



MINISTERO DELLO SVILUPPO ECONOMICO
DIREZIONE GENERALE PER LA LOTTA ALLA CONTRAFFAZIONE
UFFICIO ITALIANO BREVETTI E MARCHI

DOMANDA DI INVENZIONE NUMERO	102011901937047
Data Deposito	18/04/2011
Data Pubblicazione	18/07/2011

Classifiche IPC

Titolo

SISTEMI ATTIVI A BASE DI PLA PER LA REALZZAZIONE DI IMBALLAGGI RIGIDI SEMIRIGIDI E FLESSIBILI ATTVI E BIODEGRADABILI.
--

Descrizione

RM 2011 A 000195

Campo dell'invenzione

Questa invenzione è relativa sia al settore dei materiali innovativi biofunzionali, sia a quello degli imballaggi attivi biodegradabili aventi la funzione di migliorare la conservazione dei prodotti alimentari, farmaceutici, cosmetici e di prolungarne la shelf life. In particolare, la presente invenzione riguarda:

- lo sviluppo di un sistema attivo biodegradabile costituito da microparticelle di PLA contenenti antiossidanti naturali idonei al contatto alimentare;
- il metodo e processo per produrre tali sistemi;
- le applicazioni dei sistemi attivi biodegradabili sopra citati per la produzione di imballaggi attivi biodegradabili, flessibili, rigidi e semirigidi destinati ai settori alimentari, farmaceutici e cosmetici (film mono e multistrato, bottiglie, vaschette, pouches, vasetti, contenitori, ecc...).

Introduzione e Stato dell'arte

La ricerca scientifica ed industriale nel settore dell'imballaggio alimentare è sempre più rivolta alla progettazione di soluzioni di imballaggio di nuova generazione che siano al contempo in grado di migliorare la conservazione dei prodotti alimentari e garantire un impatto ambientale minimo. Per rispondere a tali esigenze, una soluzione di grande interesse è offerta dall'utilizzo di biopolimeri, ovvero di polimeri derivanti da fonti naturali e/o biodegradabili, capaci di ridurre notevolmente l'impatto ambientale legato al ciclo di vita degli imballaggi plastici. Tra i biopolimeri finora considerati per

applicazioni nel settore del food packaging (Mater Bi, PHA o acido poli idrossi-alcanoato, PHB o acido poli idrossi-butirato, PLA o acido polilattico, cellulosa, ecc..) il PLA sembra essere il più promettente grazie alle sue buone proprietà ottiche, meccaniche e reologiche che lo rendono particolarmente versatile e facilmente processabile. Tuttavia, alcuni limiti chimico-fisici caratteristici del PLA, legati soprattutto alla sua elevata permeabilità all'ossigeno, ne hanno finora limitato le applicazioni a settori di nicchia, destinandolo al confezionamento di prodotti scarsamente deperibili e poco sensibili ai processi di degradazione ossidativa (es. acque minerali). Una strategia interessante per migliorare le proprietà barriera del PLA potrebbe derivare dall'utilizzo di sostanze barriera attive, quali gli oxygen scavenger (OS). Gli imballaggi attivi contenenti OS permettono di preservare le caratteristiche organolettiche dei prodotti in essi contenuti e di garantirne la freschezza, mediante la rimozione dell'ossigeno presente nello spazio di testa della confezione. Sebbene tali tecnologie siano state ampiamente esplorate nel caso di polimeri tradizionali (poliestere, poliolefine, poliammidi, ecc..) (US 6,083,5851; US 7,214,415; US 0216445; US 7056565 B1), esse sono ancora poco investigate per il PLA (US 6908652 B1; Y. Byun, Y. Teck Kim, S. Whiteside J. Food Eng, 100 2010, 239-244 - MX 2007009634 A; WO 2009/024846 A1). Miranda et al. (WO 98/12250; US 6908652 B1) hanno esteso buona parte dei sistemi attivi utilizzabili per la realizzazione di imballaggi attivi in PET e PEN, quali composti ossidabili e metalli di transizione, idrocarburi insaturi e



metalli di transizione, ascorbati, isoascorbati, solfiti, ecc..., a matrici di PLA per la produzione di strutture multistrato attive. Di particolare interesse è inoltre la funzionalizzazione del PLA mediante antiossidanti naturali quali vitamine, polifenoli, acidi grassi insaturi, flavonoidi, ecc... Tali sostanze possono essere addizionate all'acido polilattico per la produzione di manufatti attivi, totalmente biodegradabili, idonei alla conservazione di alimenti facilmente ossidabili e deperibili. Inoltre, tali sostanze, essendo non nocive e/o tossiche per la salute umana, non comportano problemi di alterazione alimentare e di ulteriori rischi legati alla sicurezza alimentare, in caso di potenziali migrazioni nell'alimento.

La letteratura brevettuale (MX 2007009634 A; WO 2009/024846 A1; US 2008/0142023 A1) e scientifica (Y. Byun, Y. Teck Kim, S. Whiteside, *Journal of Food Eng.*, 100, 2010; pp: 239-244) relativa a tali sistemi, descrive ed indaga le potenzialità di inserire vitamine liposolubili, quali i Tocoferoli, oppure sostanze antimicrobiche (US 2008/0142023 A1), quali composti amminici antimicrobici, esteri o eteri di acidi grassi di polialcoli, ecc...all'interno di matrici polimeriche biodegradabili ed in particolare di acido polilattico (PLA). Tutti i sistemi attivi sopra descritti sono ottenuti preparando un additivo attivo via melt compounding e poi realizzando i manufatti (film, lastre, contenitori, ecc...) mediante processi di trasformazione tradizionali. Tale tecnologia, pur permettendo di realizzare additivi e manufatti con tecniche note al settore dell'imballaggio polimerico, non garantisce elevate proprietà barriera, meccaniche ed ottiche dei

manufatti. Infatti, gli antiossidanti riducono parzialmente la loro attività a seguito dei processi di lavorazione in fase *melt*, a causa delle elevate temperature di processo (circa 180-210°C) a cui sono sottoposti durante la preparazione del masterbatch o del compounding e successivamente della trasformazione finale per la produzione dei manufatti. Inoltre, Y. Byun et al. (Y. Byun, Y. Teck Kim, S. Whiteside, *Journal of Food Eng.*, 100, 2010; pp: 239-244) hanno mostrato che l'aggiunta di piccole percentuali di α -tocoferolo (1.1 % circa) al PLA modifica significativamente la trasparenza e quindi le proprietà ottiche di tale materiale, provocando un incremento di Haze da 1,37% a 21,10%.

Descrizione generale dell'invenzione.

La presente invenzione riguarda:

- lo sviluppo di un sistema attivo biodegradabile costituito da microparticelle (microcapsule e microsfele) di PLA contenenti antiossidanti naturali idonei al contatto alimentare;
- il metodo e processo per produrre tali sistemi.

Tali sistemi biodegradabili, funzionalizzati attivi possono essere utilizzati come additivi con funzione di oxygen scavengers e free radical scavengers nella produzione di manufatti industriali destinati al settore dell'imballaggio alimentare, farmaceutico e della cosmesi. Il sistema consiste in microparticelle (microcapsule e microsfele) di biopolimero, in particolare di PLA, che costituisce la shell o la matrice, contenente al suo interno la fase attiva, costituita da antiossidanti appartenenti alle classi delle vitamine liposolubili



(tocoferoli, vitamina A, vitamina D, ecc.), acidi grassi, flavonoidi, polifenoli, di origine naturale e/o sintetica.

- le applicazioni dei sistemi attivi biodegradabili sopra citati per la produzione di imballaggi attivi biodegradabili, flessibili, rigidi e semirigidi destinati ai settori alimentari, farmaceutici e cosmetici (film mono e multistrato, bottiglie, vaschette, pouches, vasetti, contenitori, ecc.).

In particolare, la presente invenzione riguarda: la produzione di bottiglie attive in PLA, biodegradabili, attive, trasparenti, destinate a prodotti sensibili a processi di ossidazione; la produzione di lastre per realizzare vaschette e trays termoformati; la produzione di contenitori stampati; la produzione di film mono e multistrato biodegradabili ed attivi, aventi proprietà antiossidanti, realizzabili mediante processi di lavorazione tradizionali quali estrusione e coestrusione cast, bi orientata, mono orientata, in bolla ed in doppia bolla. Tali film sono inoltre idonei al contatto alimentare e ad essere sottoposti a processi di stampa, laminazione, saldatura e taglio, secondo le richieste dei processi di converting.

I film multistrato (fino a 5 strati) possono essere costituiti da uno o più strati attivi, realizzati alimentando i corrispondenti estrusori con percentuali variabili di microparticelle attive progettate, realizzate ed oggetto della presente invenzione.

I sistemi attivi che costituiscono gli additivi oggetto di questa invenzione sono realizzati mediante le tecniche di microincapsulazione con evaporazione/estrazione di solvente e di

spray drying. In particolare, le tecniche sopra citate, note per lo più nei settori farmaceutici e bioingegneristici (M. Li, O. Rouaud, D. Poncelet. *Intern. Journal of Pharmaceutics*. 363, 2008; pp 26-39), risultano innovative, efficaci, ed interessanti quando applicate alla produzione di OS biodegradabili per imballaggi in PLA. Infatti, la microincapsulazione di principi attivi solidi o liquidi in particelle (microcapsule e microsfele) di PLA offre molteplici vantaggi:

- realizzare a costi contenuti additivi facilmente processabili durante i processi di estrusione per la produzione di manufatti biodegradabili;
- ridurre i fenomeni degradativi e di disattivazione della fase attiva e della matrice in quanto tali processi avvengono a temperature inferiori di 40°C;
- proteggere la fase attiva da fenomeni di deterioramento foto ossidativo durante lo stoccaggio;
- realizzare additivi non dannosi o nocivi, non inalabili, non tossici sia durante il loro stoccaggio, sia durante i processi di lavorazione.

Inoltre, tali sistemi attivi, quando addizionati al PLA per la produzione di manufatti, permettono di realizzare imballi completamente biodegradabili, attivi ad elevate prestazioni (elevata capacità di assorbimento di ossigeno e di radicali liberi, tempi di attività medio-lunghi), aventi buone proprietà meccaniche e maggiore duttilità rispetto al puro PLA, buona trasparenza, ed in molti casi, a seconda delle fasi attive selezionate, migliore stampabilità e proprietà antifog rispetto al PLA non funzionalizzato. I manufatti attivi ottenuti, sia



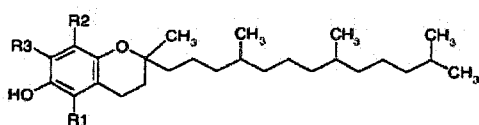
bottiglie, sia film e/o lastre, sono biodegradabili, compostabili e completamente riciclabili.

Descrizione dettagliata dell'invenzione.

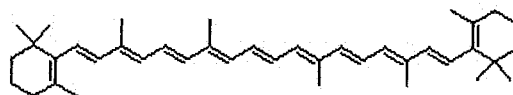
Uno degli oggetti di questa invenzione è un sistema attivo, biodegradabile costituito da microparticelle (microcapsule e microsfele) di polimeri biodegradabili, contenenti antiossidanti naturali. Tali sistemi sono realizzati mediante microincapsulamento per evaporazione/estrazione di solvente (microencapsulation by solvent evaporation/extraction technique) o mediante spray drying.

I polimeri utilizzati per la realizzazione delle microparticelle consistono in polimeri e copolimeri biodegradabili derivati dall'acido lattico e da acidi glicolici, come acidi polilattici (PLA), acido polilattico co-glicolico (PLGA) e polietilen glicole (PEG), polipropilene glicole (PPG) e/o miscele di essi. I polimeri dell'acido polilattico quali il PLA, PLLA, PDLA e le diverse miscele di stereoisomeri, sono preferibili. In particolare, i PLA in oggetto possono essere sia amorfi, sia semicristallini ed il peso molecolare può variare tra 80000 e 400000 Dalton. Tali polimeri costituiscono il rivestimento (microcapsula) o la matrice (microsfere) che racchiude o incorpora la fase o le fasi attive, aventi proprietà antiossidanti e quindi utilizzate come oxygen e free radical scavengers (OS e FRS).

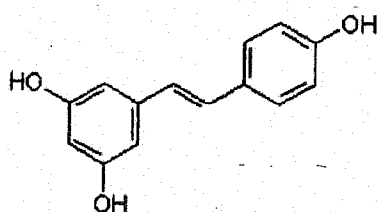
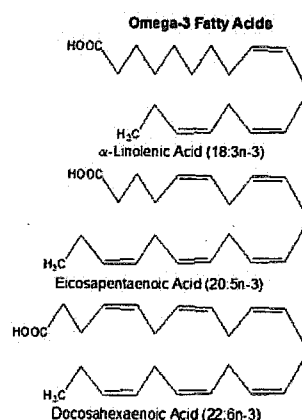
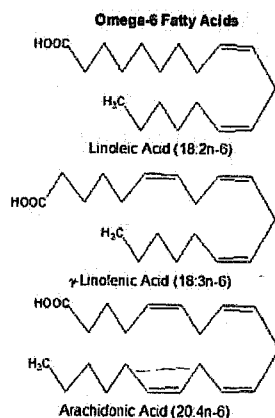
Le fasi attive incorporate nelle microparticelle sono selezionate tra antiossidanti naturali estratti o sintetizzati quali: vitamine liposolubili (tocoferoli, vitamina A, vitamine D, vitamina K, ecc.), acidi grassi, flavonoidi, polifenoli, carotenoidi, ecc.



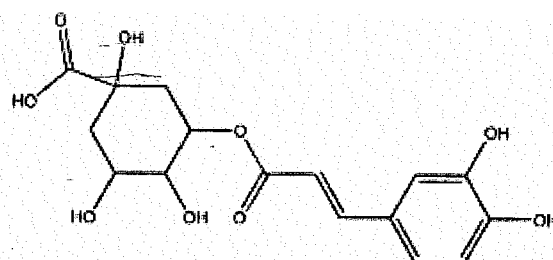
α -Tocoferolo



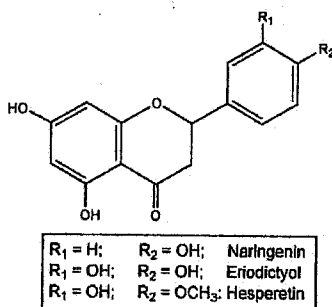
β -Carotene



Resveratrolo



3-(3,4-Dihydroxy-phenyl)-2-hydroxy-3-(4-hydroxyphenyl)propanoic acid
chlorogenic acid



Ci sono diverse procedure per realizzare la microincapsulazione di fasi attive in PLA mediante la tecnica di evaporazione/estrazione del solvente. La scelta della procedura dipende dall'idrofilia o l'idrofobicità della fase attiva. Per gli antiossidanti insolubili o scarsamente solubili in acqua, il metodo dell'emulsione di olio in acqua (Oil / H₂O) risulta essere tra i più efficaci per ottenere

microparticelle contenenti la fase attiva. Questo metodo può essere suddiviso in quattro principali passaggi: (1) dissoluzione dell'antiossidante idrofobico in un solvente organico contenente il polimero; (2) emulsione di questa fase organica (fase dispersa) in una fase acquosa (fase continua) mediante opportuna agitazione ed eventuale utilizzo di tensioattivi; (3) evaporazione del solvente, con relativa trasformazione delle goccioline di fase dispersa in particelle solide; (4) recupero ed essiccazione di micro particelle ed estrazione per eliminare il solvente residuo.

I solventi organici per la preparazione della fase dispersa possono essere: acetato di etile, acetato di pentile, acetone, diclorometano e cloroformio. La fase acquosa sarà costituita da acqua distillata, bidistillata, ed eventualmente da un tensioattivo non tossico da selezionare tra polivinil alcool (PVA), polisorbati (Tween 20, 40, 60, 80 e 85), sorbitani (Span 20, 40, 60, 80 e 85), metilcellulosa e miscele di essi.

La procedura descritta sopra non è adatta per l'incapsulamento di antiossidanti altamente idrofili. Ci sono due ragioni principali: l'antiossidante idrofilo non può essere solubilizzato in solventi organici; l'antiossidante idrofilo diffonde nella fase continua durante la preparazione dell'emulsione e durante l'evaporazione del solvente della fase dispersa, con conseguente perdita di specie attiva nelle microparticelle. Per i sistemi idrofili si adottano dei metodi alternativi quali:



1. Il metodo a doppia emulsione ($H_2O/oil/H_2O$): la soluzione acquosa di antiossidante idrofilo è emulsionato in una fase organica (emulsione H_2O / oil), questa emulsione è poi dispersa in una seconda fase acquosa formando una seconda emulsione;
2. il metodo oil / H_2O con co-solvente: quando la specie attiva non è solubile nel solvente organico principale, un secondo solvente detto co-solvente è necessario per sciogliere l'antiossidante;
3. il metodo di dispersione oil / H_2O : l'antiossidante, allo stato solido, è disperso come polvere nella soluzione di polimero e solvente organico.

Questa invenzione prevede anche che le micro particelle attive siano prodotte mediante spray drying ovvero mediante tecnica di "atomizzazione ad essiccamento a spruzzo". Lo spray drying è particolarmente adatto per la produzione in continuo di prodotti solidi secchi sotto forma di polveri, granulati o agglomerati da materiali liquidi. I prodotti di partenza possono includere soluzioni, emulsioni e sospensioni pompabili. L'essiccazione spray è ideale per garantire la conformità del prodotto finale a standard qualitativi specifici relativi alla distribuzione granulometrica, all'umidità residua, alla densità apparente e alla forma delle particelle. Questo processo prevede l'atomizzazione del materiale liquido in gocce nebulizzate le quali vengono poi a contatto con aria calda in una camera di essiccazione. La nebulizzazione dei prodotti avviene tramite atomizzatori rotanti o ugelli. L'evaporazione dell'umidità dalle gocce e la formazione di particelle secche (tipicamente microcapsule o microsfele di

dimensioni comprese tra 2 e 300 μm di diametro) avviene in condizioni di temperatura e flusso d'aria controllate, mentre la polvere viene continuamente scaricata dalla camera di essiccazione. Le particelle così formate sono raccolte in un opportuno collettore.

Le microparticelle attive oggetto di tale invenzione sono facilmente maneggiabili ed hanno dimensioni micrometriche come osservabile in Figura 1, dove è riportata l'immagine SEM di micro particelle attive in PLA contenenti 40% di fase attiva. In particolare, il diametro di suddette particelle può variare da 50 a 400 micron; diametri variabili tra 100 e 300 micron sono preferibili come riportato nell'esempio di Figura 2 (Fig. 2: Analisi statistica della distribuzione dei diametri delle microcapsule attive in PLA contenenti 40% di fase attiva.) Il contenuto di fase attiva, ossia di antiossidante, rispetto alla massa totale della microparticella, può variare tra il 10% ed l'80%; contenuti di fase attiva variabili tra il 30% ed il 60% sono preferibili.

I sistemi attivi sopra descritti, oggetto di questa invenzione, sono utilizzati come additivi, ossia come OS e FRS, per la produzione di imballaggi attivi, biodegradabili per alimenti sensibili ai fenomeni di degradazione ossidativa, oppure per farmaci e cosmetici. In particolare, le microparticelle attive biodegradabili di cui sopra, opportunamente essiccate, possono essere addizionate, come un comune additivo in polvere, in diverse percentuali a PLA semicristallino grado bottiglia durante il processo di stampaggio a iniezione per la produzione di preforme e successivamente di bottiglie attive, trasparenti e completamente biodegradabili.



La composizione di fase attiva, intesa come percentuale in peso di antiossidante, può variare dall'1% al 20% sul totale; preferibilmente può variare dal 3% al 10% in peso. Le bottiglie attive, biodegradabili in PLA, anch'esse oggetto della presente invenzione, sono idonee al confezionamento di prodotti alimentari e bevande sensibili ai processi di degradazione ossidativa, quali succhi di frutta, oli alimentari, birra, vino, ecc.

Oggetto di questa invenzione sono anche manufatti semirigidi e flessibili in PLA attivi, trasparenti e biodegradabili e/o compostabili, destinati all'imballaggio di alimenti, ovvero di prodotti farmaceutici e cosmetici. Infatti, i sistemi attivi descritti precedentemente, costituiti da microparticelle in PLA contenenti antiossidanti naturali estratti o sintetizzati, possono essere anche utilizzati come additivi di gradi specifici di PLA durante la produzione di articoli per stampaggio, lastre per produrre vaschette termoformate e film mono strato o multistrato.

Nel caso le microparticelle, oggetto di tale invenzione, siano utilizzate come additivi per la produzione di film monostrato attivi, trasparenti, biodegradabili (schema in Figura:4), la fase attiva, intesa come percentuale in peso dell'antiossidante, può essere addizionata al materiale costituente il film (PLA grado film con additivi tradizionalmente utilizzati per garantire la processabilità, quali stabilizzanti, regolatori del coefficiente di frizionamento, ecc..) in percentuale variabile tra l'1% al 20% rispetto al totale. In Figura 3 sono riportate rispettivamente le curve di assorbimento di ossigeno



relative a micro particelle di PLA vuote non attive; 400mg di fase attiva pura; 400mg di fase attiva in micro particelle di PLA; film attivi realizzati addizionando microcapsule attive di PLA a PLA grado film, che mostrano: sia l'attività di OS delle micro particelle oggetto dell'invenzione, sia l'attività dei film prodotti con tali sistemi, sia la stabilità della fase attiva utilizzata in seguito alla microincapsulazione. I processi di trasformazione che vedono coinvolti gli additivi attivi, sottoforma di microparticelle, sono: estrusione per la produzione di film cast, filmatura piana mono e bi-orientata, filmatura in bolla e doppia bolla.

Ulteriore oggetto di questa invenzione riguarda film attivi biodegradabili e/o compostabili, multistrato, multifunzionali come schematizzato nelle Figure 5-8. In particolare, il film multistrato (da 2 a 5 strati) attivo può essere costituito da uno strato esterno termosaldabile, pelabile, di PLA amorfo (strato A nelle Figure 5-8), avente temperatura di transizione vetrosa inferiore a quella degli altri strati (attivo e di struttura) costituenti il film coestruso. Lo strato saldante, che può avere spessore variabile tra 1-10 micron, può essere realizzato con un solo tipo di PLA avente elevato ed adeguato contenuto di stereoisomero D o da miscele di diversi stereoisomeri L e D con percentuali variabili dallo 0 al 30% (in peso sul totale dello strato), di poliestere alifatico biodegradabile.

Lo strato attivo è generalmente posto internamente alla struttura coestrusa (strato B nelle Fig.5-8), e partecipa alla sua composizione con una percentuale variabile da 10 al 90% in peso, preferibilmente



variabile da 30 a 70%. Preferibilmente lo strato attivo è costituito da microparticelle di PLA semicristallino avente peso molecolare compreso tra 100000 a 400000 Dalton (Da), contenenti vitamine liposolubili, quali tocoferoli, acidi grassi e polifenoli, addizionate a PLA grado film. La fase attiva (intesa come quantitativo di antiossidante) è presente, nello strato attivo in percentuale variabile tra l'1 al 20% in peso sul materiale costituente lo strato attivo. Lo strato di struttura (strato C nelle Fig.6-8), infine, partecipa alla composizione del film coestruso multifunzionale con una percentuale in peso su tutta la struttura multistrato variabile dallo 0 % all'80%, preferibilmente tra il 20 ed il 60%. Esso consiste essenzialmente in PLA grado film, semicristallino (con percentuali di stereoisomero D variabile tra 1% al 10%). Il suddetto PLA può essere vergine o proveniente da riciclo primario. Inoltre, nella composizione dello strato posto all'esterno del film coestruso (strato D nelle Fig.7 e 8), è importante che sia considerato anche un adeguato contenuto di particelle inorganiche (da 0,01 al 0,5% in peso rispetto allo strato di struttura esterno) aventi diametro variabile tra 1 a 15 micron. Tali particelle inorganiche hanno la funzione di modificare il coefficiente di attrito del film al fine di facilitare l'avvolgimento della bobina durante i processi di produzione e lavorazione. I materiali utilizzabili sono in genere ossidi di metalli o metalloidi, come talco, silice, ossidi di titanio, carbonati o solfati di calcio e bario. Tra essi, sono da preferire la silice e gli ossidi di titanio, che possono essere inseriti sia in fase di sintesi del PLA sia aggiunti via masterbatch.



L'invenzione in oggetto prevede che il film coestruso, multistrato, attivo e saldabile in PLA possa essere prodotto mediante processo di filmatura piana e/o in bolla, ed in particolare siffatto film potrà essere cast, mono orientato o bi-orientato, applicando i processi di filmatura tradizionali (cast, filmatura piana, bi orientata e filmatura in bolla).

Il film così descritto è di fatto biodegradabile, compostabile e riciclabile: gli scarti di processo possono essere riciclati ed alimentati in estrusore a valle di una ricompattazione o di rigranulazione con estrusori bivate dotati di vent, sia nello strato attivo, sia in altri strati, senza che vengano alterate le caratteristiche e le proprietà del manufatto. Lo spessore complessivo del film coestruso può variare da 10-100 micron, nel caso di film mono o bi-orientato e da 50-500 micron nel caso di film cast.

Lorena Lucant

Perle Rosette Gelli



RIVENDICAZIONI

Noi rivendichiamo:

1. Un additivo innovativo, attivo, biodegradabile costituito da micro particelle aventi diametro compreso tra 50 e 300 micron, di polimero biodegradabile contenenti antiossidanti naturali idonei al contatto alimentare, avente capacità di assorbimento di ossigeno di almeno 0.4 cc di O₂/ g di materiale. Tale additivo, realizzato sia mediante la tecnica di evaporazione/estrazione del solvente, sia per spray drying, è finalizzato alla produzione di imballaggi rigidi semirigidi e flessibili per i settori: alimentare, farmaceutico e cosmetico.
2. Manufatti innovativi, attivi, biodegradabili, trasparenti a base di PLA, destinati al settore dell'imballaggio alimentare, farmaceutico e cosmetico, realizzati utilizzando i sistemi attivi biodegradabili della rivendicazione 1 come additivi ed aventi attività di assorbimento di ossigeno di almeno 0.4 cc di O₂/ g di materiale.
3. Per la realizzazione delle microparticelle della rivendicazione 1, l'utilizzo di polimeri biodegradabili derivati dall'acido lattico, quali: PLA, PLLA, PDLA e le diverse miscele di stereoisomeri, sia amorfi, sia semicristallini, aventi peso molecolare variabile tra 80000 e 350000; polimeri e copolimeri derivanti da acidi glicolici, come l'acido polilattico co-glicolico (PLGA) e polietilen glicole (PEG) e/o miscele di essi.
4. Che i polimeri biodegradabili utilizzabili per la realizzazione delle micro particelle come rivendicati nel punto 3, partecipano alla



composizione delle suddette microparticelle attive (rivendicazione 1) in percentuale compresa tra il 90% ed il 20%.

5. Che le fasi attive che costituiscono il *core* delle microparticelle della rivendicazione 1, sono selezionate tra antiossidanti naturali estratti o sintetizzati quali: vitamine liposolubili (tocoferoli, vitamina A, vitamine D, vitamina K), flavonoidi, polifenoli, acidi grassi, carotenoidi, ed hanno composizione variabile tra il 10% e l'80% rispetto al totale della microparticella.
6. La tecnologia di produzione delle micro particelle attive della rivendicazione 1, che comprende la procedura dell'emulsione di olio in acqua (Oil / H₂O), e successiva evaporazione del solvente per sistemi antiossidanti insolubili o scarsamente solubili in acqua.
7. L'impiego di determinati solventi organici per la preparazione della fase dispersa del metodo di microincapsulazione della rivendicazione 6, selezionabili tra: acetato di etile, acetato di pentile, acetone, diclorometano, cloroformio.
L'impiego di acqua bidistillata ed un tensioattivo da selezionare tra polivinil alcool (PVA), polisorbati (Tween 20, 40, 60, 80 e 85), sorbitani (Span 20, 40, 60, 80 e 85), metilcellulosa e miscele di essi, per la preparazione della fase acquosa del metodo di microincapsulazione rivendicato nel punto 6.
8. Tra le tecnologie di produzione delle microparticelle attive della rivendicazione 1, i metodi di evaporazione del solvente tramite doppia emulsione (H₂O/oil/H₂O), emulsione oil / H₂O con co-solvente, ed di dispersione oil / H₂O, per sistemi solubili in acqua.



9. Microparticelle attive come rivendicate nel punto 1 prodotte mediante la tecnica di spray drying.
10. Che le microparticelle attive della rivendicazione 1 sono processabili allo stato fuso, ed utilizzabili in qualità di additivo di polimeri biodegradabili per la produzione di imballaggi alimentari, per cosmesi e per prodotti farmaceutici.
11. Che i manufatti attivi, biodegradabili e trasparenti della rivendicazione 2 consistono in: bottiglie, lastre, film monostrato, film multistrato, contenitori stampati, realizzabili mediante le tradizionali tecnologie di processo (processi di iniezione e soffiaggio per le bottiglie ed i pouches; processi di filmatura cast, filmatura piana mono orientata, filmatura piana bi orientata, filmatura in bolla e filmatura in doppia bolla per i film e le lastre; processi di termoformatura ed iniezione per le vaschette o contenitori rigidi.)
12. Che i manufatti attivi biodegradabili e trasparenti delle rivendicazioni 2 e 11, comprendono: dall'1% al 20% in peso di antiossidante sul totale, addizionato sottoforma di microparticelle attive (rivendicazione 1); dal 99 all'80% in peso di polimeri biodegradabili derivanti dall'acido lattico o da miscele di essi.
13. Che i film attivi della rivendicazione 11, monostrato o multistrato, hanno spessore variabile tra 10 a 500 micron.
14. Che i film monostrato attivi, trasparenti, biodegradabili delle rivendicazioni 2, 11 e 13 sono costituiti da: lo 0,01 allo 0,5% in peso di particelle inorganiche scelte tra i seguenti materiali: talco,

B

silice, ossidi di titanio, metalli ed ossidi di metalli o di metalloidi ed aventi diametri medi compresi tra 1-15 micron; e dal 98,99% al 79,5% da polimeri biodegradabili derivanti dall'acido lattico o da miscele di essi.

15. Che i film multistrato attivi, trasparenti, biodegradabili delle rivendicazioni 2, 11 e 13, realizzati con processi di coestrusione tradizionali possono essere costituiti da: uno strato A) esterno termo-saldabile e/o pelabile di PLA amorfo ovvero con miscele di stereoisomeri D ed L avente elevato contenuto di stereoisomero D (> dell'8%), atte a garantire una temperatura di transizione vetrosa inferiore a quella degli altri strati costituenti il film; da uno o più strati attivi realizzati addizionando dall'1 al 50% di microparticelle attive della rivendicazione 1 a matrici di PLA; uno o più strati di struttura realizzati mediante polimeri biodegradabili derivanti dall'acido lattico o da miscele di essi, quali PLA grado film, semicristallino (con percentuali di stereoisomero D variabile tra 1% al 10%). Il suddetto PLA può essere vergine o proveniente da riciclo primario. Lo strato o gli strati esterni del film coestruso delle rivendicazioni 11, 13 e 14 possono contenere da 0,01 allo 0,5% in peso rispetto allo strato più esterno, di particelle inorganiche scelte tra i seguenti materiali: talco, silice, ossidi di titanio, metalli ed ossidi di metalli o di metalloidi ed aventi diametri medi compresi tra 1-15 micron. Tali sostanze sono addizionate per migliorare la processabilità dei suddetti film.

B

16. Che i film ed i manufatti attivi delle rivendicazioni 2, 11-15 sono biodegradabili, compostabili e riciclabili perché realizzati con materiali ed additivi biodegradabili e compostabili. Inoltre, gli scarti polimerici derivanti dai processi produttivi dei manufatti attivi rivendicati, sono riciclabili (riciclo primario) ed alimentabili in estrusore.

Loreda Meant
Dorle Rosalie Guili

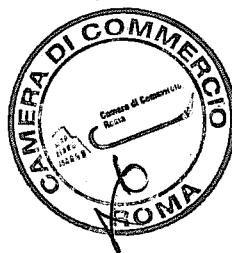


FIGURE 1/3

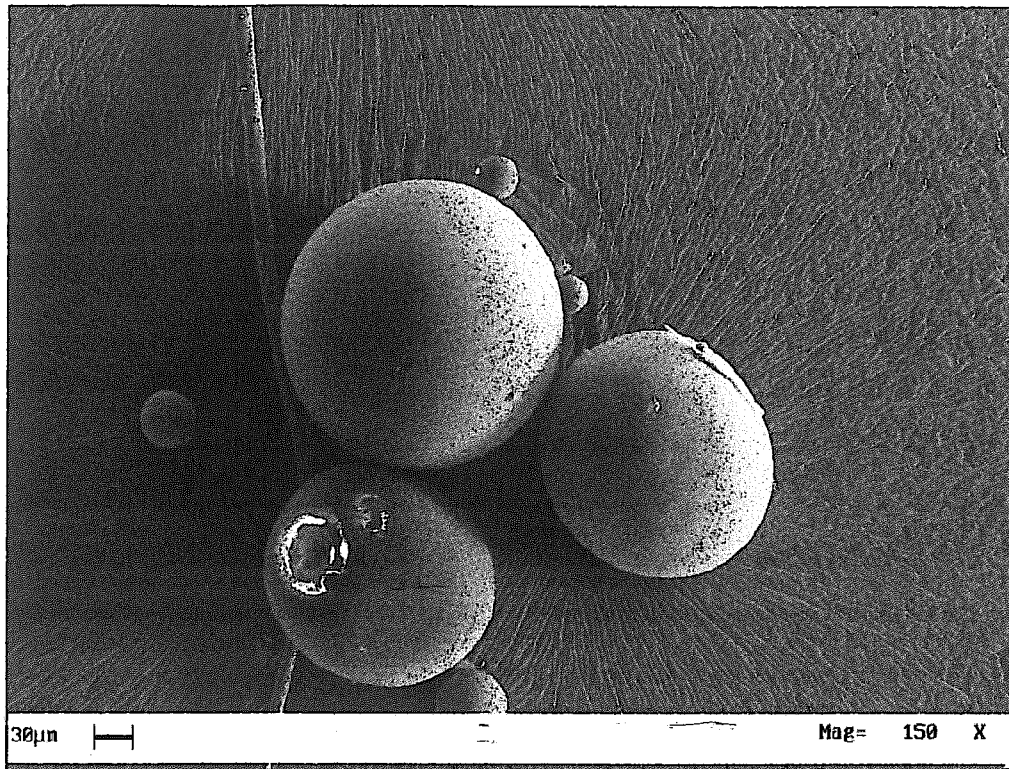
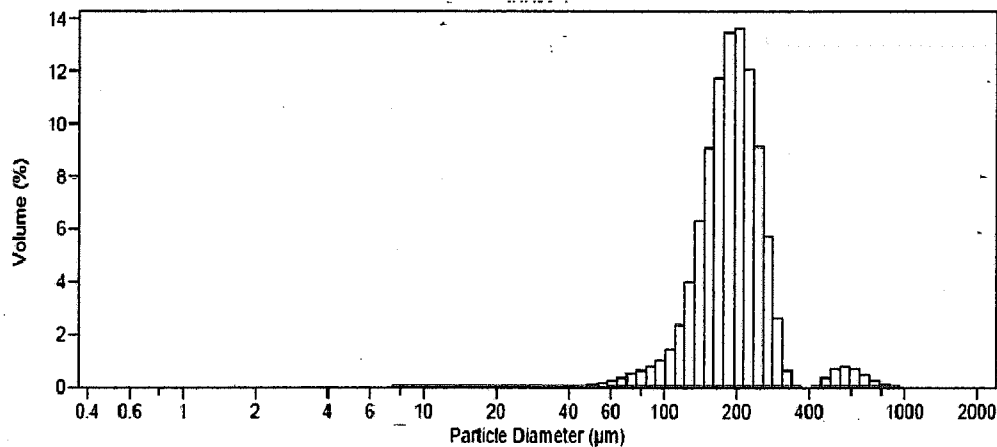


Figura 1



Calculations from 0.375 μm to 2000 μm

Volume:	100%	S.D.:	91.05 μm
Mean:	203.2 μm	Variance:	8290 μm^2
Median:	190.8 μm	C.V.:	44.8%
Mean/Median ratio:	1.065	Skewness:	3.114 Right skewed
Mode:	203.5 μm	Kurtosis:	13.99 Leptokurtic
d_{10} :	127.7 μm	d_{50} :	190.8 μm
		d_{90} :	267.7 μm



Figura 2

Lucrezia Lucando
Charlie Rossie Ge HW

13

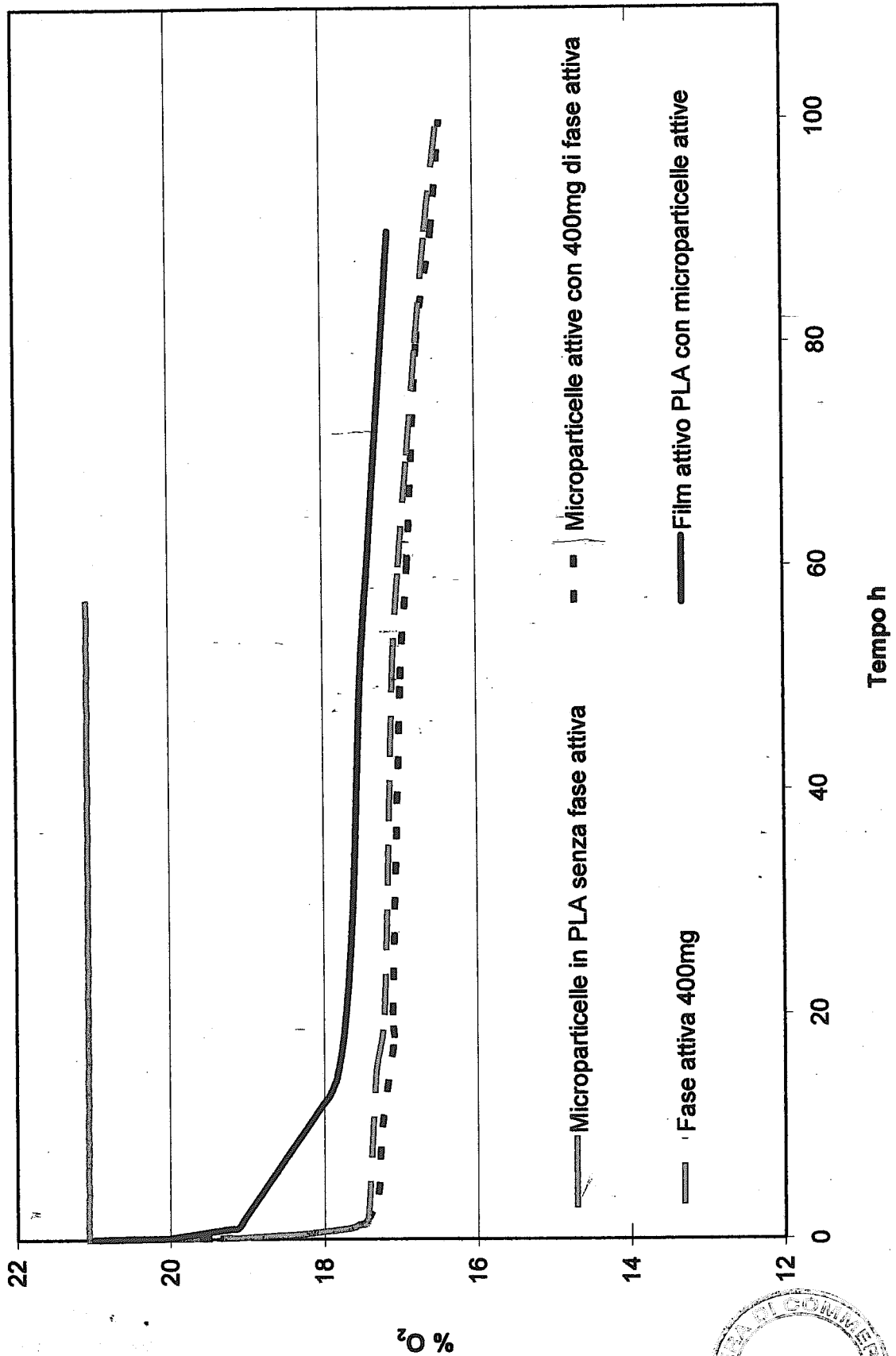


Figura 3

London University
Marie Rosalie Galt

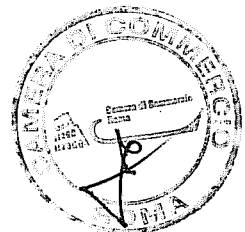
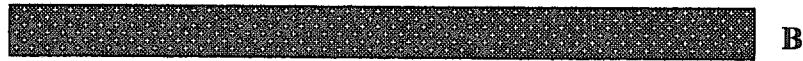
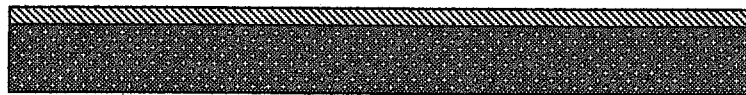


FIGURE 3/3



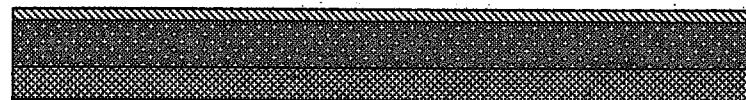
B

Figura 4



AB

Figura 5



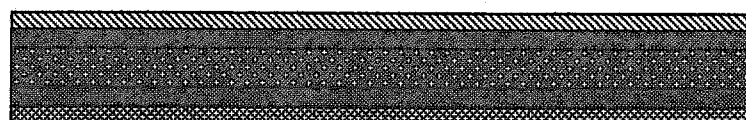
ABC

Figura 6



ACBD

Figura 7



ACBCD

Figura 8



Senhor Antonio
Domingos Pereira

D