

RZECZPOSPOLITA
POLSKA



Urząd Patentowy
Rzeczypospolitej Polskiej

(12) **OPIŚ PATENTOWY**

(19) **PL**

(11) **240528**

(13) **B1**

(21) Numer zgłoszenia: **432477**

(22) Data zgłoszenia: **31.12.2019**

(51) Int.Cl.

C08L 3/02 (2006.01)

C08L 29/04 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/053 (2006.01)

C08J 3/28 (2006.01)

C08J 5/18 (2006.01)

C08J 7/04 (2020.01)

(54) **Aktywny biodegradowalny materiał opakowaniowy o działaniu antyoksydacyjnym
oraz sposób jego wytwarzania**

(43) Zgłoszenie ogłoszono:

05.07.2021 BUP 14/21

(45) O udzieleniu patentu ogłoszono:

19.04.2022 WUP 16/22

(73) Uprawniony z patentu:

**INSTYTUT CHEMII I TECHNIKI JĄDROWEJ,
Warszawa, PL**

(72) Twórca(y) wynalazku:

KRYSTYNA CIEŚLA, Warszawa, PL

(74) Pełnomocnik:

rzecz. pat. Anna Belz

PL 240528 B1

Opis wynalazku

Przedmiotem wynalazku jest biodegradowalny materiał polimerowy na bazie układu skrobia : poli(alkohol winylowy) z dodatkiem gliceryny jako plastyfikatora, przeznaczony na opakowania aktywne dla żywności o działaniu antyoksydacyjnym i ulepszonych właściwościach użytkowych.

Rozwiązanie według wynalazku nawiązuje do zwiększonego obecnie zainteresowania bezpieczeństwem żywności i dążeniem do przedłużenia jej trwałości i okresu przydatności do spożycia. Cele te można urzeczywistniać dzięki zastosowaniu odpowiedniego opakowania, izolującego wyrób przed ewentualnym zanieczyszczeniem i przed niekorzystnym oddziaływaniem środowiska, a nawet dodatkowo wytwarzającego środowisko dla niego korzystne, dzięki czemu następuje zahamowanie procesów prowadzących do „psucia się” wyrobu. Można również przeprowadzić dekontaminację produktu spożywczego przed lub po jego zapakowaniu. Innym istotnym aspektem jest dążenie do zastępowania tradycyjnych materiałów opakowaniowych przez materiały biodegradowalne, zwłaszcza bazujące na naturalnych surowcach ze źródeł odnawialnych.

W ciągu dwóch ostatnich dekad obserwuje się wzmożone zainteresowanie zastępowaniem tradycyjnych materiałów polimerowych otrzymywanych na bazie poliolefin przez materiały biodegradowalne. Do wytwarzania takich materiałów wykorzystuje się surowce ze źródeł odnawialnych ale też surowce petrochemiczne. W dążeniu do zoptymalizowania właściwości fizykochemicznych i kosztów takich materiałów coraz powszechniej wykorzystuje się blendy zawierające kilka polimerów naturalnych lub biodegradowalnych polimerów syntetycznych. Poczesne miejsce pomiędzy polimerami naturalnymi wykorzystywanymi w takich celach zajmuje skrobia, natomiast pomiędzy polimerami syntetycznymi stosowanymi w mieszankach ze skrobią wymienić można poli(alkoholwinylowy) (alkohol poli(winylowy) (PVA)) [Jimenez, A., Fabra, M. J., Talens P., Chiralt A., 2012. Edible and biodegradable starch films: A review. Food Bioprocess Technol 5, 2058–2076, X. Tang, S. Alavi: Recent advances in starch, polyvinyl alcohol based polymer blends, nanocomposites and biodegradability. Carbohydr. Polym. 85 1–16 (2011)].

Z opisu patentowego US5936014 (A) znane są biodegradowalne folie bazujące na skrobi, które znajdują zastosowanie w opakownictwie. Dodatkowo oprócz skrobi zawierają glikol polialkilenowy, z domieszką wielozasadowych alifatycznych kwasów karboksylowych i oksykarboksylowych oraz alifatyczne poliwęglany, opcjonalnie wraz z tolerowanymi ekologicznie plastyfikatorami i wypełniaczami. Materiały te można stosować do wszystkich towarów, które mają być pakowane w folie, w szczególności do wyrobów tytoniowych, ale także mydła, chusteczek papierowych, artykułów toaletowych lub podobnych. Oprócz ich biodegradowalności, materiały te charakteryzują się tym, że mogą być nieszkodliwie przetwarzane zarówno w drodze specjalnych, jak i zwykłych procesów recyklingu.

Z kolejnego opisu patentowego US5106890 (A) znana jest folia z polialkoholu winylowego oraz skrobi gdzie stosunek wagowy alkoholu poli(winylowego) / skrobi wynosi zwłaszcza od 70/30 do 10/90. Dodatkowo kompozycja zawiera środek sieciujący, m.in. Polialdehydy: gliksal, sukcyndialdehyd, aldehyd malonowy oraz plastyfikatory, takie jak glicerol, glikol etylenowy, glikol propylenowy, trimetylolpropan i glikol polietylenowy i inne.

Folie bazujące na skrobi i układach skrobia-PVA znajdują już zastosowanie w opakownictwie. Poszukiwane są jednak nadal metody otrzymywania folii o lepszych właściwościach zwłaszcza w odniesieniu do folii stosowanych do produktów żywnościowych. Nieliczne próby dotyczyły układu skrobia : PVA.

W związku z rosnącymi wymaganiami odnośnie wielofunkcyjności opakowania przewiduje się, że coraz szersze zastosowanie znajdować będą materiały laminowane. Uważa się przy tym, że nowoczesne opakowanie przeznaczone dla żywności powinno składać się z kilku warstw, z których każda może pełnić inną rolę (np. nadającą opakowaniu wytrzymałość mechaniczną lub wykazującą działanie mikrobójcze).

Specyficzną formą opakowań żywności są powłoki biodegradowalne i jadalne, którymi można pokrywać żywność i przedłużać jej czas półkowy, dzięki zahamowaniu migracji gazów i cieczy jak też dzięki wprowadzeniu do nich cząstek bioaktywnych. Do ich wytwarzania wykorzystywane są polisacharydy pomiędzy którymi najbardziej eksponowane są skrobia, chitozan, celuloza i ich pochodne oraz alginiany. Ponadto wykorzystuje się białka żywnościowe wśród których najpowszechniej używane są białka mleczne (najczęściej kazeiniany) oraz białka roślinne. Odrębną formę opakowania stanowią mikrokapsułki, zamykające kompozycje zapachowe, barwniki, itp. Są one wygodną w użyciu formą dodatków do żywności, ale mogą zawierać też czynniki aktywne (mikrobójcze, antyoksydacyjne).

Otrzymywanie opakowań aktywnych i inteligentnych jest najnowszym i szybko się rozwijającym kierunkiem w opakowalnictwie [P. Appendini, J. H. Hotchkiss: Review of antimicrobial food packaging, *Innovative Food Science & Emerging Technologies* 3 2002. 113–126]. Opakowania aktywne bezpośrednio przyczyniają się do poprawienia jakości, bezpieczeństwa i trwałości żywności dzięki obecności składników o właściwościach mikrobójczych lub antyoksydacyjnych. Warto zaznaczyć, że procesy utleniania, obok działania drobnoustrojów, są główną przyczyną pogorszenia jakości żywności i jej strat. Kompozycje „aktywne” mogą być między innymi rozpylane na powierzchni produktów żywnościowych (np. w postaci mikrokapsulek). Jako składniki aktywne często próbuje się wykorzystywać rozmaite związki pochodzenia naturalnego, jak też olejki eteryczne i ekstrakty roślinne.

Składniki aktywne można wprowadzać na drodze fizycznej immobilizacji w trakcie syntezy; można je również szczepić na powierzchni opakowania (folii). Należy przy tym pamiętać, że możliwość zaszczepienia zależy od rodzajów grup funkcyjnych obecnych zarówno w cząsteczce antyutleniacza jak też w makrocząsteczkach matrycy polimerowej.

Doniesienia literaturowe wskazują, że materiały bazujące na skrobi, PVA i układach skrobia : PVA (folie lub hydrożele) próbowano już wykorzystywać do preparatyki materiałów aktywnych z udziałem różnych czynników aktywnych, takich jak: kwas cytrynowy, kwercetyna, hydroksytyrozol czy ekstrakty polifenolowe z różnych roślin (np. rozmaryn) [Zh. Wu, J. Wu, T. Peng, Y. Li, D. Lin, B. Xing, i współp.: Preparation and application of Starch/Polyvinyl Alcohol/Citric Acid ternary blend antimicrobial functional food packaging films. *Polymers* (2017) 9 102, D. Piñeros-Hernandez, C. Medina-Jaramillo, A. López-Córdoba, S. Goyanes: Edible cassava starch films carrying rosemary antioxidant extracts for potential use as active food packaging. *Food Hydrocolloids* 63 (2017) 488–495].

Technologie radiacyjne są obecnie szeroko wykorzystywane do modyfikacji polimerów zarówno w skali laboratoryjnej jak też w skali przemysłowej. Zaletą tych metod jest to, że nie wymagają one lub umożliwiają ograniczenie stosowania inicjatorów lub środków zatrzymujących procesy wolnorodnikowe, co pozwala unikać toksycznych i żrących chemikaliów i sprawia że procesy radiacyjne są bardziej przyjazne środowisku od procesów chemicznych.

Promieniowanie jonizujące może być również stosowane do higienizacji żywności, co często wymaga zastosowania odpowiedniego opakowania.

Znane jest zaszczepianie z zastosowaniem metod radiacyjnych czynników aktywnych biologicznie: mikrobójczych, takich jak sorbinian potasowy i kwasy organiczne (np. sorbowy, propionowy, octowy, mlekowy, benzoesowy) i antyoksydantów (np. kwasów ferulowego, askorbinowego, kofeinowego, tokoferolu, tyrozolu, kwercytyny, kwasu, tymolu, eugenolu, kwasu-p-hydroxybenzoesowego, ekstraktu zielonej herbaty, olejków eterycznych) na handlowych polietylenach stosowanych w przemyśle spożywczym jak też na handlowych foliach otrzymywanych na bazie szeregu polimerów naturalnych i biodegradowalnych (takich jak PLA czy celuloza) [Shukri, N. A., Othman N. A. F., Ghazali, Z. (2013). Application of radiation technology in the development of advanced packaging materials for food products. *in: Use of Radiation Technology in the development of Active Packaging*. International Atomic Energy Agency (IAEA) Report series (Tec-Doc), ed. IAEA, D. Abbasova, in press, p 155–165].

Wprowadzenie czynników aktywnych w skład nowych kompozycji polimerów naturalnych i biodegradowalnych zazwyczaj realizowano w trakcie ich wytwarzania (metodą „mokrą”), po czym kompozyt taki poddawano napromieniowaniu. W ten sposób immobilizowano w polimerach antybiotyki (np. nizinę, natamycynę) oraz szereg olejków eterycznych (np. oregano, olejek tymiankowy). Jako polimery bazowe służyły układy białek mlecznych, białek sojowych, gumy guar, żelatyny, metylocelulozy, PLA, PE-chitozan, żelatyna-chitozan.

Zazwyczaj zamykanie składnika aktywnego w polimerach naturalnych osiągnano po zastosowaniu stosunkowo niewysokich dawek (5–30 kGy). Stosowano jednak również dawki wyższe (do 60 kGy) [Stoleru E., Zaharescu, T., Hitruc E. G., Vesel A. i współp.: Lactoferrin – immobilized surfaces onto functionalized PLA assisted by the gamma-rays and nitrogen plasma to create materials with properties. *ACS Materials and Interfaces* 8(46) (2016) 31902– 31915, Benbenttaieb, N., Karbowski, Th., Debeaufort, F., C-H Brachais: Coupling tyrosol, quercetin, or ferrulic acid and electron beam irradiation to cross-link chitosan-gelatin films: A structure-function approach. *European Polymer journal* 67 (2015) 113–127].

Prace przedstawiające wpływ dodatku składnika aktywnego do kompozycji polimerowej (bez napromieniowania) wskazywały na zmiany innych właściwości fizykochemicznych takich materiałów. Zazwyczaj następowało pogorszenie parametrów użytkowych (np. zwiększenie kruchości materiałów „ak-

tywnych” w porównaniu do „nieaktywnych”, lub/i powinowactwa do wody). Zauważono jednak, że kierunek zmian (polepszenie lub pogorszenie właściwości użytkowych) zależy od składu polimerów bazowych, a w przypadku tego samego układu polimerów bazowych od rodzaju wprowadzonej substancji aktywnej, jak też od jej ilości [U. G Spizzirri, D. Restuccia, G. Cirillo, F. Puoci, O. I. Parisi, N. Picci: Antioxidative effectiveness of environment friendly functional biopolymers for food applications, in Pathways to Environmental Sustainability Methodologies and Experiences Ed: *Springer International Publishing Switzerland 2014*, Roberta Salomone, Giuseppe Saija ISBN 978-3-319-03825-4 ISBN 978-3-319-03826-1, 65–76].

Dane literaturowe wskazują na zmiany parametrów mechanicznych i hydrofilowo/hydrofobowych materiałów biopolimerowych po wprowadzeniu dodatku substancji aktywnej i po napromieniowaniu, przy czym parametry te mogą zarówno ulegać po napromieniowaniu pogorszeniu, jak i polepszeniu w zależności od składu bazowej kompozycji jak i od wprowadzonego dodatku. Na przykład zarówno dodatek kumaryny do folii chitozanowo-żelatynowych jak i napromieniowanie takiej kompozycji powoduje zwiększenie zwilżalności powierzchni folii [Benbenttaieb, N., Chambin O., Assifaoui A., Al-Assaf S., Karbowski, Th., Debeaufort: Release of coumarin incorporated into chitosan-gelatin irradiated films. *Food Hydrocolloids* 56 92016) 266–276.]. Z kolei dodatek tyrozolu przyczyniał się do polepszenia właściwości mechanicznych, ale po napromieniowaniu właściwości folii z tyrozolem ulegały znacznemu pogorszeniu, w przeciwieństwie do tak samo traktowanych folii bez dodatków [Benbenttaieb, N., Assifaoui, A., Karbowski, Th., Debeaufort, F. & Chambin, O. (2016). Controlled release of tyrosol and ferulic acid encapsulated in chitosan – gelatin films after electron beam irradiation. *Radiat. Phys. Chem.*, 118, 81–86].

Wynalazek rozwiązuje zagadnienie otrzymywania aktywnego materiału opakowaniowego korzystnie w postaci folii na bazie układu skrobia : PVA z udziałem kwasu galusowego, który jest naturalnym związkiem, polifenolem o udowodnionych właściwościach antyoksydacyjnych i działaniu aseptycznym, występującym w wielu roślinach i w owocach.

Nie znaleziono dotychczas informacji o wytwarzaniu materiałów opakowaniowych opartych na mieszanym układzie skrobia : PVA : kwas galusowy. Nie znaleziono tym samym danych dotyczących otrzymywania i modyfikowania właściwości takich kompozytów dzięki zastosowaniu promieniowania gamma lub szybkich elektronów.

Biodegradowalny aktywny materiał opakowaniowy według wynalazku na bazie skrobi, polialkoholu winylowego), stanowi kompozycję zawierającą od 1,6 do 53 części wagowych skrobi i od 22 do 78 części wagowych PVA, od 0,3 do 7,4 części wagowych kwasu galusowego oraz od 18,5 do 26 części wagowych gliceryny jako plastyfikatora, przy czym całość poddawana jest działaniu promieniowania jonizującego, gamma lub szybkich elektronów.

Sposób wytwarzania biodegradowalnego aktywnego materiału opakowaniowego z zastosowaniem układu skrobia : PVA oraz promieniowania jonizującego według wynalazku polega na tym, że do homogenicznej kompozycji skrobia : PVA : gliceryna w postaci żelu, korzystnie wodnego, o koncentracji stałych składników w ilości 1–3% wagowych, otrzymanej na drodze mieszania w temperaturze 60–90°C, w której część polimerowa zawiera od 1 do 65% wagowych skrobi, od 31 do 98% wagowych PVA, przy stosunku wagowym skrobia : PVA w zakresie od 35 : 65 do 2 : 98, korzystnie w zakresie od 35 : 65 do 65 : 35 a najkorzystniej w zakresie od 40 : 60 do 45 : 55 a gliceryna jako plastyfikator stanowi od 25 do 35% wagowych w przeliczeniu na łączną masę polimerów, dodaje się kwas galusowy w ilości od 0,4 do 10% wagowych w przeliczeniu na łączną masę polimerów, doprowadzając do homogenicznego wymieszania składników, korzystnie z użyciem mieszadła szybkoobrotowego z prędkością obrotów 10 000–25 000 na minutę w ciągu 1 do 10 minut, w temperaturze nie wyższej niż 50°C, i z tak otrzymanej kompozycji wytwarza się materiał opakowaniowy korzystnie w postaci folii znaną metodą wylewania, którą poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, gamma lub szybkich elektronów lub kompozycję tę stosuje się do powlekania wyrobów bądź wytwarzania mikrokapsulek i w takiej postaci poddaje działaniu promieniowania gamma lub szybkich elektronów.

Korzystnie, gdy stosuje się roztwór kwasu galusowego o stężeniu od 1 do 10%, korzystnie etanolowy.

Korzystnie, gdy skrobię niemodyfikowaną genetycznie poddaje się przed użyciem obróbce radiacyjnej z zastosowaniem promieniowania gamma lub elektronowego z użyciem dawek w zakresie 4–22 kGy, korzystnie w zakresie 10–15 kGy.

Korzystnie, gdy napromieniowanie folii, wyrobu pokrytego materiałem aktywnym lub mikrokapsulek prowadzi się w powietrzu, w atmosferze gazu obojętnego korzystnie azotu, argonu, helu, lub w próżni

z wykorzystaniem promieniowania gamma ze źródeł gamma lub szybkich elektronów, w akceleratorze elektronów, stosując dawki w zakresie do 15 kGy, korzystnie w zakresie 5–10 kGy.

Dodatek kwasu galusowego do materiału wytwarzanego w układzie skrobia : PVA przyczynia się do nadania mu właściwości antyoksydacyjnych.

Materiały wytwarzane z zastosowaniem kompozycji (skrobia : PVA) charakteryzowała aktywność antyoksydacyjna. Napromieniowanie przyczynia się do zmiany charakterystyki uwalniania kwasu galusowego z materiału. W zależności od składu kompozycji polimerowej uzyskać można tą drogą spowolnienie lub przyspieszenie uwalniania składnika aktywnego.

Wielką zaletą takich materiałów jest bardzo niska hydrofilowość, która zmniejsza się jeszcze po napromieniowaniu przy stosunkowo małych zmianach wytrzymałości na zrywanie (zwiększeniu) i elastyczności (zmniejszeniu). Napromieniowanie w odpowiednich warunkach pozwala uzyskać materiały hydrofobowe o wysokiej aktywności antyoksydacyjnej i dobrych właściwościach mechanicznych.

Wszystkie materiały według wynalazku, otrzymane z zastosowaniem techniki radiacyjnej na bazie w/w układu charakteryzowała wysoka aktywność antyoksydacyjna przy jednoczesnej odpowiedniej charakterystyce (tzn. wystarczająco powolnym procesie) uwalniania składnika aktywnego. W symulowanych warunkach w roztworach uwalnianie następowało w ciągu kilkunastu do kilkudziesięciu godzin, co jest podobne do danych podawanych w literaturze przedmiotu dla innych układów składnik aktywny – matryca polimerowa.

Materiały uzyskiwane według wynalazku z zastosowaniem techniki radiacyjnej mogą być stosowane w charakterze aktywnych materiałów opakowaniowych: folii, powłok i mikrokapsulek. Zastosowanie w charakterze powłok powinno być szczególnie przydatne w przypadku dekontaminacji radiacyjnej żywności z zastosowaniem dawek w zakresie do 10 kGy (powłoka ulega korzystnej modyfikacji w trakcie napromieniowania stosowanego przy dekontaminacji). Materiały otrzymywane na bazie układu skrobia : PVA : kwas galusowy mogą być jednak szczególnie przydatne do wytwarzania aktywnych folii opakowaniowych. Mogą też znaleźć zastosowanie w laminatach.

Możliwość stosowania materiałów aktywnych o działaniu antyoksydacyjnym lub mikrobójczym, które nie tracą tych właściwości po napromieniowaniu, otwiera nową perspektywę dla zwiększania trwałości i bezpieczeństwa żywności poprzez wytworzenie na wyrobach powłoki aktywnej i późniejsze napromieniowanie.

Ocenę względnej aktywności antyoksydacyjnej prowadzono na podstawie reakcji z rodnikiem 1,1-difenylo-2-pikrylohydrazylowym (DPPH), którego forma utleniona tworzy roztwory o zabarwieniu fioletowym (max przy ok. 520 nm). W kontakcie z substancją redukującą następuje spadek absorpcji, proporcjonalne do postępu reakcji i ostateczna zmiana zabarwienia do żółtego. Pomiary wykonywano dla 10-krotnie rozcieńczonych ekstraktów etanolowych otrzymanych na drodze kontaktu folii (20 mg) z 20 ml etanolu po dalszym 10-krotnym rozcieńczeniu. Aktywność antyoksydacyjną (A_c) wyznaczano na podstawie wzoru:

$$A_c = \frac{A_2 - A_1}{A_2}$$

gdzie A_2 – absorpcja ślepej próby (roztworu DPPH), A_1 – absorpcja badanego roztworu. Porównując wyniki otrzymane w przypadku poszczególnych eksperymentów należy pamiętać, że parametr ten jest parametrem względnym, zależnym od stężenia DPPH w roztworze jak też od stopnia rozcieńczenia i objętości ekstraktu wziętego do analizy. W celu porównywania właściwości antyoksydacyjnych folii o modyfikowanych składach oraz nienapromieniowanych i napromieniowanych dobierano warunki analizy w taki sposób, by zróżnicować jej wyniki (tzn. uzyskiwać dla poszczególnych próbek krzywe absorpcji charakteryzujące się maksimum o różnej wysokości, od bardzo zbliżonych do krzywych uzyskiwanych dla ślepej próby (DPPH) do „wypłaszczonych”. W poszczególnych przykładach zestawiono wyłącznie wyniki aktywności względnej, otrzymywanej w wyniku tego samego eksperymentu.

W wybranych przypadkach przeprowadzono uzupełniające badania właściwości fizykochemicznych (użytkowych) znanymi metodami [Cieśla K., Abramowska A., Boguski J., Drewnik J. The effect of PVA type and radiation treatment on the properties of starch-PVA films. *Radiat Phys Chem* 2017;141:142–148 lub Abramowska A., Cieśla K.A., Buczkowski M.J., Nowicki A., Głuszewski W.J. The influence of ionizing radiation on the properties of starch-PVA films. *Nukleonika* 2015;60(3):669–677]. Celem oceny właściwości mechanicznych wyznaczano wytrzymałość na zrywanie (TS), wydłużenie względne przy zrywaniu (Δl) i moduł Younga (YM) przy zastosowaniu maszyny wytrzymałościowej (zrywarki) firmy Instron. O hydrofilowości/hydrofobowości powierzchniowej świadczyły wartości kąta zwilżania dla wilgoci.

Wynalazek ilustrują podane poniżej przykłady:

Przykład 1

Przygotowano materiał opakowaniowy w postaci folii z użyciem standardowej skrobi kukurydzianej i PVA charakteryzującego się średnią masą cząsteczkową 139 kDa na drodze wylewania z roztworów z dodatkiem gliceryny jako plastyfikatora, przy czym najpierw otrzymano homogeniczną kompozycję w postaci żelu wodnego o koncentracji stałych składników 1,9%. W tym celu otrzymano oddzielnie homogeniczny roztwór PVA rozprawdzając 11 g PVA w 650 ml wody a następnie ogrzewając powyższą dyspersję w ciągu 4 godzin w temperaturze 90°C przy ciągłym mieszaniu. Oddzielnie otrzymano homogeniczny żel skrobiowo-glicerynowy rozprawdzając 9 g skrobi z dodatkiem 6 g czystej gliceryny w 500 ml wody wodzie, ogrzewając tę zawiesinę w temperaturze 90°C w ciągu 40 min przy ciągłym mieszaniu. Następnie powoli dodawano żel skrobiowo-glicerynowy do żelowanego roztworu PVA i nadal homogenizowano w 90°C w ciągu 1 godziny. Stosunek wagowy skrobi : PVA wynosił 45 : 55 a dodatek gliceryny był na poziomie 30% w stosunku do łącznej masy polimerów. Następnie żel skrobi : PVA : gliceryna ostudzono do temperatury 40°C, umieszczono na mieszadle szybkoobrotowym IKA i dodano do niego 1 g kwasu galusowego w postaci 4% etanolowego roztworu (25 ml), po czym całość mieszano z prędkością obrotów 25000 na minutę w ciągu 2 minut, doprowadzając do homogenicznego wymieszania składników. W trakcie syntezy uzupełniano wodę. Uzyskany materiał wylano na polistyrenowe kwadratowe szalki Petriego o wymiarach 12/12cm (po 80 ml na każdą szalkę). Szalki umieszczono w suszarce w temperaturze 50°C (w powietrzu) na 18 godzin a następnie pozostawiono w temperaturze pokojowej na 2 dni. Otrzymane w ten sposób folie zdjęto następnie z podłoża i kondycjonowano w ciągu tygodnia w warunkach wilgotności względnej 43% w temperaturze pokojowej. Sumaryczny skład otrzymanego materiału w postaci folii kształtował się następująco: 33,33% wagowych skrobi, 40,74% wagowych PVA, 22,22 % wagowych gliceryny i 3,70% wagowych kwasu galusowego (GA). Folię napromieniowano w komorze gamma w atmosferze azotu z użyciem dawki 5 kGy. Wyznaczono kąt zwilżania dla wody i zbadano właściwości mechaniczne folii (wytrzymałość na zrywanie (TS), wydłużenie względne przy zrywaniu (Δl) i Moduł Younga (YM), oraz przeprowadzono testy aktywności antyoksydacyjnej. W przypadku folii wyjściowej uzyskano następujące wartości: kąt zwilżania: $80,4 \pm 7,1^\circ$, TS 18,9 MPa, Δl : 73%, YM: 289 MPa. W przypadku folii napromieniowanej uzyskano odpowiednio wartości: kąt zwilżania = $91,5 \pm 5,5^\circ$; TS = 20,0 MPa, Δl : 112%, YM: 461 MPa. Obie próbki charakteryzowała bardzo wysoka aktywność antyoksydacyjna (po 16 h ekstrakcji antyutleniacz zawarty w 10-krotnie rozcieńczonym ekstrakcie etanolowym przyczyniał się do całkowitego związania dodanego DPPH).

Przykład 2

Sposobem opisanym w przykładzie 1 przygotowano folię o składzie końcowym tam wskazanym z użyciem standardowej skrobi kukurydzianej i PVA charakteryzującego się średnią masą cząsteczkową 139 kDa na drodze wylewania z roztworów dodatkiem gliceryny jako plastyfikatora. Folię napromieniowano w komorze gamma w próżni z użyciem dawki 2 kGy. Wykonano badania ekstraktów otrzymywanych po 16-godzinny kontakt z folią (po 10-krotnym rozcieńczeniu). Względny pomiar aktywności antyoksydacyjnej wskazywał następujące wartości: folia wyjściowa: $Ac = 18,3\%$, folia napromieniowana: $Ac = 26,9\%$. Inne właściwości fizykochemiczne folii wyjściowej kształtowały się następująco: kąt zwilżania = $80,4 \pm 7,1^\circ$, TS = 18,9 MPa, Δl = 73%, YM: 289 MPa. W przypadku folii napromieniowanej uzyskano odpowiednio wartości: kąt zwilżania = $81,2 \pm 8,2^\circ$; TS = 21,4 MPa, Δl : 88%, YM: 339 MPa.

Przykład 3

Sposobem opisanym w przykładzie 1 przygotowano folię z użyciem takich samych składników i napromieniowano w akceleratorze w powietrzu z użyciem dawki 10 kGy. Wykonano badania ekstraktów otrzymywanych po 16-godzinny kontakt z folią (po 10-krotnym rozcieńczeniu). Względny pomiar aktywności antyoksydacyjnej wskazywał następujące wartości: folia wyjściowa: $Ac = 18,3\%$, folia napromieniowana: $Ac = 28,1\%$. Inne właściwości fizykochemiczne folii wyjściowej kształtowały się następująco: kąt zwilżania = $80,4 \pm 7,1^\circ$, TS = 18,9 MPa, Δl = 73%, YM: 339 MPa. W przypadku folii napromieniowanej uzyskano odpowiednio wartości: kąt zwilżania = $93,7 \pm 6,2^\circ$; TS = 21,7 MPa, Δl = 101%, YM = 563 MPa.

Przykład 4

Sposobem opisanym w przykładzie 1 przygotowano folię z użyciem standardowej skrobi kukurydzianej i PVA charakteryzującego się średnią masą cząsteczkową 139 kDa na drodze wylewania z roztworów z dodatkiem 30% gliceryny jako plastyfikatora. Stosunek wagowy skrobia : PVA wynosił 45 : 55. Do folii wprowadzono dodatek kwasu galusowego na poziomie 5% wagowych (w przeliczeniu na łączną masę polimerów). Koncentracja stałych składników w końcowym żelu wodnym wynosiła 2% wagowych, stosowano roztwór etanolowy kwasu galusowego o stężeniu 5% wagowych (w przeliczeniu na łączną masę polimerów), a końcowe mieszanie prowadzono z szybkością 25000 obrotów/min w ciągu 2 min. Sumaryczny skład folii kształtował się następująco: 33,33% skrobi, 40,74% PVA, 22,22% gliceryny i 3,70% kwasu galusowego (GA). Folię napromieniowano w komorze gamma w atmosferze azotu z użyciem dawki 10 kGy. Przeprowadzono badania względnej aktywności antyoksydacyjnej 10-krotnie rozcieńczonych ekstraktów otrzymywanych po kontakcie z foliami (wyjściową i napromieniowaną) ciągu 3,5 dnia (84 h). Stwierdzono bardzo wysoką aktywność zarówno folii wyjściowej jak i napromieniowanej, uzyskując dla obu wynik $A_c = 100\%$. Wyznaczono równocześnie aktywność antyoksydacyjną ekstraktów uzyskanych po 1 godzinie i po 16 godzinach. Wartości A_c po 1 godzinie kształtowały się następująco: folia wyjściowa: 43,3%, folia napromieniowana 49,2%. Po 16 godzinach uzyskano odpowiednio wartości 76,8% i 87,8%.

Zastrzeżenia patentowe

1. Biodegradowalny aktywny materiał opakowaniowy na bazie skrobi, polialkoholu winylowego), **znamienny tym**, że stanowi kompozycję zawierającą od 1,6 do 53 części wagowych skrobi i od 22 do 78 części wagowych PVA, od 0,3 do 7,4 części wagowych kwasu galusowego oraz od 18,5 do 26 części wagowych gliceryny jako plastyfikatora, przy czym całość poddawana jest działaniu promieniowania jonizującego, gamma lub szybkich elektronów.
2. Sposób wytwarzania biodegradowalnego aktywnego materiału opakowaniowego z zastosowaniem układu skrobia : PVA oraz promieniowania jonizującego, **znamienny tym**, że do homogenicznej kompozycji skrobia : PVA : gliceryna w postaci żelu, korzystnie wodnego, o koncentracji stałych składników w ilości 1–3% wagowych, otrzymanej na drodze mieszania w temperaturze 60–90°C, w której część polimerowa zawiera od 1 do 65% wagowych skrobi, od 31 do 98% wagowych PVA, przy stosunku wagowym skrobia : PVA w zakresie od 35 : 65 do 2 : 98, korzystnie w zakresie od 35 : 65 do 65 : 35 a najkorzystniej w zakresie od 40 : 60 do 45 : 55 a gliceryna jako plastyfikator stanowi od 25 do 35% wagowych w przeliczeniu na łączną masę polimerów, dodaje się kwas galusowy w ilości od 0,4 do 10% wagowych w przeliczeniu na łączną masę polimerów, doprowadzając do homogenicznego wymieszania składników, korzystnie z użyciem mieszadła szybkoobrotowego z prędkością obrotów 10 000–25 000 na minutę w ciągu 1 do 10 minut, w temperaturze nie wyższej niż 50°C, i z tak otrzymanej kompozycji wytwarza się materiał opakowaniowy korzystnie w postaci folii znaną metodą wylewania, którą poddaje się działaniu promieniowania jonizującego, gamma lub szybkich elektronów lub kompozycję tę stosuje się do powlekania wyrobów bądź wytwarzania mikrokapsulek i w takiej postaci poddaje działaniu promieniowania gamma lub szybkich elektronów.
3. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że stosuje się roztwór kwasu galusowego o stężeniu od 1 do 10%, korzystnie etanolowy.
4. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że skrobię niemodyfikowaną genetycznie poddaje się przed użyciem obróbce radiacyjnej z zastosowaniem promieniowania gamma lub elektronowego z użyciem dawek w zakresie 4–22 kGy, korzystnie w zakresie 10–15 kGy.
5. Sposób według zastrz. 2, **znamienny tym**, że napromieniowanie folii, wyrobu pokrytego materiałem aktywnym lub mikrokapsulek prowadzi się w powietrzu, w atmosferze gazu obojętnego korzystnie azotu, argonu, helu, lub w próżni z wykorzystaniem promieniowania gamma ze źródeł gamma lub szybkich elektronów, w akceleratorze elektronów, stosując dawki w zakresie do 15 kGy, korzystnie w zakresie 5–10 kGy.