



(12)

CERERE DE BREVET DE INVENȚIE

(21) Nr. cerere: **a 2011 01198**

(22) Data de depozit: **22.11.2011**

(41) Data publicării cererii:
30.08.2013 BOPI nr. **8/2013**

(71) Solicitant:
• **CEPROHART S.A.**,
BD.ALEXANDRU IOAN CUZA NR.3,
BRĂILA, BR, RO

(72) Inventatori:
• **MANEA DANIELA**, STR. CALEA GALAȚI
NR.62, BL.7, SC.1, ET.2, AP.10, BRĂILA,
BR, RO;
• **TALAȘMAN CĂȚĂLINA MIHAELA**,
ALEEA LEBEDEI NR. 5, BL. F2, SC. 2,
ET. 1, AP. 26, BRĂILA, BR, RO;
• **NECHITA PETRONELA**, STR.HIPODROM
NR.29, BL.L2, SC.3, AP.50, BRĂILA, BR,
RO;
• **RADU ARGENTINA**, STR.RADU NEGRU

NR.8, BL.39, AP.79, BRĂILA, BR, RO;
• **BURLACU MARICICA**, STR. SOARELUI
NR.1, BL.A60, SC.2, ET.4, AP.38, BRĂILA,
BR, RO;
• **IONESCU MARIANA**, STR. JOHANES
KEPLER 4, BL. 1 AP. 20 SECT. 2,
BUCUREȘTI, B, RO;
• **MUSTĂȚEA GABRIEL SORIN**,
STR. DOROBANȚI NR. 21, SLĂNIC, PH,
RO;
• **GAVRILESCU DAN**, ȘOS.PĂCURARI
NR.36, BL.555, SC.D, AP.2, IAȘI, IS, RO

(74) Mandatar:
APOSTOL SALOMIA P.F.A.,
STR.REGIMENT 11 SIRET NR.15, BL.E4,
AP.54, GALAȚI, JUDEȚUL GALAȚI

(54) **HÂRTIE CU PROPRIETĂȚI DE BARIERĂ, DESTINATĂ
AMBALĂRII PRODUSELOR ALIMENTARE, ȘI PROCEDEU DE
OBTINERE A ACESTEIA**

(57) Rezumat:

Invenția se referă la un procedeu de obținere a unei hârtii destinate ambalării produselor alimentare, în care se introduc ioni de argint, din care rezultă hârtii cu proprietăți de barieră, care asigură protecție față de factorii externi.

Revendicări: 2

Cu începere de la data publicării cererii de brevet, cererea asigură, în mod provizoriu, solicitantului, protecția conferită potrivit dispozițiilor art.32 din Legea nr.64/1991, cu excepția cazurilor în care cererea de brevet de invenție a fost respinsă, retrasă sau considerată ca fiind retrasă. Întinderea protecției conferite de cererea de brevet de invenție este determinată de revendicările conținute în cererea publicată în conformitate cu art.23 alin.(1) - (3).



DESCRIERE

Prezenta invenție se referă la un sortiment nou de hârtie, care se fabrică după o tehnologie specială, care îi conferă un efect de barieră pronunțat, aptă pentru a fi utilizată ca ambalaj primar (în contact direct cu alimentul) pentru diferite produse alimentare. Hârtia asigură proprietăți de barieră față de apă și vapori de apă, aer, uleiuri și grăsimi, microorganisme, precum și încadrarea în limita de migrare globală a diferiților constituenți în aliment impusă de normativele în vigoare. Acest sortiment de hârtii asigură menținerea caracteristicilor alimentului până la expirarea termenului de garanție, în condiții de depozitare adecvate, și nu transferă compuși toxici în alimente în contact cu acestea.

Procedeul de obținere a produselor papetare cu proprietăți de barieră presupune două etape de realizare:

- A) obținerea hârtiei suport
- B) aplicarea tratamentului de suprafață în scopul conferirii/îmbunătățirii proprietăților de barieră.

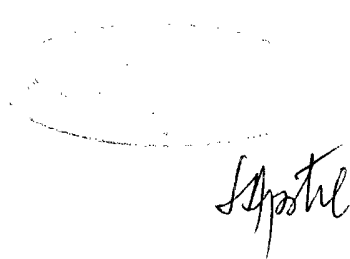
A. Obținerea hârtiei suport

Rețeta și fazele de fabricație ale hârtiei suport

Rețetă fibroasă este formată din două sortimente de celuloză sulfat înălbătită, la care s-a adăugat un material de șarjare și agenții de înclieiere – retenție, după cum urmează:

- celuloză sulfat înălbătită din rășinoase - 50%;
- gradul de măcinare a celulozei din rășinoase - 50°SR;
- celuloză sulfat înălbătită din foioase - 50%;
- gradul de măcinare a celulozei din foioase - 40°SR;
- proporția dintre pasta de celuloză proaspăt preparată și bracu returnat de la mașina de hârtie:
 - celuloze din circuitul hidrapulperului – 90%;
 - bracu returnat de la mașina de hârtie – 10% (cu aceeași compoziție fibroasă)
- material de umplere - carbonat de calciu: 20%;
- agent de înclieiere – produs pe bază de alchil-dimercetene: 1,2%;
- agent de retenție – soluție apoasă de poliamid-amină: 1,0%;

1



Sluy

11-1198

Celuloza din lemn de rășinoase sunt destrămate și hidratate, în șarje, într-un hidrapulper. Consistența la destrămare este în medie de 4,0% (intervalul de variație: 3,7 – 4,6%) și se corectează la terminarea procesului de încărcare a hidrapulperului cu celuloză, prin completarea cu apă până la semnul de nivel marcat. Timpul de destrămare este de 20 – 30 min pentru celuloza din foioase și de 30 – 40 de minute pentru celuloza din rășinoase. După terminarea procesului de destrămare, celulozele sunt depozitate în rezervoare separate unde hidratarea acestora, începută în hidrapulper, se continuă și pe durata de staționare în rezervoarele de stocare.

Celulozele folosite în rețeta de fabricației sunt măcinate separat într-o instalație continuă de măcinare, până la atingerea gradelor de măcinare prevăzute.

După efectuarea măcinării, pasta de celuloză este pregătită pentru diluție și adăugarea următorilor aditivi:

- materialul de umplere a hârtiei – pulbere de carbonat de calciu (diametrul mediu al particulelor - $d_{50} = 2,5 \mu m$, gradul de alb 95%);
- agentul pentru încheierea hârtiei în mediu neutru (emulsie de alchil dimercetene);
- agentul pentru retenție (soluție apoasă de poliamid-amină)

În continuare, se realizează amestecul dintre pasta de hârtie proaspăt preparată și bracul rezultat la mașina de hârtie (bracul umed și bracul uscat).

După reglarea consistenței, această pastă este pompată în rezervoarele mașinii de hârtie. Epurarea pastei de hârtie se realizează într-o instalație formată din:

- centriclinere – trei trepte de sortare;
- centriscreaner – o singură treaptă.

Acceptul din prima treaptă de sortare este trimis, prin sortizorul centriscreaner spre cutia de lansare a mașinii de hârtie.

Din cutia de lansare, pasta de hârtie, sub forma unui jet, ajunge pe sita de formare a mașinii de hârtie. Odată cu lansarea jetului de pastă pe toată lățimea sitei de formare (consistența de lansare = 0,3%), începe procesul de deshidratare a benzii de hârtie, proces favorizat de prezența, pe masa sitei, a următoarelor elemente de deshidratare: cutia de formare; valțuri registre; deflectoare- hidrofolii; cutii sugare; cutia sugară montată în interiorul valțului Gautsch.

După sita de formare, procesul de deshidratare se continuă în zona preselor umede, constituită din: presa I sugară cu două călcături; presa II tip Venta-Nip; presa III offset.

Uscăciunea benzii de hârtie, la ieșire din presa III offset, poate ajunge, de la caz la caz, până 38-40%.

2

H. Popel

D. Popel

Deshidratarea benzii de hârtie se finalizează în partea uscătoare a mașinii de hârtie formată din 14 cilindri uscători de hârtie, așezați pe două rânduri. Cilindrii uscători sunt organizați în grupe uscătoare, încălzirea acestora realizându-se cu abur saturat la presiunea de 2,4 bar.

După parcurgerea, în slalom, a cilindrilor uscători din primele două grupe uscătoare, banda de hârtie intră în presa de încheiere sau presa de tratare la suprafață.

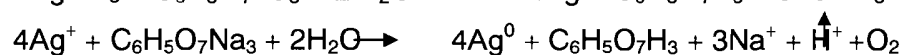
B. Aplicarea tratamentului de suprafață în scopul conferirii/îmbunătățirii proprietăților de barieră.

B.1. Obținerea soluției de tratare

Varianta 1: Soluție de amidon oxidat + argint coloidal

- a. Se prepară soluția de argint coloidal (0,5mg/ml), conform următoarelor etape:
 - se prepară o soluție de AgNO_3 cu concentrația de 10^{-3} M și se încălzește la fierbere
 - se prepară o soluție de citrat de sodiu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) cu concentrația de 1%
 - se introduce soluție de citrat de sodiu peste soluția de AgNO_3 , raport volumic $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 : \text{AgNO}_3 = 1:10$
 - se agită puternic și se încălzește soluția până este evidentă schimbarea de culoare, către galben pal
 - se oprește încălzirea și se răcește la temperatura camerei, agitând continuu.

Argentul coloidal se obține conform reacției:



- b. Se prepară soluția de amidon oxidat din porumb (concentrație 6%) prin fierberea amidonului oxidat pulbere cu apă, la 90 – 95°C, timp de 15 – 20 min
- c. Se dozează sub agitare volume corespunzătoare de soluție de argint coloidal (0,5mg/ml), în soluția de amidon astfel încât să se obțină concentrații în domeniul 0,03 - 0,06 mgAg/ml soluție amidon.

Varianta 2: Soluție de chitosan + argint coloidal

- a. Se prepară soluția de argint coloidal (0,5mg/ml), conform etapelor descrise la varianta 1.:

- b. Se prepară soluția de chitosan (concentrație 6g/l) conform următoarelor etape:
- se introduce chitosan pulbere în soluție de acid acetic 0,1M; concentrație chitosan 6g/l
 - se încălzește pe baie de apă, sub agitare, până la 70°C și se menține la această temperatură timp de 45 minute
 - se răcește la temperatura camerei
- c. se dozează sub agitare volume corespunzătoare de argint coloidal (0,5mg/ml), în soluția de chitosan pentru obținerea concentrației în domeniul 0,03 - 0,06 mgAg/ml soluție chitosan.

Varianta 3: Soluție de amidon + zeolit + argint

- a. se tratează zeolitul cu soluție de NaOH 10% (10 g zeolit/l), timp de 24 ore. Se lucrează la pH 9 pentru realizarea unui schimb complet al cationului H^+ al zeolitului cu cationul Na^+ .
- b. filtrarea suspensiei
- c. tratare zeolit cu soluție de $AgNO_3$ 0,01% (30g zeolit/l), timp de 24 – 36 ore, până când nu se mai constată reducerea concentrației în ioni de argint din soluție
- d. filtrarea suspensiei
- e. spălare cu apă distilată pentru îndepărtarea excesului de ioni de argint
- f. uscare material zeolit + argint, la 105°C, timp de 8 – 10 ore
- g. preparare soluție de amidon 6% prin fierberea amidonului oxidat pulbere cu apă, la 90 – 95°C, timp de 15 – 20 min
- h. introducere zeolit + argint în soluția de amidon, în doze de 4 - 6% (raportat la flota de amidon)

Varianta 4: Soluție de amidon + chitosan + zeolit + argint

- a. se prepară soluția de chitosan 0,2% (procente de masă) prin tratare cu acid acetic glacial, soluție 1% (procente de masă). pH soluție = 3,5. Se amestecă puternic, pe baie de apă (75°C), aproximativ 1 oră.
- b. se prepară soluția de $AgNO_3$ 0,03M.
- c. se amestecă soluția $AgNO_3$ 0,03M cu soluția chitosan, raport volumic 5:1; se amestecă constant timp de 4 ore. Se obține soluția de chitosan + $AgNO_3$
- d. se prepară o suspensie de zeolit în apă distilată (30g zeolit/l apă) și se amestecă puternic 1 oră.

4

Apstul

Oluy

- e. se amestecă soluția de chitosan + AgNO_3 cu suspensia de zeolit, raport volumic 6:100. Se obține soluția chitosan + AgNO_3 + zeolit.
- f. se adaugă alcool etilic ca agent reducător, raport molar $\text{AgNO}_3 : \text{C}_2\text{H}_5\text{OH} = 1:4$ și se agită timp de 1 oră.
- g. filtrare soluție
- i. spălare chitosan + zeolit + Ag cu apă distilată
- j. uscare la 105°C timp de 8 – 10 ore
- k. mojarare și sitare amestec chitosan + zeolit + Ag
- l. preparare soluție de amidon oxidat din porumb (concentrație 6%) prin fierberea amidonului oxidat pulbere cu apă, la $90 - 95^\circ\text{C}$, timp de 15 – 20 min
- m. introducere amestec chitosan + zeolit + Ag în soluția de amidon în doze de 4 - 6% (raportat la flota de amidon)

B.2. Realizarea tratamentului de suprafață

Soluțiile de tratare la suprafață a hârtiei obținute conform variantelor de mai sus este adusă în presa de încheiere sau presa de tratare la suprafață și depusă pe ambele fețe ale hârtiei. Masa stratului de acoperire se controlează prin reglarea gradului de încheiere al hârtiei suport (care influențează viteza de penetrație a soluției de acoperire) și prin reglarea presării valțurilor preseii (care limitează cantitatea de soluție de tratare preluată de hârtia suport). Masa stratului de acoperire se stabilește între $1 - 1,5 \text{ g/m}^2$, pentru soluțiile pe bază de amidon, respectiv $0,4 - 0,6 \text{ g/m}^2$ pentru soluțiile pe bază de chitosan.

După presa de încheiere, banda de hârtie intră în ultima grupă de uscare – grupa III formată din 6 cilindri uscători de hârtie. Temperatura la suprafața cilindrilor uscători se reglează în funcție de gramajul și viteza mașinii de hârtie, sub forma unei diagrame ($t = 70 \div 115^\circ\text{C}$).

Pentru compactizarea, calibrarea și creșterea netezimii, banda de hârtie este trecută, în continuare, printr-un calandru și în final, ajunge la înfășurătorul de hârtie.

Tamburii de hârtie de la înfășurător sunt transportați cu podul rulant pe un stativ de așteptare sau direct la bobinatorul de hârtie unde se execută operațiile de refile, de sortare primară, de secționare longitudinală a benzii de hârtie în lățimi mai mici și de înfășurare a benzii pe tuburi de carton (formarea sulurilor/bobinelor).

Verificarea proprietăților de barieră

Proprietățile de barieră ale hârtiei ce face obiectul prezentei invenții, pot fi stabilite prin efectuarea următoarelor analize:

- Determinarea absorbției apei Cobb₆₀
- Determinarea permeabilității la vapori de apă, la 23°C și 38°C
- Determinarea permeabilității la aer Gurley
- Determinarea valorii KIT
- Testarea activității antimicrobiene
- Determinarea conținutului de metale grele (Pb, Cd, Cr, Hg)

Caracteristicile de calitate ale hârtiilor (gramaj 55 g/m²) obținute conform tehnologiilor descrise mai sus sunt prezentate în tabelul următor:

Caracteristica	Varianta 1	Varianta 2	Varianta 3	Varianta 4
Lungime de rupere, m	6600 - 6900	6700 - 7000	6800 - 7200	7400 - 7700
Rezistența la plesnire, kPa	370 - 400	380 - 400	400 - 420	400 - 460
Absorbția apei Cobb ₆₀ , g/m ²	23 - 25	22 - 23	20 - 21	18 - 20
Permeabilitatea la aer Gurley, s	240 - 250	260 - 275	> 4000	> 4000
Permeabilitatea la vapori de apă, g/m ² ·zi·atm	42 - 45	38 - 42	34 - 40	30 - 35
KIT (rezistența la uleiuri și grăsimi)	4 - 5	6 - 7	6 - 7	9 - 10
Migrare globală de componente în ulei de măsline, mg/dm ²	2,5 - 3,1	1,6 - 2,0	1,0 - 1,4	0,8 - 1,1
Migrare globală de componente în izooctan, mg/dm ²	1,2 - 1,6	1,0 - 1,3	0,8 - 1,1	0,6 - 0,8
Conținut total de metale grele (Hg, Cr total, Cd, Pb), ppm	9 - 10	10 - 11	10 - 12	12 - 14
Activitatea antibacteriană față de tulpini gram pozitive și gram negative (Escherichia coli, Staphylo-coccus aureus)	da	da	da	da

6

Hartil

Gley

REVENDICĂRI

1. Hârtie folosită la fabricarea ambalajelor primare pentru alimente solide, cu proprietăți de barieră față de o serie de factori externi precum apa și vaporii de apă, uleiuri și grăsimi, microorganisme, caracterizată prin aceea că se obține prin tratarea la suprafață a unei hârtii suport realizată dintr-un amestec de celuloză sulfat înălbătită din rășinoase 50% și celuloză sulfat înălbătită din foioase 50%, măcinate până la grade de măcinare de 50°SR, respectiv 40°SR, la care se adaugă material de umplere CaCO_3 20%, agent de încheiere pe bază de alchil-dimercetene 1,2%, agent de retenție de tip poliamid-amină 1,0%, cu o **soluție de amidon oxidat + argint coloidal** obținută prin dozarea unei soluții de argint coloidal (0,5mg/ml) într-o soluție de amidon (6%), asigurându-se o concentrație de 0,03 - 0,06 mgAg/ml soluție amidon (gramajul stratului de acoperire se reglează în domeniul 1 – 1,5 g/m²), cu o **soluție de chitosan + argint coloidal** obținută prin dozarea unei soluții de argint coloidal (0,5mg/ml) într-o soluție de chitosan (6g/l), asigurându-se o concentrație de 0,03 - 0,06 mgAg/ml soluție chitosan (gramajul stratului de acoperire se reglează în domeniul 0,4 - 0,6 g/m²), cu o **soluție de amidon + zeolit + argint** obținută prin dozarea zeolitului dopat cu ioni de argint (4 - 6% raportat la flota de amidon) într-o soluție de amidon (6%) (gramajul stratului de acoperire se reglează în domeniul 1 – 1,5 g/m²), cu o **soluție de amidon + chitosan + zeolit + argint** obținută prin dozarea unui material conținând chitosan și zeolit dopați cu ioni de argint, în proporție de 4 - 6% (raportat la flota de amidon), într-o soluție de amidon (6%) (gramajul stratului de acoperire se reglează în domeniul 1 – 1,5 g/m²)

2. Procedeu de obținere a hârtiei cu proprietăți de barieră destinată ambalării produselor alimentare, conform revendicării 1, **caracterizat prin aceea că** include două etape distincte, respectiv **obținerea hârtiei suport și realizarea tratamentului de suprafață**, conform următoarelor faze:
 pentru hârtia suport:
 - celuloză sulfat înălbătită din rășinoase - 50%;
 - gradul de măcinare a celulozei din rășinoase - 50°SR;
 - celuloză sulfat înălbătită din foioase - 50%;
 - gradul de măcinare a celulozei din foioase - 40°SR;

7

Spstul

Elug

- proporția dintre pasta de celuloză proaspăt preparată și bracu returnat de la mașina de hârtie:
 - celuloze din circuitul hidrapulperului – 90%;
 - bracu returnat de la mașina de hârtie – 10% (cu aceeași compoziție fibroasă)
- material de umplere - carbonat de calciu: 20%;
- agent de încheiere – produs pe bază de alchil-dimercetene: 1,2%;
- agent de retenție – soluție apoasă de poliamid-amină: 1,0%;

pentru tratamentul de suprafață în scopul conferirii/îmbunătățirii proprietăților de barieră se folosesc următoarele variante:

Varianta 1: Soluție de amidon oxidat + argint coloidal

- Se prepară soluția de argint coloidal (0,5mg/ml), conform următoarelor etape:
 - se prepară o soluție de AgNO_3 cu concentrația de 10^{-3} M și se încălzește la fierbere
 - se prepară o soluție de citrat de sodiu ($\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3$) cu concentrația de 1%
 - se introduce soluție de citrat de sodiu peste soluția de AgNO_3 , raport volumic $\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7\text{Na}_3 : \text{AgNO}_3 = 1:10$
 - se agită puternic și se încălzește soluția până este evidentă schimbarea de culoare, către galben pal
 - se oprește încălzirea și se răcește la temperatura camerei, agitând continuu.

Argintul coloidal se obține conform reacției:



- Se prepară soluția de amidon oxidat din porumb (concentrație 6%) prin fierberea amidonului oxidat pulbere cu apă, la 90 – 95°C, timp de 15 – 20 min
- Se dozează sub agitare volume corespunzătoare de soluție de argint coloidal (0,5mg/ml), în soluția de amidon astfel încât să se obțină concentrații în domeniul 0,03 - 0,06 mgAg/ml soluție amidon.

Varianta 2: Soluție de chitosan + argint coloidal

- Se prepară soluția de argint coloidal (0,5mg/ml), conform etapelor descrise la varianta 1.:
- Se prepară soluția de chitosan (concentrație 6g/l) conform următoarelor etape:
 - se introduce chitosan pulbere în soluție de acid acetic 0,1M; concentrație chitosan 6g/l

8

Apotul Shy

- se încălzește pe baie de apă, sub agitare, până la 70°C și se menține la această temperatură timp de 45 minute
- se răcește la temperatura camerei
- c. se dozează sub agitare volume corespunzătoare de argint coloidal (0,5mg/ml), în soluția de chitosan pentru obținerea concentrației în domeniul 0,03 - 0,06 mgAg/ml soluție chitosan.

Varianta 3: Soluție de amidon + zeolit + argint

- a. se tratează zeolitul cu soluție de NaOH 10% (10 g zeolit/l), timp de 24 ore. Se lucrează la pH 9 pentru realizarea unui schimb complet al cationului H^+ al zeolitului cu cationul Na^+ .
- b. filtrarea suspensiei
- c. tratare zeolit cu soluție de $AgNO_3$ 0,01% (30g zeolit/l), timp de 24 – 36 ore, până când nu se mai constată reducerea concentrației în ioni de argint din soluție
- d. filtrarea suspensiei
- e. spălare cu apă distilată pentru îndepărtarea excesului de ioni de argint
- f. uscare material zeolit + argint, la 105°C, timp de 8 – 10 ore
- g. preparare soluție de amidon 6% prin fierberea amidonului oxidat pulbere cu apă, la 90 – 95°C, timp de 15 – 20 min
- h. introducere zeolit + argint în soluția de amidon, în doze de 4 - 6% (raportat la flota de amidon)

Varianta 4: Soluție de amidon + chitosan + zeolit + argint

- a. se prepară soluția de chitosan 0,2% (procente de masă) prin tratare cu acid acetic glacial, soluție 1% (procente de masă). pH soluție = 3,5. Se amestecă puternic, pe baie de apă (75°C), aproximativ 1 oră.
- b. se prepară soluția de $AgNO_3$ 0,03M.
- c. se amestecă soluția $AgNO_3$ 0,03M cu soluția chitosan, raport volumic 5:1; se amestecă constant timp de 4 ore. Se obține soluția de chitosan + $AgNO_3$
- d. se prepară o suspensie de zeolit în apă distilată (30g zeolit/l apă) și se amestecă puternic 1 oră.
- e. se amestecă soluția de chitosan + $AgNO_3$ cu suspensia de zeolit, raport volumic 6:100. Se obține soluția chitosan + $AgNO_3$ + zeolit.
- f. se adaugă alcool etilic ca agent reducător, raport molar $AgNO_3 : C_2H_5OH = 1:4$ și se agită timp de 1 oră.
- g. filtrare soluție

- h. spălare chitosan + zeolit + Ag cu apă distilată
- i. uscare la 105°C timp de 8 – 10 ore
- j. mojarare și sitare amestec chitosan + zeolit + Ag
- k. preapare soluție de amidon oxidat din porumb (concentrație 6%) prin fierberea amidonului oxidat pulbere cu apă, la 90 – 95°C, timp de 15 – 20 min
- l. introducere amestec chitosan + zeolit + Ag în soluția de amidon în doze de 4 - 6% (raportat la flota de amidon)

Soluțiile de tratare la suprafață a hârtiei obținute conform variantelor de mai sus este adusă în presa de înclieiere sau presa de tratare la suprafață și depusă pe ambele fețe ale hârtiei. Masa stratului de acoperire se controlează prin reglarea gradului de înclieiere al hârtiei suport (care influențează viteza de penetrație a soluției de acoperire) și prin reglarea presării valțurilor presei (care limitează cantitatea de soluție de tratare preluată de hârtia suport). Masa stratului de acoperire se stabilește între 1 – 1,5 g/m², pentru soluțiile pe bază de amidon, respectiv 0,4 - 0,6 g/m² pentru soluțiile pe bază de chitosan.

10

Ștefan

Olga