACIONES

1. Un material compuesto antimicrobiano, caracterizado porque comprende:
 - 5 i) una matriz formada por un material polimérico que es polietileno de baja densidad; y
 - ii) un material de relleno que es la sal de hidroxinitrato de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{NO}_3$) soportada en sílice pirogénica, donde dicho material de relleno se encuentra disperso en la matriz.
- 10 2. Película de embalaje de alimentos frescos caracterizada porque comprende el material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1.
3. Uso del material compuesto de acuerdo con la reivindicación 1, como material de envasado para alimentos frescos.
- 15 4. Uso de acuerdo con la reivindicación 3, donde los alimentos frescos son carne y derivados cárnicos, productos pesqueros, huevos, productos de panadería, productos lácteos, frutas y/o hortalizas.

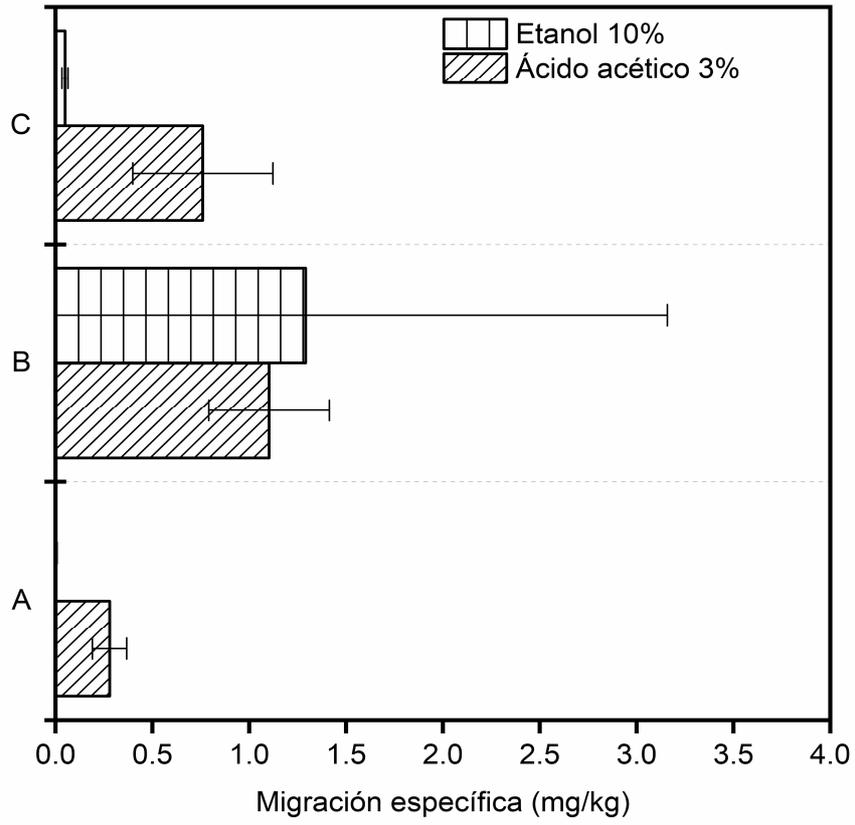


FIG. 1

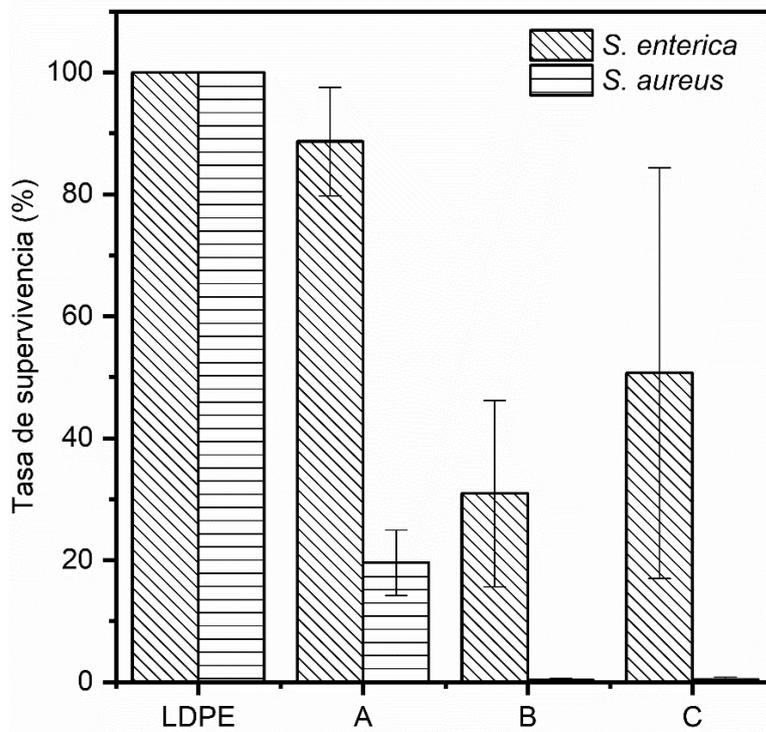


FIG. 2